



Fraunhofer Institut
Umwelt-, Sicherheits-,
Energietechnik UMSICHT

UNIVERSITÄT
D U I S B U R G
E S S E N

Abbau von Pharmazeutika in Krankenhausabwasser - Teilströmen mittels AOP

Dipl.-Chem. Jochen Türk

Bereich Umweltmedizin - Analytik

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)

Übersicht

- **Kurzvorstellung**
- **Krankenhausabwasser = Eintragsquelle**
 - insbesondere hochwirksame Wirkstoffe oder persistente Stoffe
 - Teilströme sind besonders hoch belastet
- Verfahrensentwicklung für eine **effektive** und **kostengünstige** Behandlung hochbelasteter Klinikabwasser-Teilströme
- Abbau von Zytostatika, Antibiotika und **Iopromid**
- **Testversuch mit Berliner Urin-Probe vom 15.09.05**
(Mischprobe: Charité und Caritas Klinik)

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.

Mitgliederversammlung

Verwaltungsrat
Prof. Dr. A. Kecskeméthy



Institut an der Universität
Duisburg-Essen, Standort Duisburg



Vorstand

Prof. Schmidt	Wissenschaftlicher Leiter
Dipl.Vw. Schöppe	Kaufm. Geschäftsführer
Dr. Haep	Wiss.-Techn. Geschf.
Dr. Erich	Stellv. Geschf.
Dipl.-Ing. Schiemann	Stellv. Geschf.

Wissenschaftliche Einheiten

- Verfahrenstechnik
- Thermodynamik, Energietechnik
- Abfallwirtschaft
- Umweltmedizin - Analytik

Dienstleistung

- Messstelle nach §§ 26, 28 BImSchG

Allgemeine Einheiten

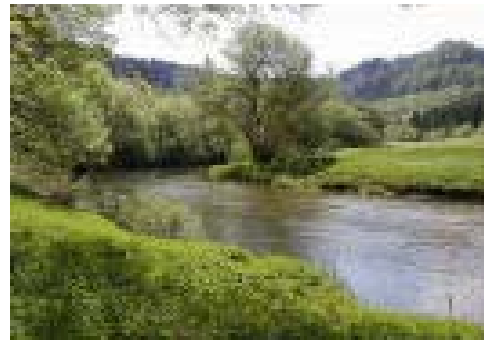
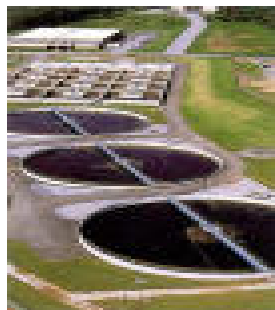
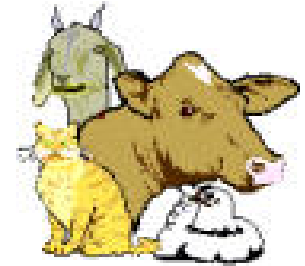
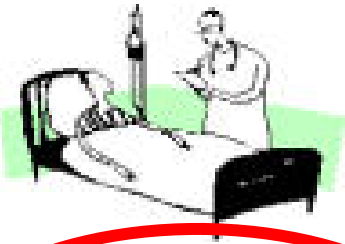
- Verwaltung
- Haustechnik

Mitarbeiter	ca. 80
Akademiker	ca. 56
Büro-/Labor Hallen	2400 m ² 4000 m ²
Umsatz 2005	~ 7 Mio €

Bereich Umweltmedizin - Analytik

- Arbeitsschutzrelevante Pharmaka
- Xenobiotika in der Umwelt
- Innenraumhygiene
- Methodenentwicklung und Forschungsanalytik
- Chromatographische Verfahren
- Massenspektrometrie
- Fortbildungsveranstaltungen und Workshops
- Dienstleistungen

Eintragungspfade von Arzneimitteln



Behandlung von Klinikabwässern

2002–2004: Verfahrensentwicklung im Labor → Effektivität

2005–2007: Up-Scaling auf Pilotanlage → Wirtschaftlichkeit

→ Praxistest

Partner:

Institut für Energie-
und Umwelttechnik



Fraunhofer



Institut
Umwelt-, Sicherheits-,
Energietechnik UMSICHT

Finanzierung: Arbeitsgemeinschaft Industrieller
Forschungsvereinigungen (AiF)



Substanzen und Randbedingungen

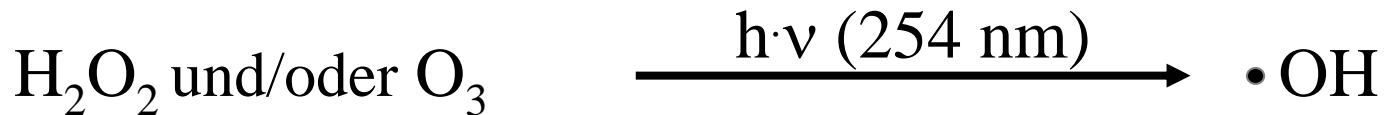
- **Zytostatika** toxisch, mutagen, cancerogen, persistent
- **Antibiotika** Resistenzproblematik, teilw. mutagen, persistent

- **Sexualhormone** endokrine Wirkungen, persistent
- **Röntgenkontrastmittel** persistent, akkumulierbar

- **Toiletten:** 1-10
- **Volumina:** 10-50 L/h; 100-500 L/d
- **Konzentration:** 0,1 (Zytostatika) – 1 mg/L (Antibiotika)
- **DOC:** 100 – 800 mg/L
- **CSB:** 300 – 1.000 mg/L

Erweitertes Oxidationsverfahren (AOP)

Oxidationsmittel + UV-Licht → Hydroxyl-Radikale



...

→ Primärabbau mit Reduktion der (Öko-)Toxizität

→ Verbesserte biologische Abbaubarkeit

(→ Ultimativer Abbau = Mineralisation zu CO_2 , H_2O etc.)

UV-Bestrahlungsapparaturen



Laboranlage



Halbtechnischer Strahler

Optimierte Parameter

- *Separation:* Sedimentation > Filtration
- *UV-Quellen:* Hg-Niederdruck und Hg-Mitteldruckstrahler
- *Oxidationsmittel:* $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_3 > \text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$
- *Konzentrationen:*
0.1 - 7.5 g/L H_2O_2
25 - 80 mg $\text{O}_3 \text{ min}^{-1} \text{ L}^{-1}$
- *Temperatur:* 20 - 40°C
- *Behandlungsdauer:* 30 - 120 min

Kontrolle des Verfahrens

1. *Substanzspezifische Analytik* (LC-MS/MS und LC-MSⁿ)

→ Primärabbau, Detektion von Abbauprodukten

2. *Summenparameter:* TOC, DOC, BSB_{5 (28)}/CSB

3. *Ökotoxizität:* Leuchtbakterientest

4. *Genotoxizität:* umu-Test

5. *Mikrobiologische Belastung:* Bestimmung der KBE

6. (*Biologische Abbaubarkeit:* Modellkläranlage)

LC-MS/MS-Analysenbedingungen

Direkte Injektion von Toilettenabwässern nach Filtration durch 0,45 µm CA - Spritzenfilter

(SPE: Strata X, ENV+ bzw. Speedisk C18 PolarPlus)

HPLC: 125x2 mm Nucleodur 100-5 C18 EC – Säule

H₂O-ACN-Gradient mit 0,1 % HCOOH

Fluss: 300 µL

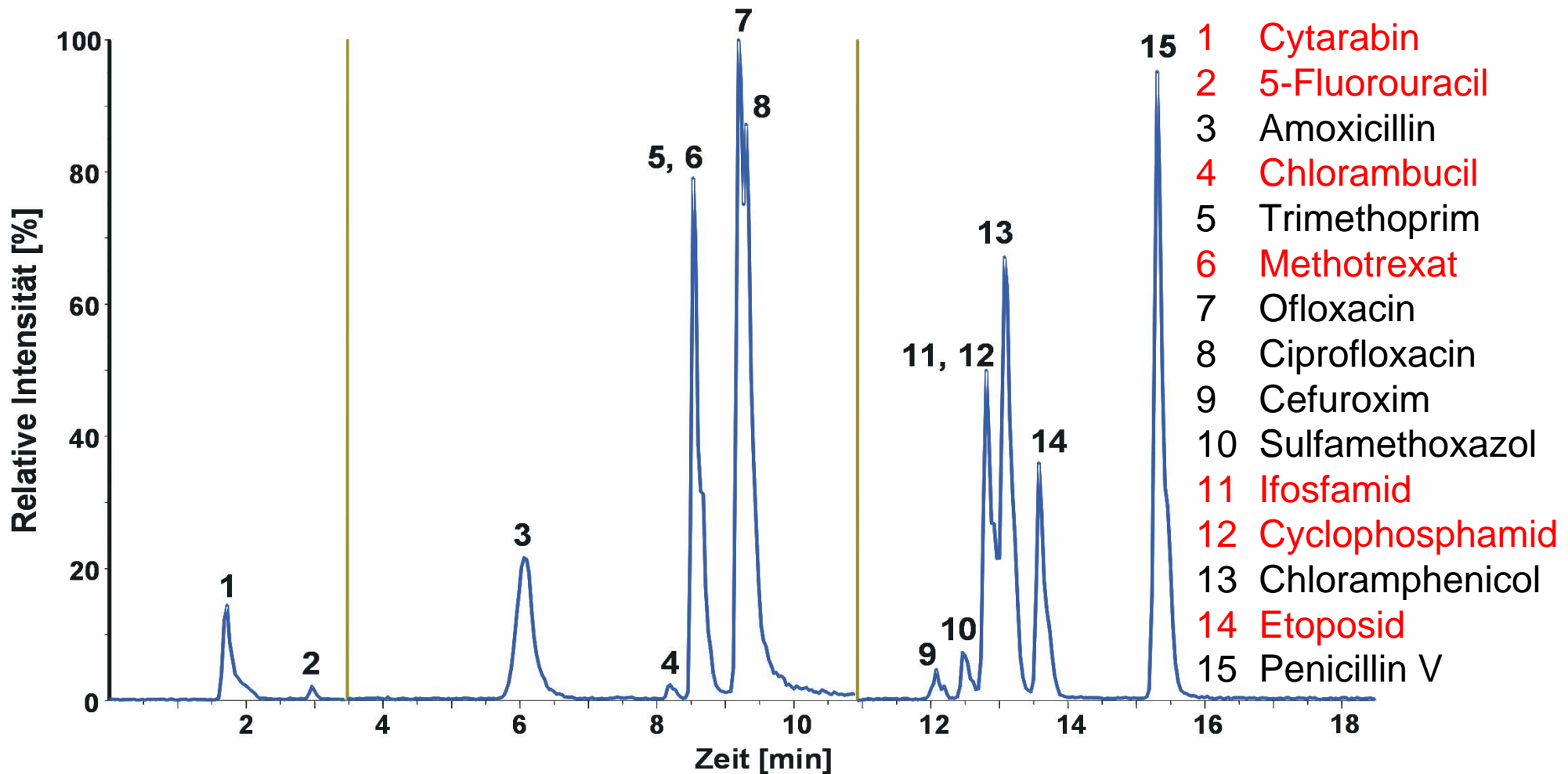
Injektion: 20 µL

Ionisierung: TurboIonSpray™ (ESI), T = 450°C
mit Polaritätswechsel in einem Lauf

MS/MS: MRM in 3 Zeitfenstern

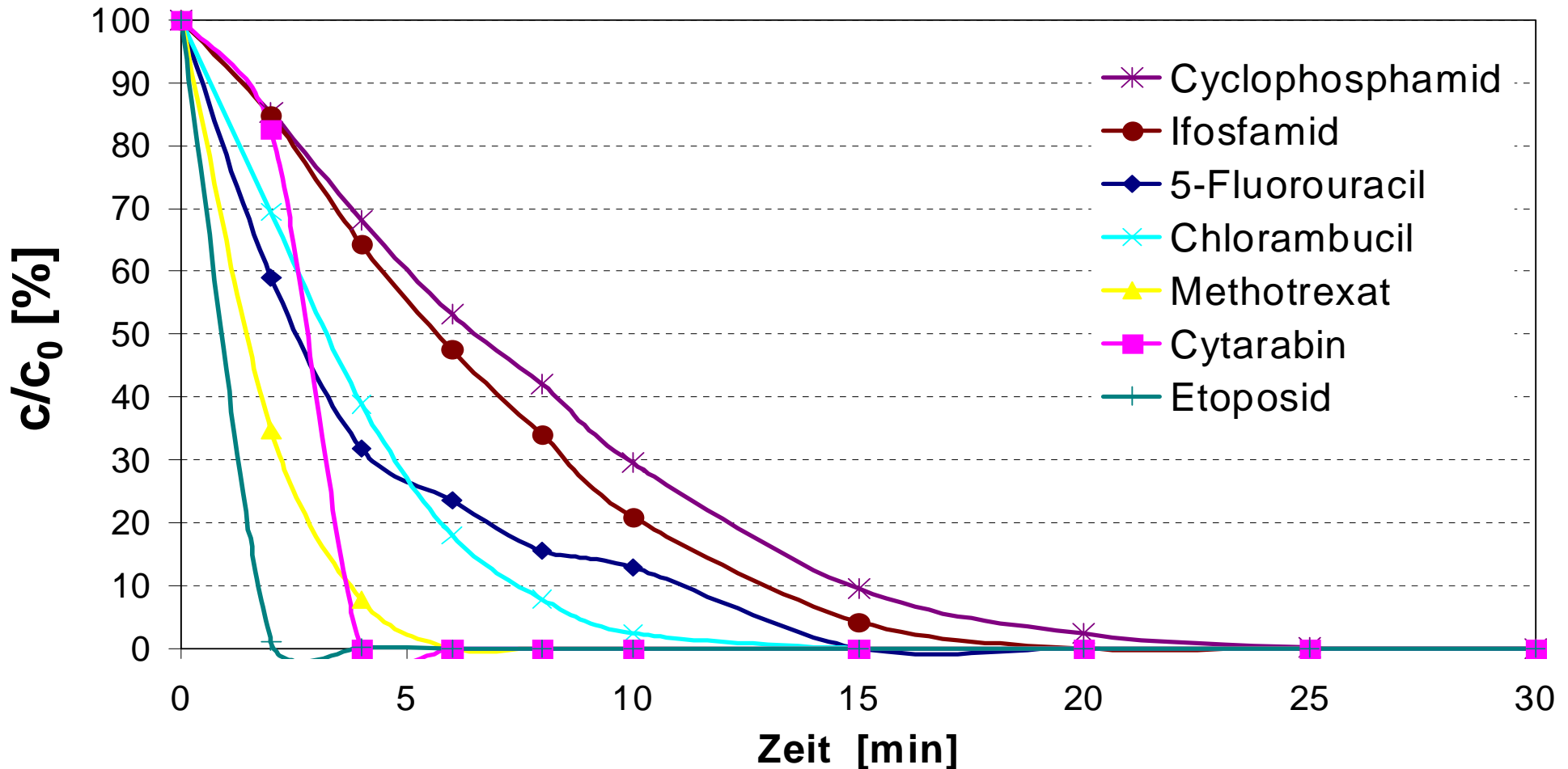
LC-MS/MS – Multimethode

zur Bestimmung von **Zytostatika** und Antibiotika



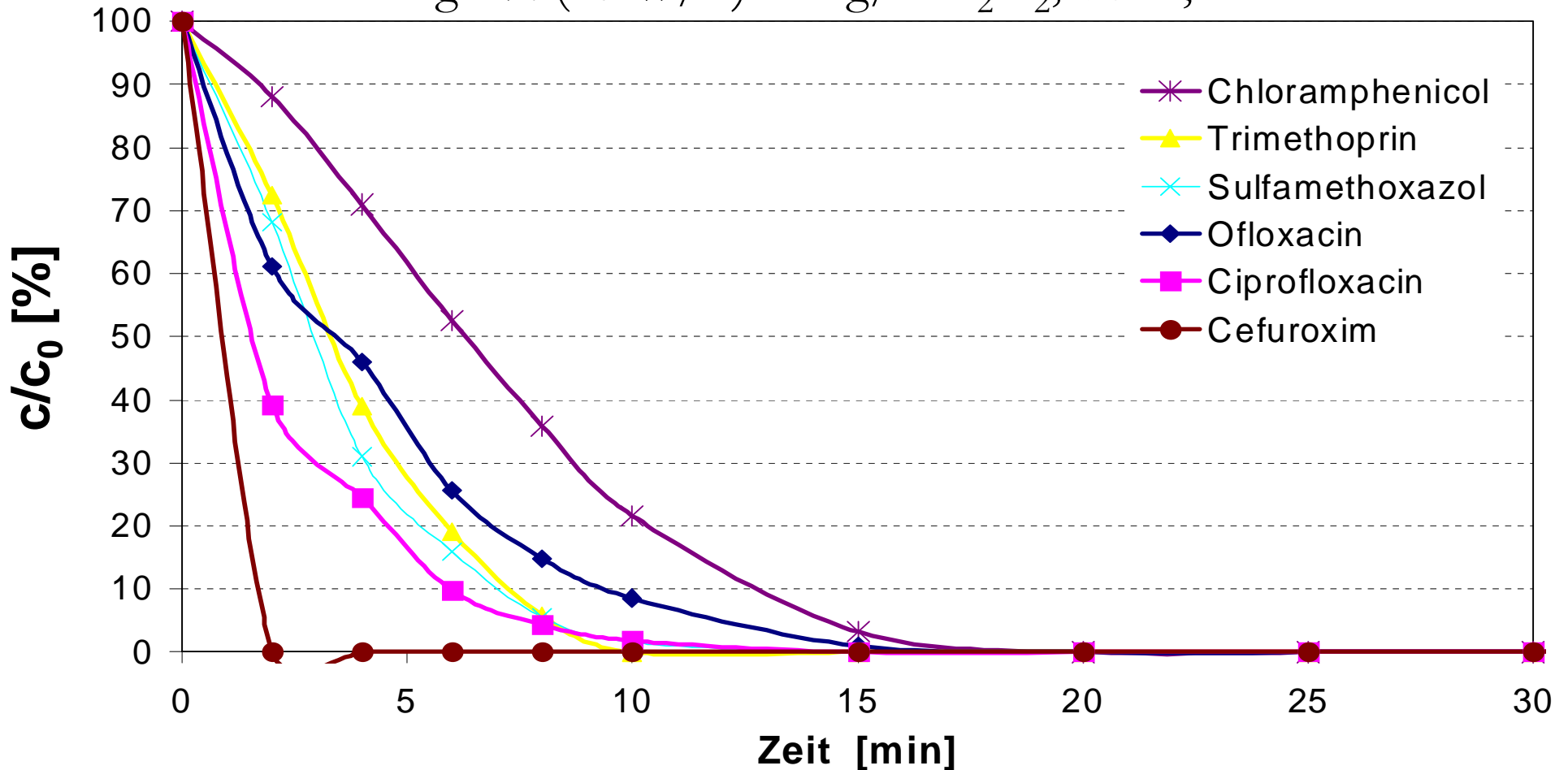
Ergebnisse: Abbau von Zytostatika

Dotiertes Toilettenabwasser ($100 \mu\text{g/L}$); 24 h Sedimentation;
Hg-Nd (15 W/L) + $1 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$; 30°C ,



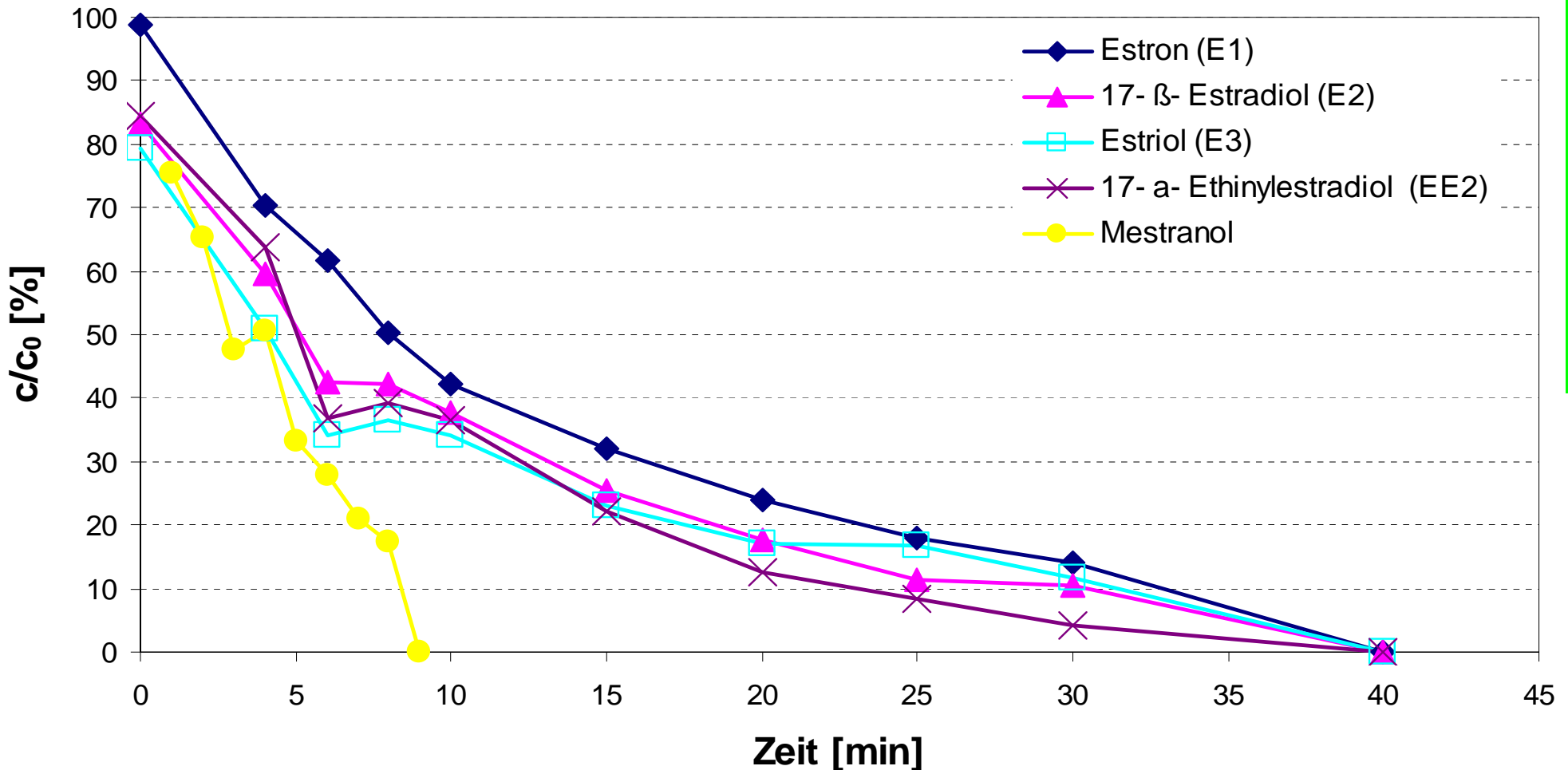
Ergebnisse: Abbau von Antibiotika

Dotiertes Toilettenabwasser ($1000 \mu\text{g/L}$); 24 h Sedimentation;
Hg-Nd (15 W/L) + $1 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$; 30°C ,



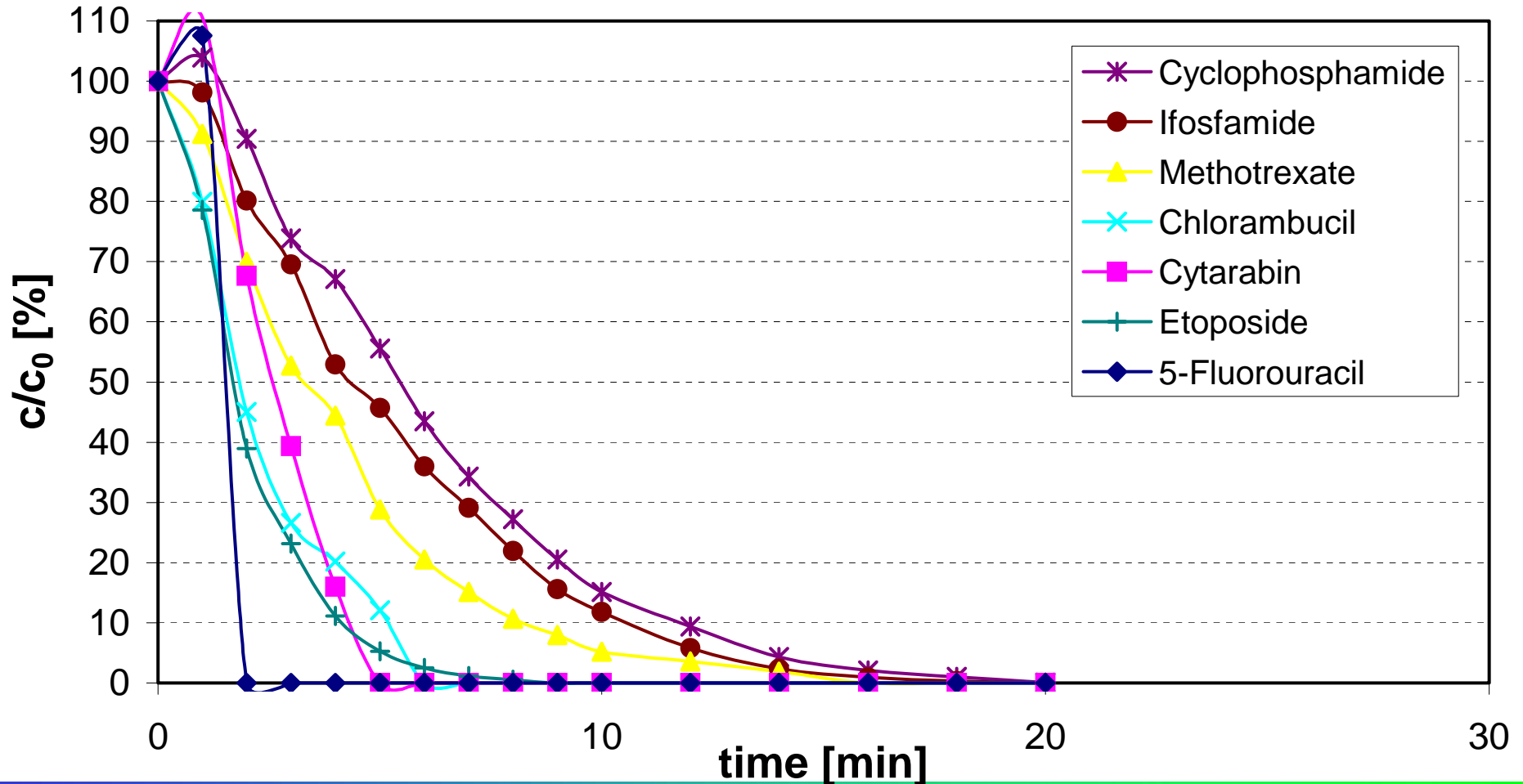
Ergebnisse: Abbau von Steroiden

Dotiertes Toilettenabwasser (400 $\mu\text{g/L}$); 24 h Sedimentation;
Hg-Nd (15 W/L) + 1 g/L H_2O_2 ; 30°C,



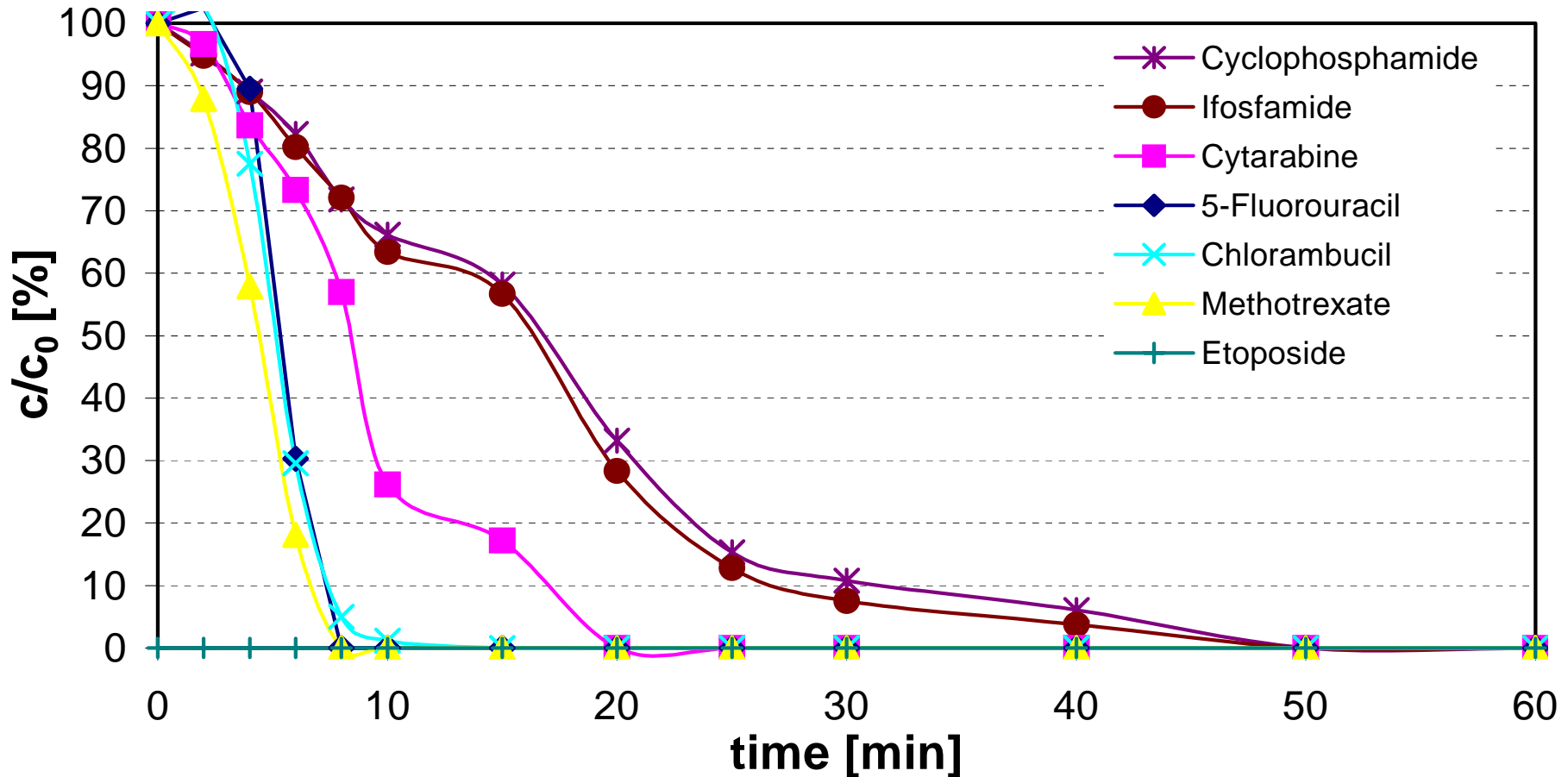
Hg-Mitteldruck-Strahler

Dotiertes Toilettenabwasser ($100 \mu\text{g/L}$); 24 h Sedimentation;
Hg-Md (800 W), $V = 6 \text{ L}$; $90 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$; $22\text{-}38 \text{ }^\circ\text{C}$,



Ozonisierung

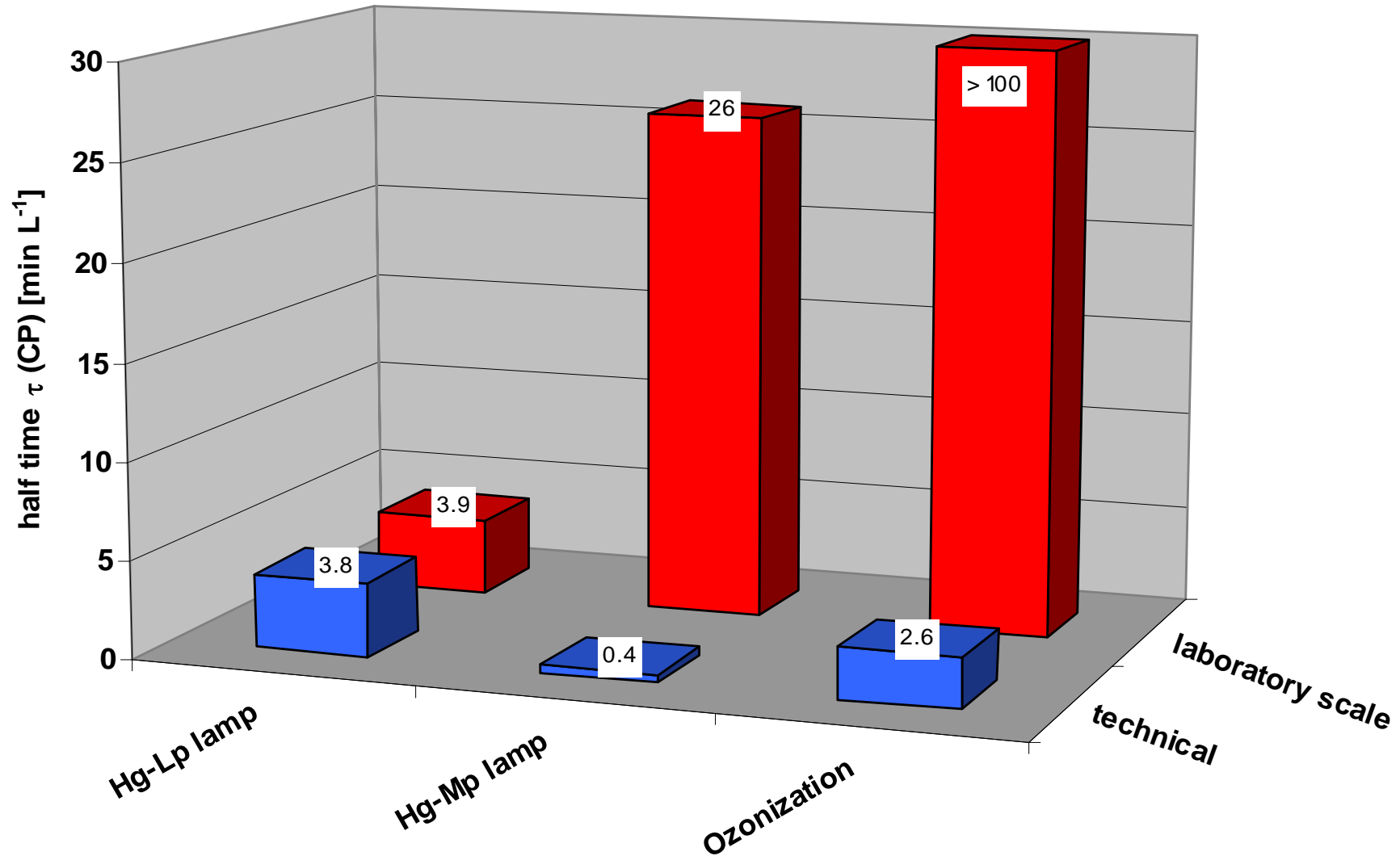
Dotiertes Toilettenabwasser (100 µg/L); 24 h Sedimentation;
O₃ Blasensäule (WEDECO); c_{O₃} = 25 mg/min L⁻¹; V = 4 L; 20°C,



Ergebnisse: Summenparameter

	<i>unbehandelt</i>	<i>behandelt</i>	<i>Reduktion</i>
<i>pH</i>	7,5 - 8,5	6,8 - 8,2	-
<i>TOC [mg/L]</i>	200 - 800	200 - 700	10 - 30 %
<i>CSB [mg O₂/L]</i>	200 - 600	80 - 200	30 - 60 %
<i>BSB-Werte</i>	nicht einheitlich → Restperoxidstörungen		
<i>Leuchtbakt.[GL]</i>	32 - 200	2 - 12	50 - 90 %
<i>umu-Test [G_{EU}]</i>	384 - 1536	1,5 - 12	90 - 99 %
<i>Gesamtkeimzahl</i>	nach AOP keine KBE nachweisbar!		

Effektivität verschiedener Behandlungsverfahren am Beispiel von Cyclophosphamid (CP)



Zusammenfassung I

- **Verschiedene AOP-Varianten sind effektiv anwendbar**
 - Adsorption an Feststoffen vernachlässigbar
 - abgesetzte Phase kann in Kanalisation gespült werden
- **Leitsubstanz(en):**
Cyclophosphamid, Chloramphenicol, (Sulfamethoxazol, EE2)
- **Effektive Behandlung hochbelasteter Teilströme ist möglich**
- **Anwendung in anderen Abwässern**
 - dezentrale Abwasserbehandlung: z.B. industrielle, häusliche und landwirtschaftliche Abwässer
 - Kläranlagenabläufen, etc.

Versuche mit der neuer Anlage



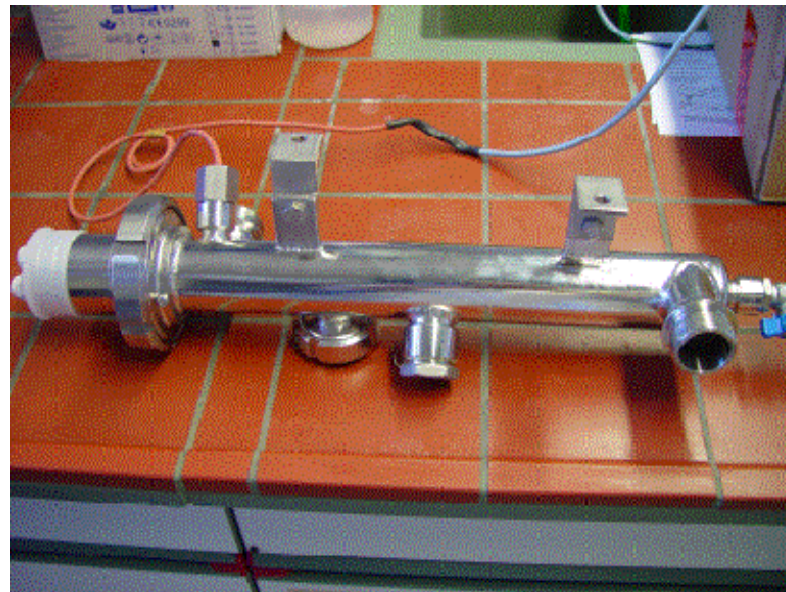
→ Gleiche Abbauleistung wie bei der halbtechnischen Anlage ($V = 5-10$ L)

Halbtechnische Versuchsanlage der Fa. IBL

Hg-Mitteldruckstrahler

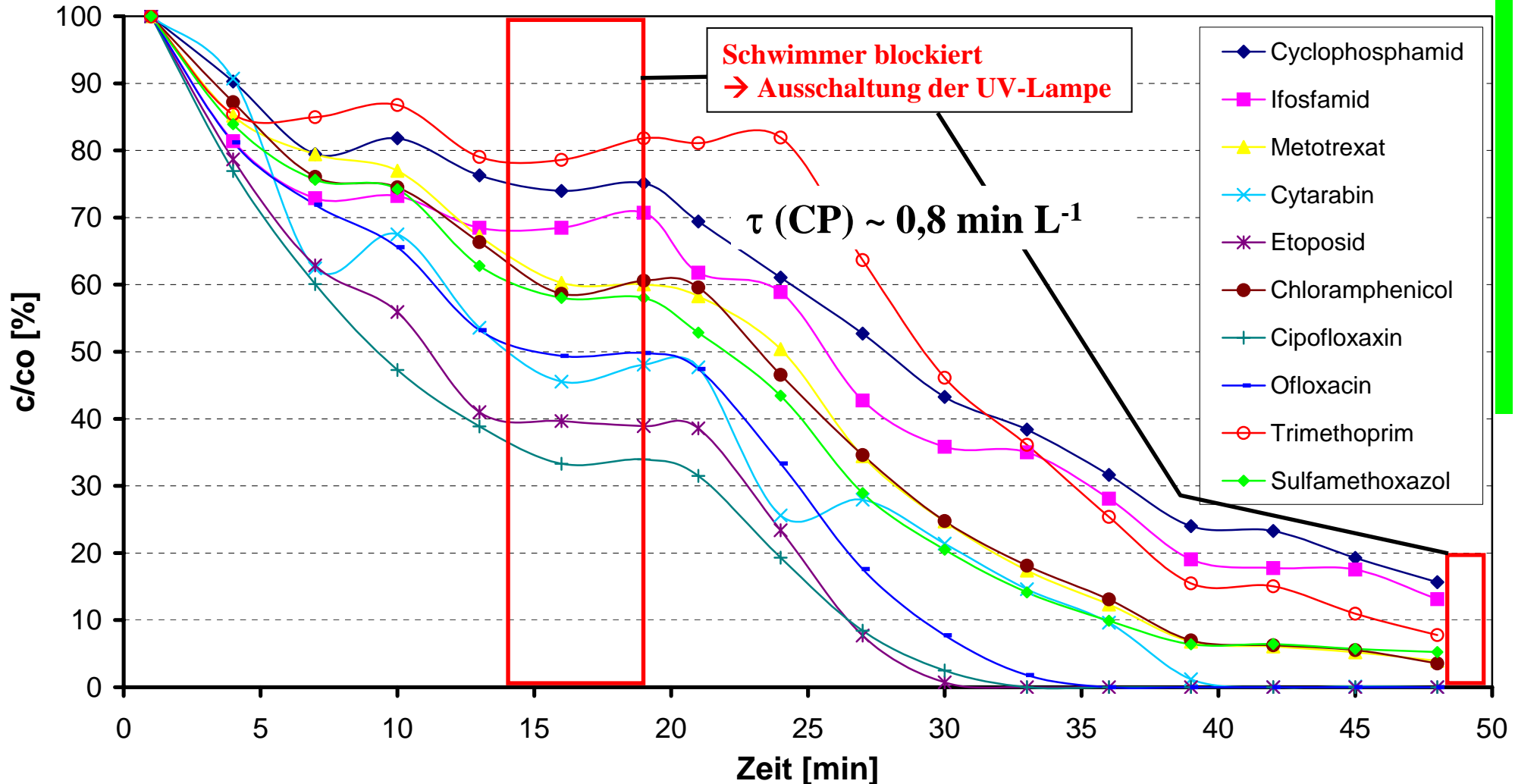
$V_{\max.}$: ca. 50 L

Neuer 2,5 kW Hg-Mitteldruckstrahler mit längerer Betriebsdauer (ca. 8.000 h)



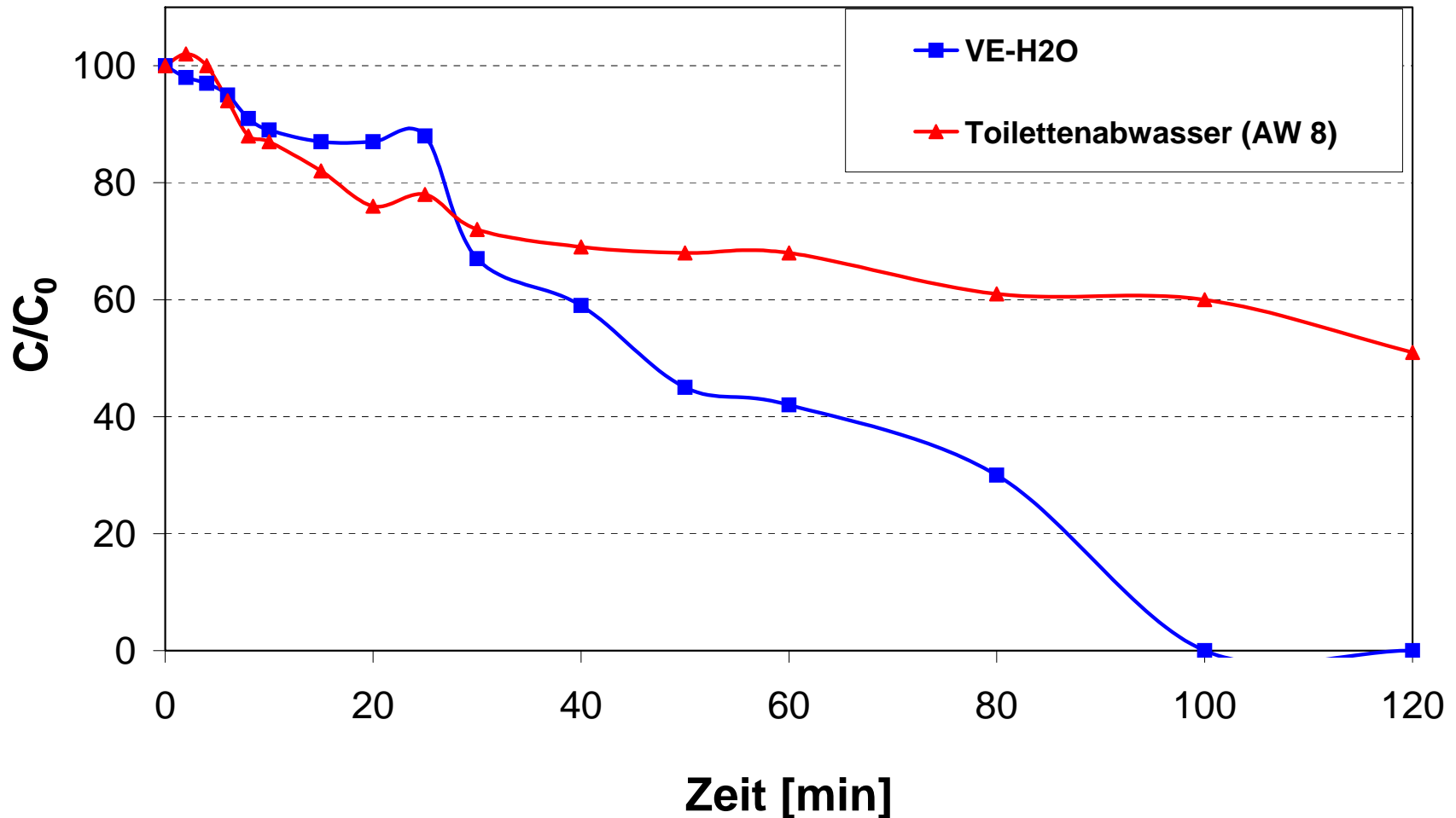
Ergebnisse: neue Versuchsanlage

Dotiertes Toilettenwasser ($100 \mu\text{g/L}$), $V = 20 \text{ L}$, $1 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$, 30°C



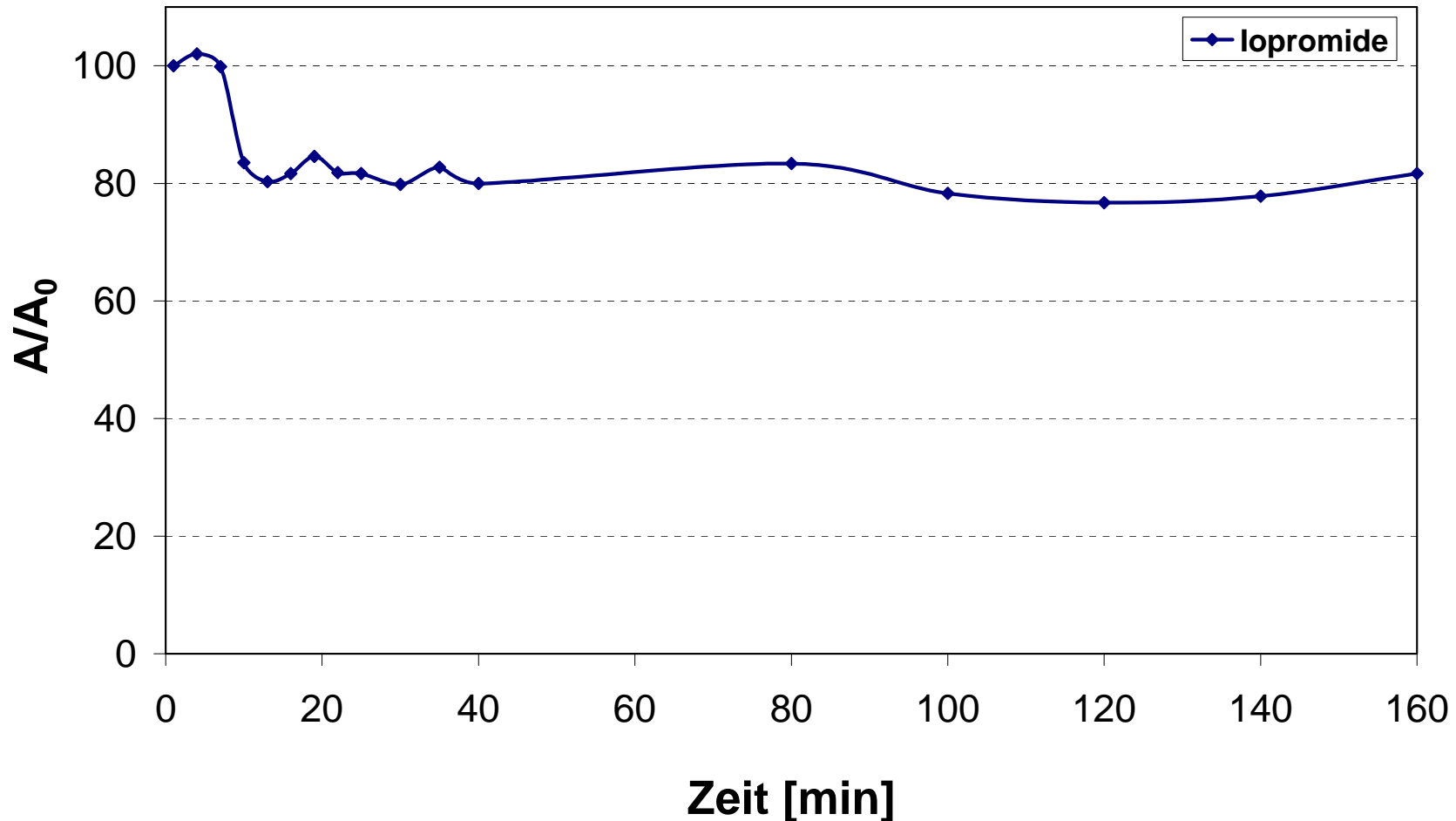
Ergebnisse: Abbau von Iopromid

Laboranlage: Hg-Nd (15 W/L), $c_0 = 1000 \mu\text{g/L}$, $V = 1 \text{ L} + 1 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$,
30°C; ESI⁺ - LC-MS-Scan ($m/z = 792$)



Testversuch mit Berliner Urin-Probe

IBL- Versuchsanlage: Hg-Md (2500 W), V = 16 L, 2 g/L H₂O₂; 30°C;
ESI⁺ - LC-MS-Scan ($m/z = 792$)



Analysenergebnisse

	DOC [mg/L]	AOX [$\mu\text{g/L}$]
Caritas (15.09.05)	19.000	5.600
Charité (15.09.05)	15.000	4.700
IUTA-Mischprobe	16.000	5.100

	vor AOP	nach AOP	Reduktion
DOC [mg/L]	16.000	15.000	6%
AOX [$\mu\text{g/L}$]	5.100	4.400	14%
CSB [mg/L]	37.000	9.400	75%
BSB ₅ [mg/L]	3.500	4.600	-31%
BSB ₅ /CSB	9%	49%	
Iopromid	n.b.	n.b.	ca. 20 %

Zusammenfassung II

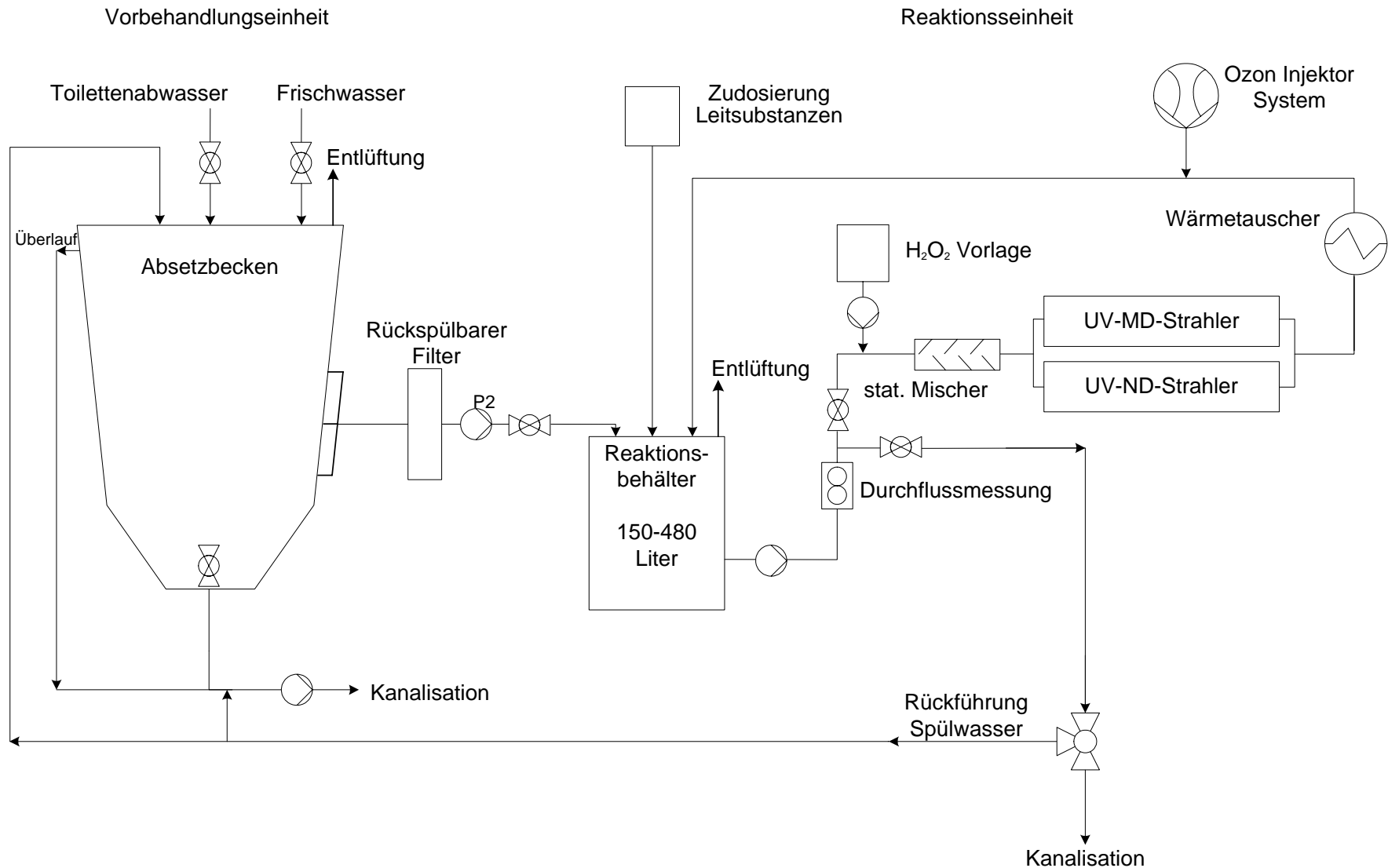
- Erfolgreicher Scale-up vom Labormaßstab zur Versuchsanlage ($\tau_{(CP)}$: **0,8 min L⁻¹** anstatt 0,4 min L⁻¹ ohne Optimierung etc.)
- **RKM-Behandlung**: (langsamer) Primärabbau in der Laboranlage
 - Freisetzung von I₂ und Bildung (stabiler?!) jodhaltiger Zwischenprodukte
 - Entwicklung neuer LC-MSⁿ-Analysenverfahren
- **Berliner Urin-Probe**
 - kaum Abbau mittels AOP (14 % AOX, ca. 20 % Iopromid)
 - Verfahrensoptimierung und Verdünnung
 - **Höherer Aufwand notwendig**

Ausblick

- Evaluierung und Optimierung der Verfahrensvarianten in Hinblick auf Effektivität und **Wirtschaftlichkeit**
- Anlagenauslegung: ca. 1 m³/d
- Investitionskosten der Pilotanlage: ca. 50.000,- €
- Kosten der dezentralen Teilstrombehandlung:
 - Investitionskosten der Pilotanlage: ca. 50.000,- €
 - Abwasserbehandlungskosten (Hg-Nd + H₂O₂):
z.Zt. ca. 3600,- €/a für 365 m³/a
→ ca. 10,- €/m³
 - **Ziel: < 1 €/m³**

→ Röntgenkontrastmittel (RKM): ?

Schema der Pilotanlage



Pilotanlage im IUTA



Danksagung

- *J. Plöger, H. Gräwe, D. Zhu, K. Koivisto, O. Hesse, M. Reinders, T.K. Kiffmeyer, K.G. Schmidt; IUTA*
- *B. Becker, S. Kabasci; Fraunhofer UMSICHT*
- *H.-M. Kuß; Universität Duisburg-Essen*
- *F. Pfeifer, DMT; K. Karczewski, IBL; A. Ried, WEDECO*
- *R.-J. Schwarz; KOMPETENZZENTRUM Wasser Berlin*
- **Schering AG**
- **Ministerien für Innovation, Wissenschaft, Forschung und Technologie (MIWFT) sowie Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (MUNLV) des Landes NRW**
- **Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF)**

