



*Institut für Energie-
und Umwelttechnik e.V.*



Fraunhofer
Institut
Umwelt-, Sicherheits-,
Energietechnik UMSICHT

UNIVERSITÄT
D U I S B U R G
E S S E N

Oxidative Behandlung von hoch belasteten Teilströmen aus Krankenhäusern und der pharmazeutischen Industrie zum Abbau von Röntgenkontrastmitteln, Antibiotika und Zytostatika

DECHEMA/DWA-Industrietage Wassertechnik

Frankfurt, 13.11.2007

***Dr. Jochen Türk, Dr. Thekla Kiffmeyer,
Dipl.-Ing. B. Becker, Dr.-Ing. S. Kabasci,
Prof. Dr. H.-M. Kuß***



Ideen eine Zukunft geben

1. IUTA e.V.
2. Einleitung
3. Entwicklung eines oxidativen Verfahrens zur Behandlung von Krankenhausabwässern: von der 1 L Labor- zur 500 L Pilotanlage
 - Verfahrensgrundlage
 - Substanzabbau
 - Reduktion der ökotoxikologischen Eigenschaften
 - Kosten
4. Abbau von Zytostatika aus Abwässern der pharmazeutischen Industrie
5. Zusammenfassung
6. Danksagung



**Institut für Energie- und
Umweltechnik e.V.
Bliersheimer Str. 60
47229 Duisburg
Internet: www.iuta.de**

Geschichte

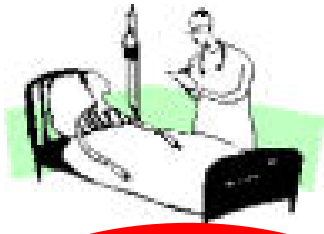
- 1989 gegründet als Institut für Umwelttechnologie und Umweltanalytik e.V.
- 1991 An-Institut der Universität Duisburg-Essen
- 1998 umbenannt in Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.

Zahlen & Fakten (2006):

Mitarbeiter(innen)	146
Büro-/Laborfläche	2.400 m ²
Technikumsfläche	4.000 m ²
Umsatz	ca. 6 Mio €

- **Arzneimittel in der aquatischen Umwelt**
 - persistent,
 - toxisch, mutagen und/oder endokrine Effekte,
 - Bildung von Antibiotikaresistenzen
- **Krankenhausabwasser = wichtige Eintragsquelle**
 - Insbesondere hochwirksame Wirkstoffe
 - Hohe Konzentrationen in Teilströmen wie z. B. Toilettenabwässern
- **Industrieabwässer: spezielle Zusammensetzung**
 - Hoher CSB, Schwebstoffe, höchste Wirkstoffkonzentrationen
- **Entwicklung von AOP-Verfahren zur Reduktion von Arzneimittelwirkstoffen**

Eintragsquellen von Arzneimitteln ins Abwasser



Vorkommen von Zytostatika

- Produktionsabwässer: bis 500.000 µg/L
- Toilettenabwässer: 50 – 5.000 µg/L
- Klinikabwasser: 1 – 50 µg/L

Einzelwerte:

- Kläranlagenzulauf: max. 100 ng/L
- Kläranlagenablauf: max. 80 ng/L
- Oberflächenwasser: max. 180 ng/L

IGF – FV zur Behandlung von Klinikabwässern

- 2002–2004: Verfahrensentwicklung im Labor → Effektivität
- 2005–2007: Up-Scaling auf Pilotanlage → Wirtschaftlichkeit
→ Dauerfunktionstest

Partner: Institut für Energie und Umwelttechnik e.V. (IUTA)
Fraunhofer UMSICHT

Förderung durch die Arbeitsgemeinschaft Industrieller
Forschungsvereinigungen (AiF) mit Mitteln des
Bundeswirtschaftsministeriums (BMWi)



Substanzen und Randbedingungen

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

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

Oxidationsmittel + UV-Licht → Hydroxyl-Radikale



...

→ Primärabbau mit Reduktion der (Öko-)Toxizität

→ Verbesserte biologische Abbaubarkeit

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



Laboranlage



Halbtechnischer Strahler

- **Separation:** Sedimentation > Filtration
- **UV-Quellen:** Hg-Niederdruck (Hg-Nd) oder Hg-Mitteldruckstrahler (Hg-Md)
- **Oxidationsmittel:** $\text{H}_2\text{O}_2 \approx \text{O}_3 > \text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$
- **Konzentrationen:** 0.1 - 7.5 g/L H_2O_2
5 - 80 mg $\text{O}_3 \text{ min}^{-1} \text{ L}^{-1}$
- **Temperatur:** 15 - 40°C
- **Behandlungsdauer:** 5 - 120 min L^{-1}

Kontrolle des Verfahrens

1. *Substanzspezifische Analytik* (LC-MS/MS und LC-MSⁿ)
 - Primärabbau, Detektion von Abbauprodukten
2. *Summenparameter*
 - TOC, DOC, BSB₅/CSB, SAK, [AOX, c(H₂O₂), c(O₃)]
3. *Scaling – Parameter*
 - CO₃²⁻, Ca, Mg, Fe, Mn
 - kein Scaling feststellbar
4. *Ökotoxizität*
 - Leuchtbakterientest
5. *Genotoxizität*
 - umu- und ames-Test
6. *Mikrobiologische Belastung*
 - Bestimmung der KBE
- (7. *Biologische Abbaubarkeit:*
 - Modellkläranlage)

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

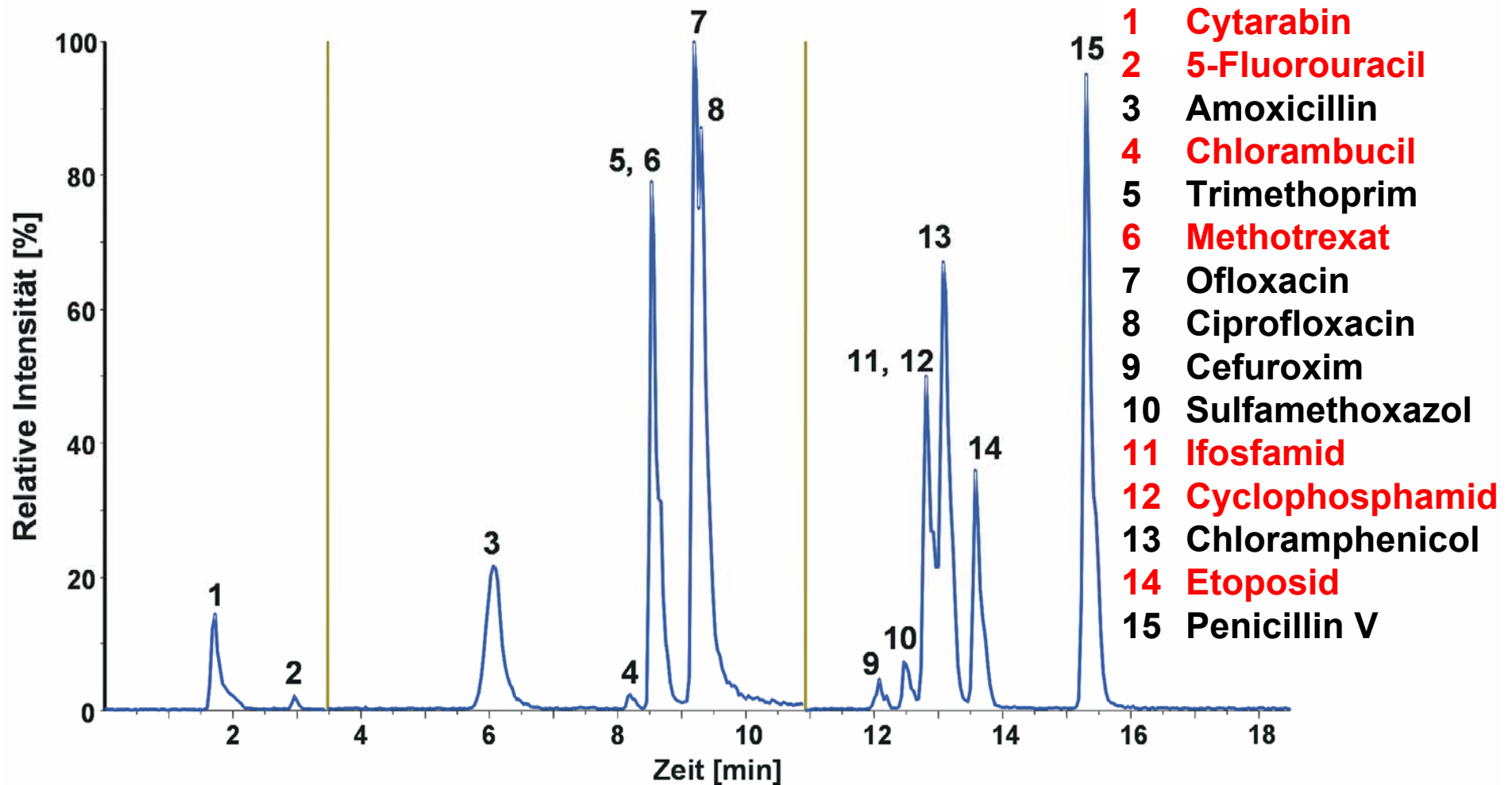
Fluss: 300 µL

Injektion: 20 µL

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

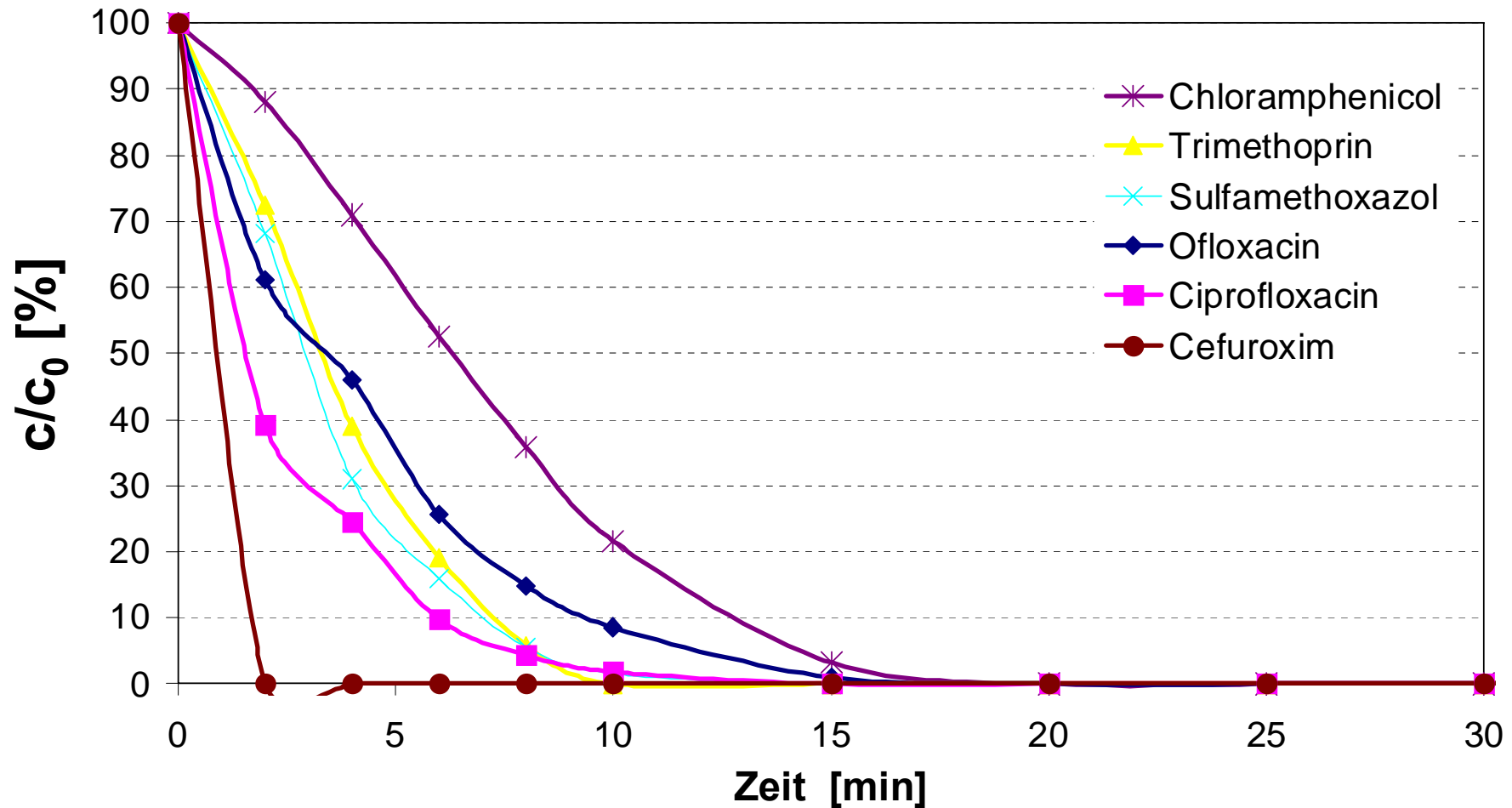
MS/MS: MRM in 3 Zeitfenstern

LC-MS/MS – Multimethode zur Bestimmung von Zytostatika und Antibiotika



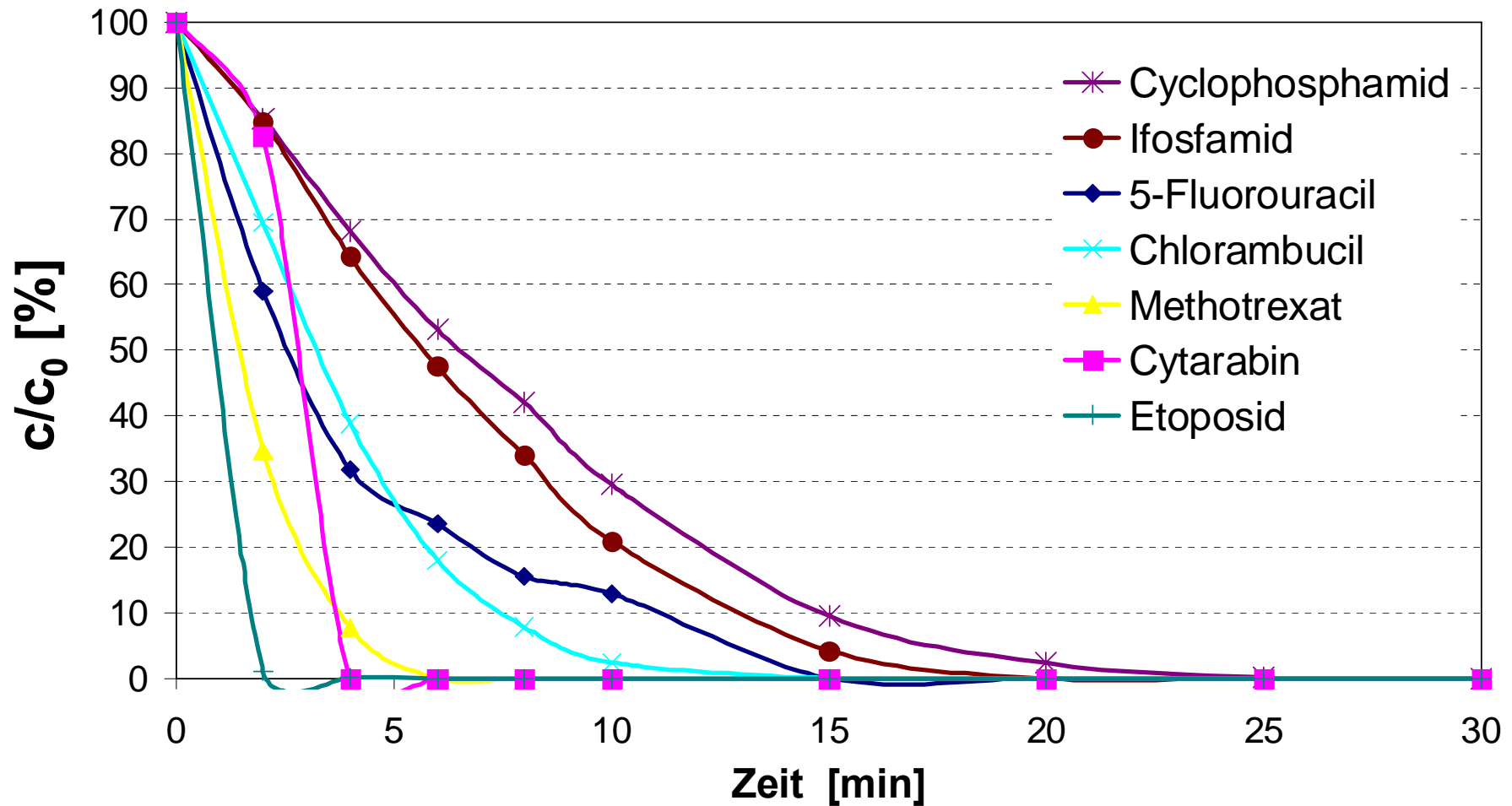
Ergebnisse: Abbau von Antibiotika

Dotiertes Toilettenabwasser (1000 µg/L); 24 h Sedimentation;
Hg-Nd (15 W), V = 1 L, 1 g/L H₂O₂, 30°C



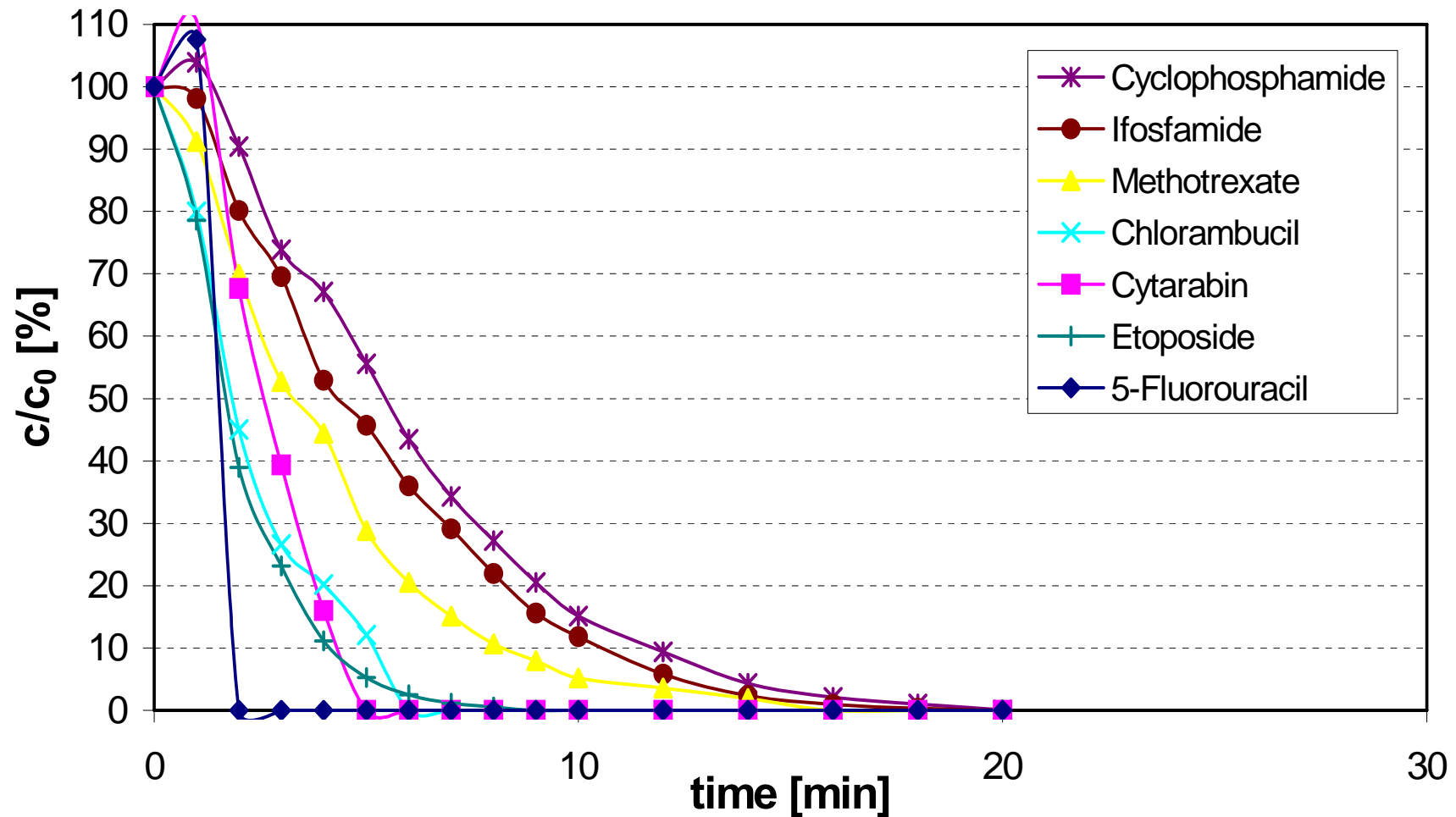
Ergebnisse: Abbau von Zytostatika

Dotiertes Toilettenabwasser (100 µg/L); 24 h Sedimentation;
Hg-Nd (15 W), V = 1 L, 1 g/L H₂O₂, 30°C



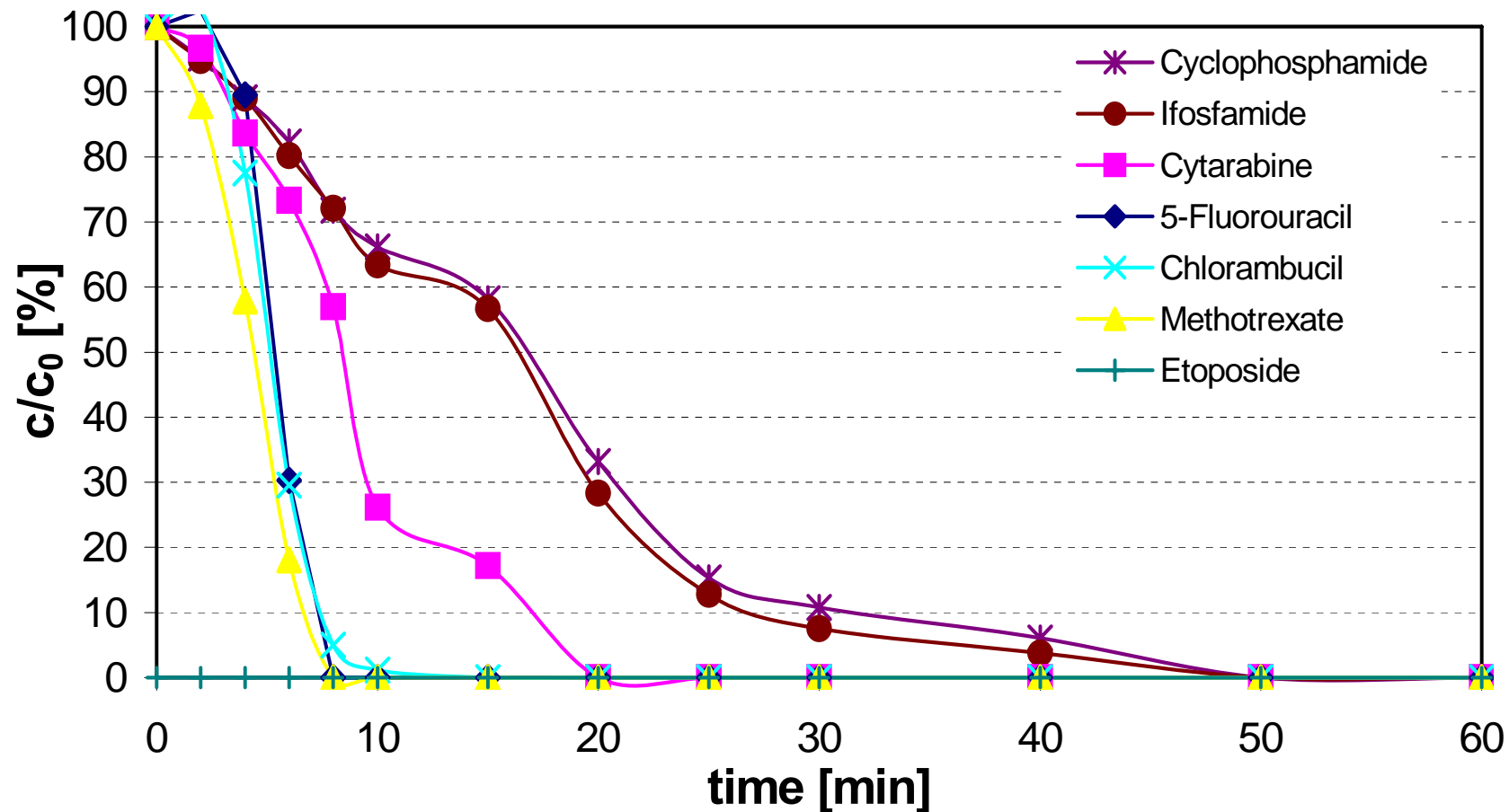
Halbtechnischer Hg-Mitteldruck-Strahler

Dotiertes Toilettenabwasser (100 µg/L); 24 h Sedimentation;
Hg-Md (800 W), $V = 6 \text{ L}$, 90 mg/L H_2O_2 , 22-38 °C



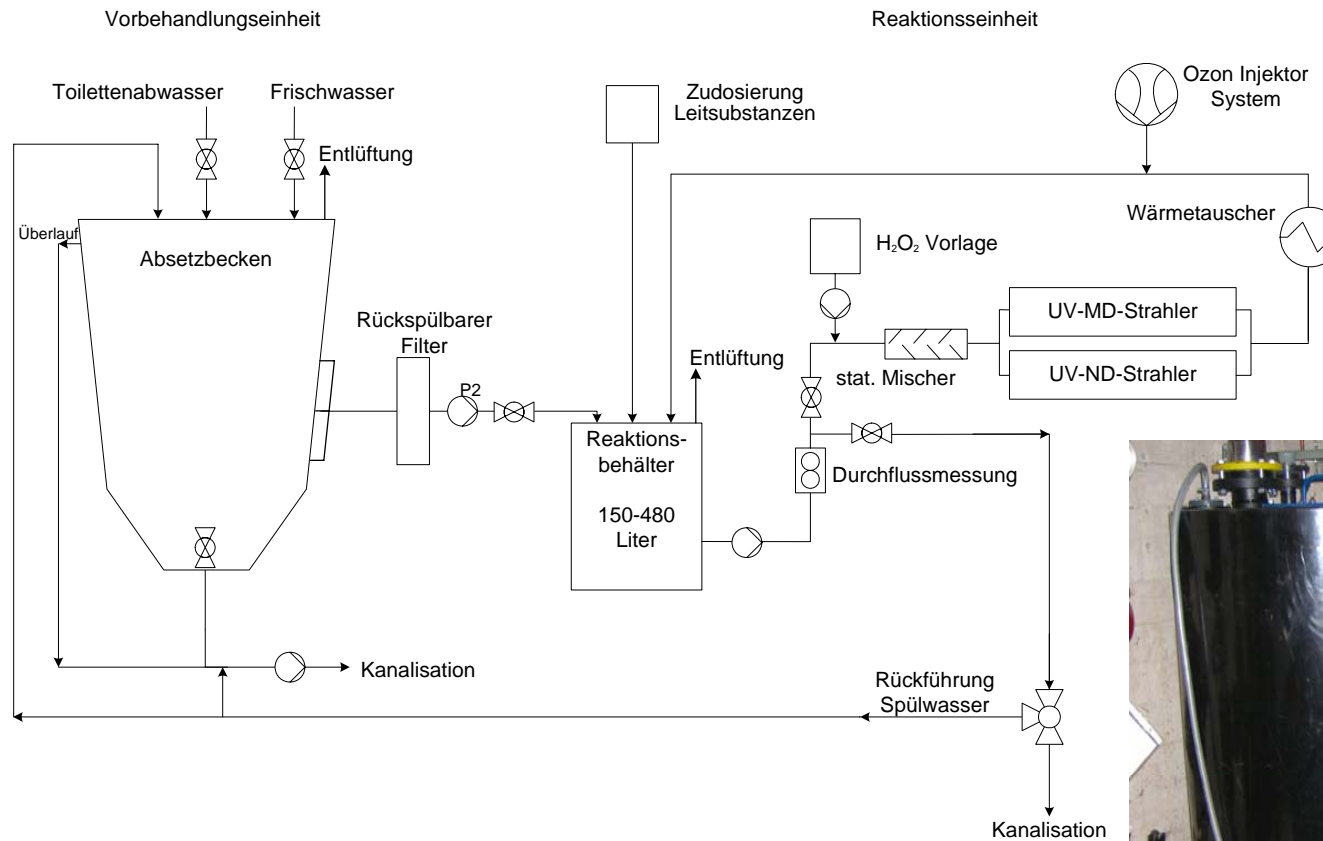
Ozonisierung

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



	<i>unbehandelt</i>	<i>behandelt</i>	Reduktion
<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!		

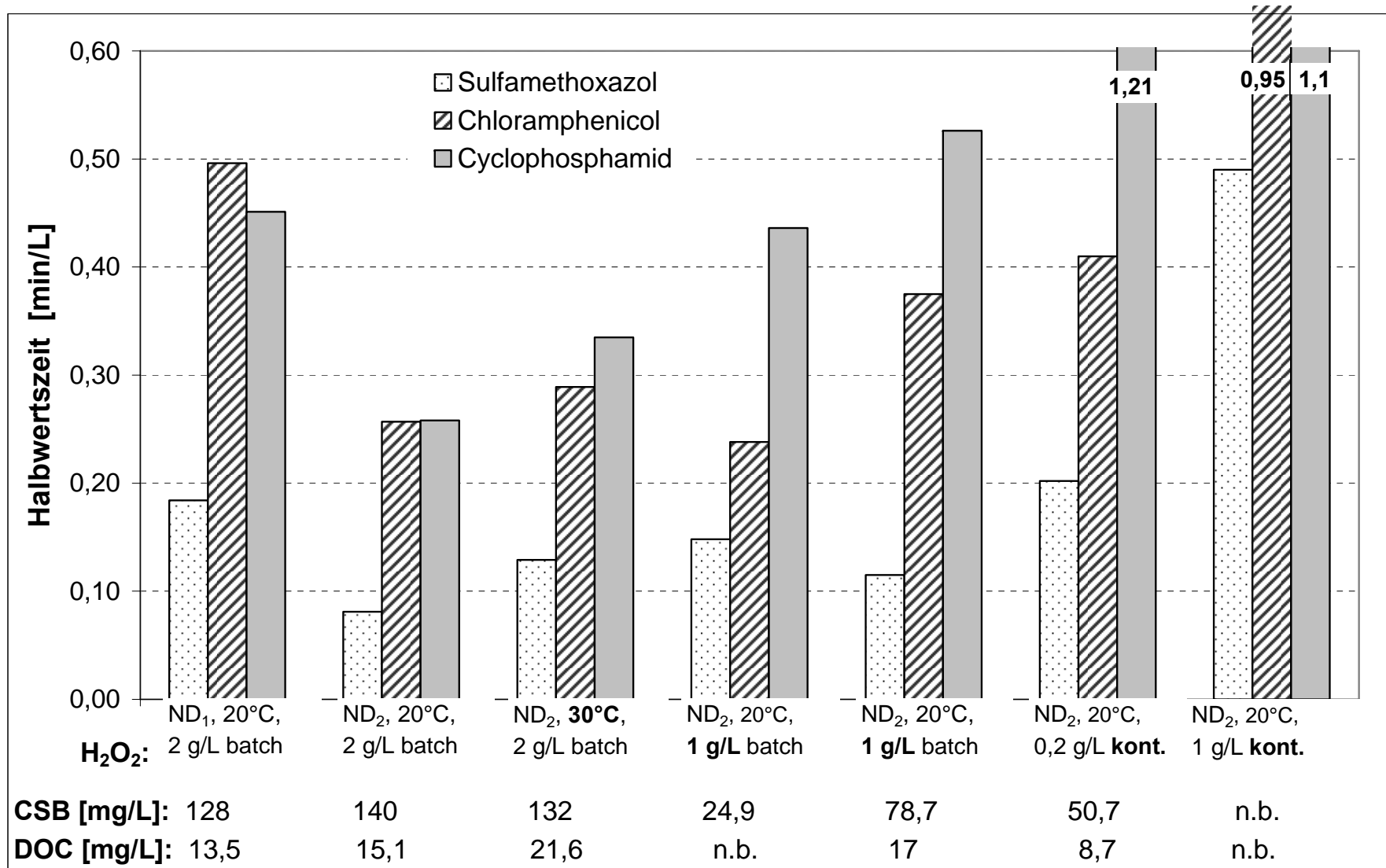
AOP - Demonstrationsanlage

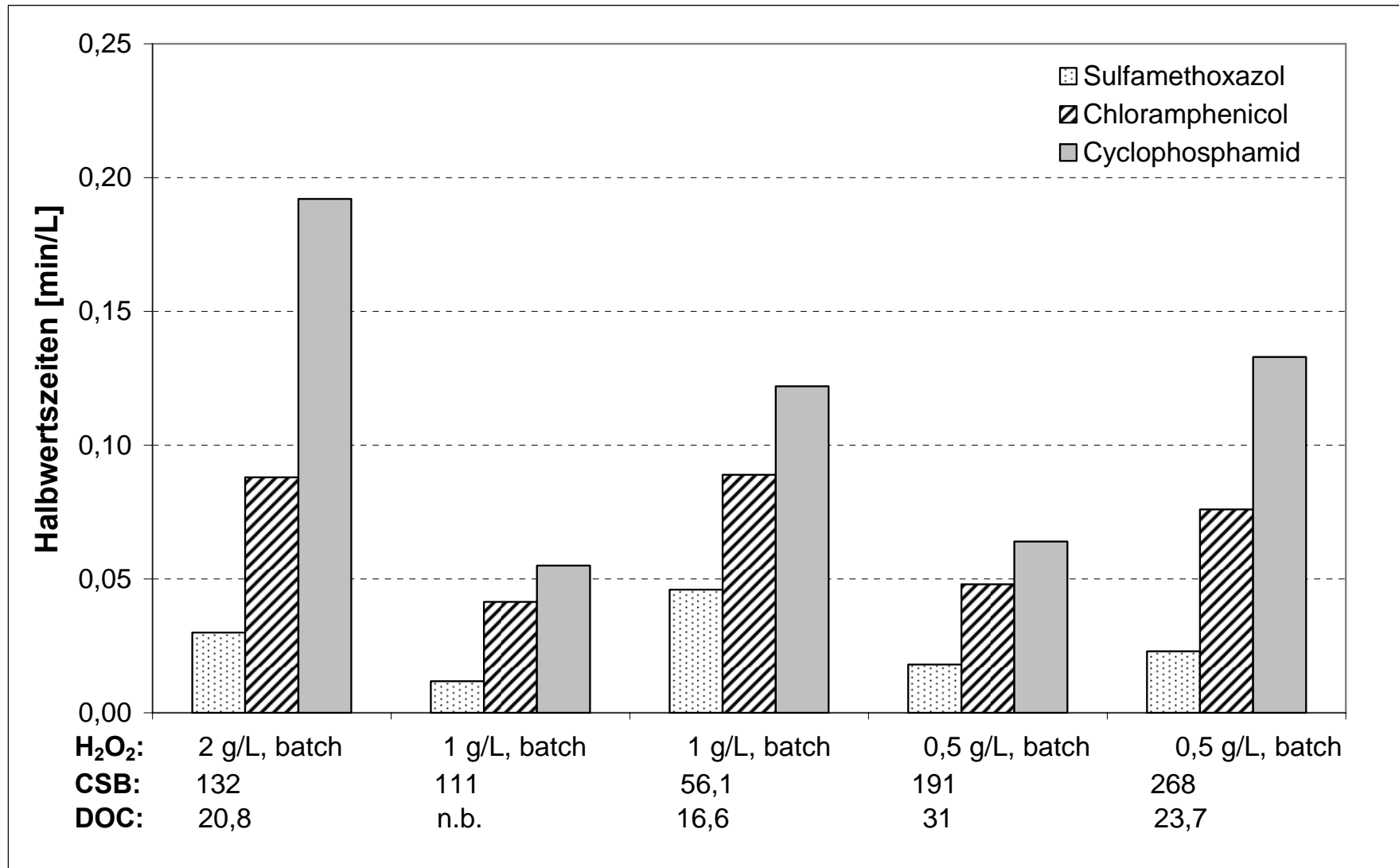


Versuchsdurchführung

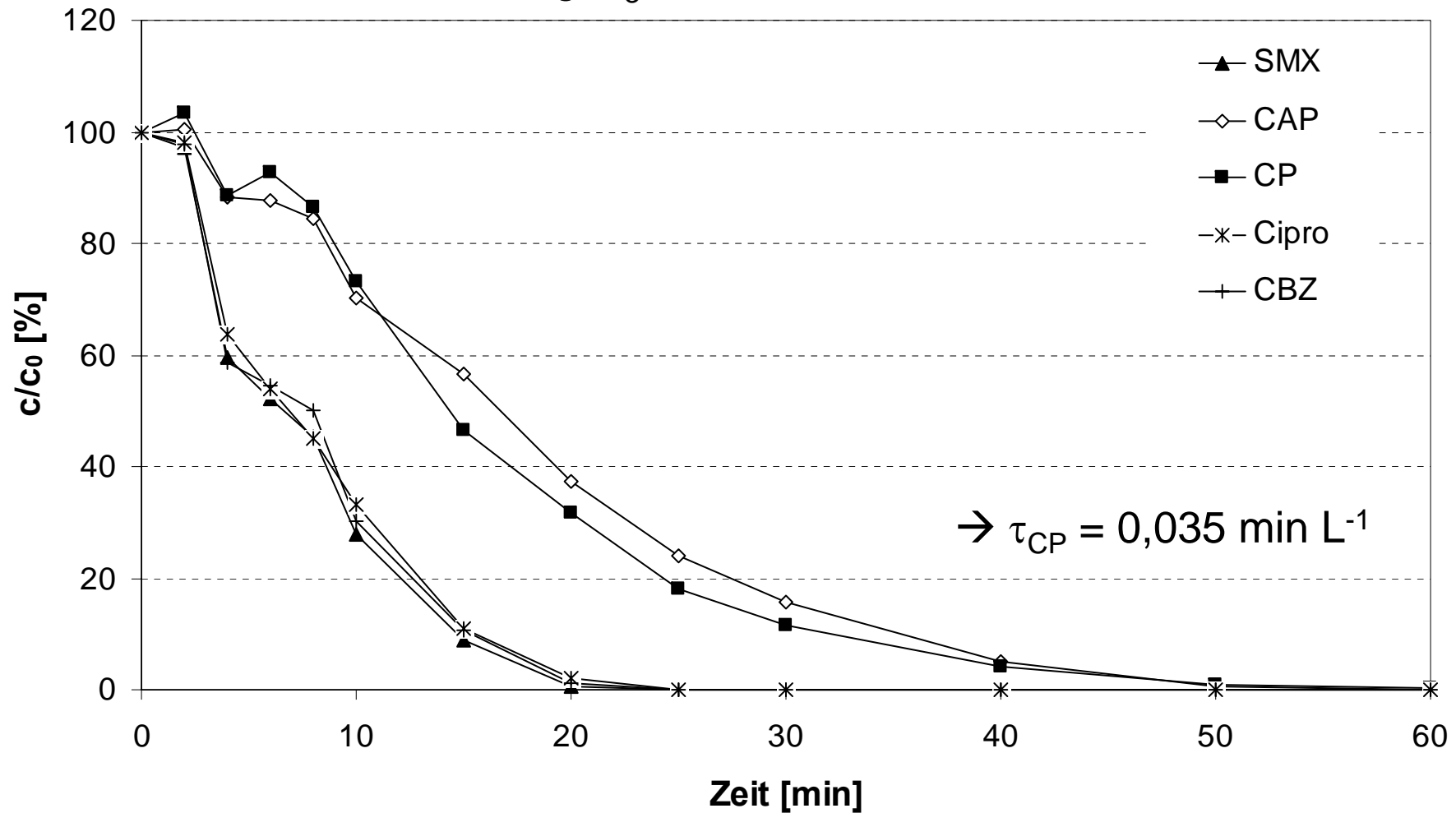
- Toilettenwasser von 14 Toiletten (Ausscheidungen, Spülwasser und Ablauf der Handwaschbecken)
- Sammlung zur Sedimentation in einem ersten Behälter (1 m³)
- Pumpen des Überstandes über einen Grobfilter und Feinfilter in den Vorlagebehälter der Reaktionseinheit (Standardversuch 230 L)
- Dotierung mit den Leitsubstanzen (Cyclophosphamid, Chloramphenicol, Ciprofloxacin, Sulfamethoxazol, Carbamazepin)
- Behandlung mit dem jeweiligen Oxidationsverfahren im anschließenden Kreislauf
- Abpumpen des gereinigten Abwassers sowie des Rückstands aus dem Absetzbecken in die Kanalisation

Hg-Niederdruck-Strahler (80 W)

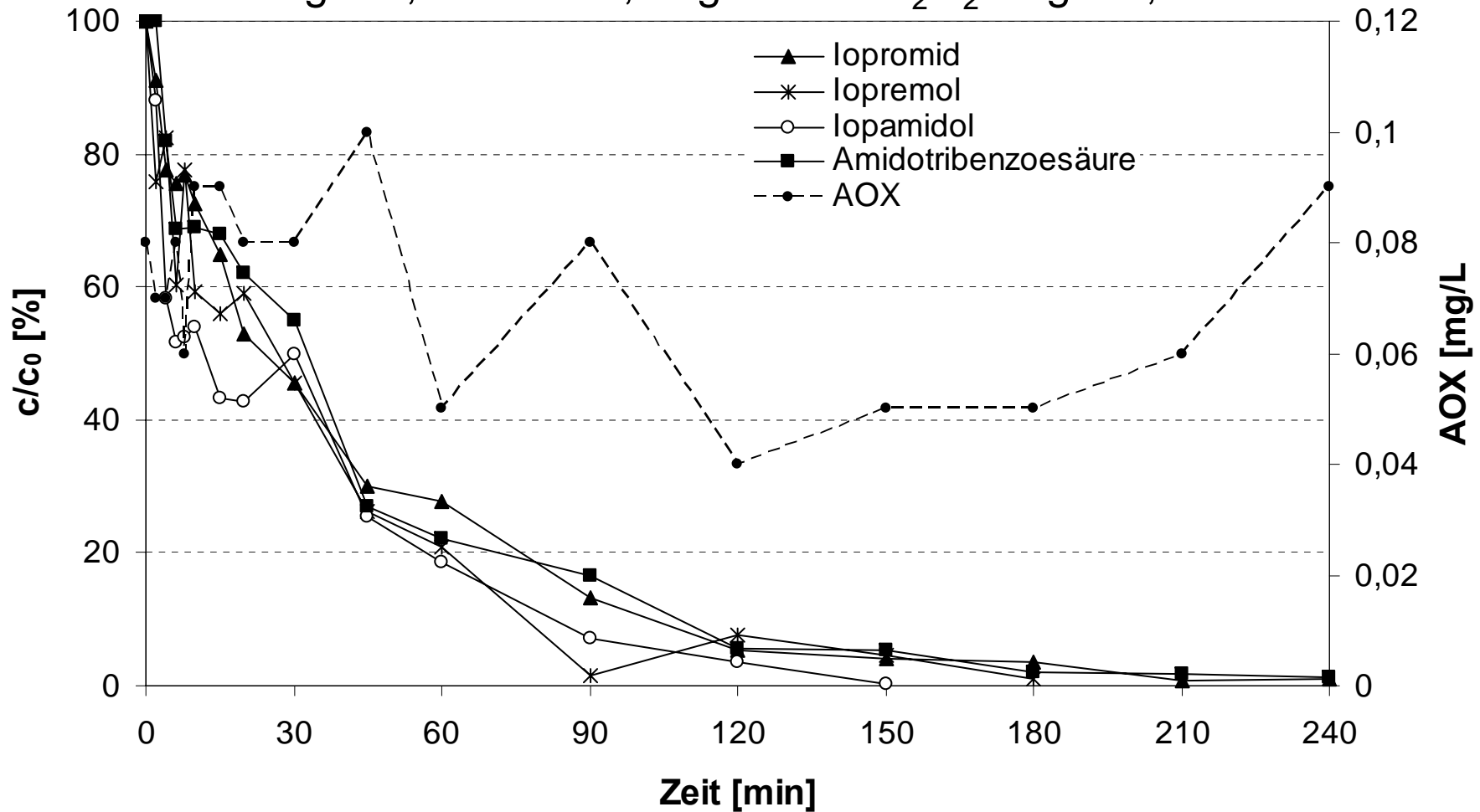




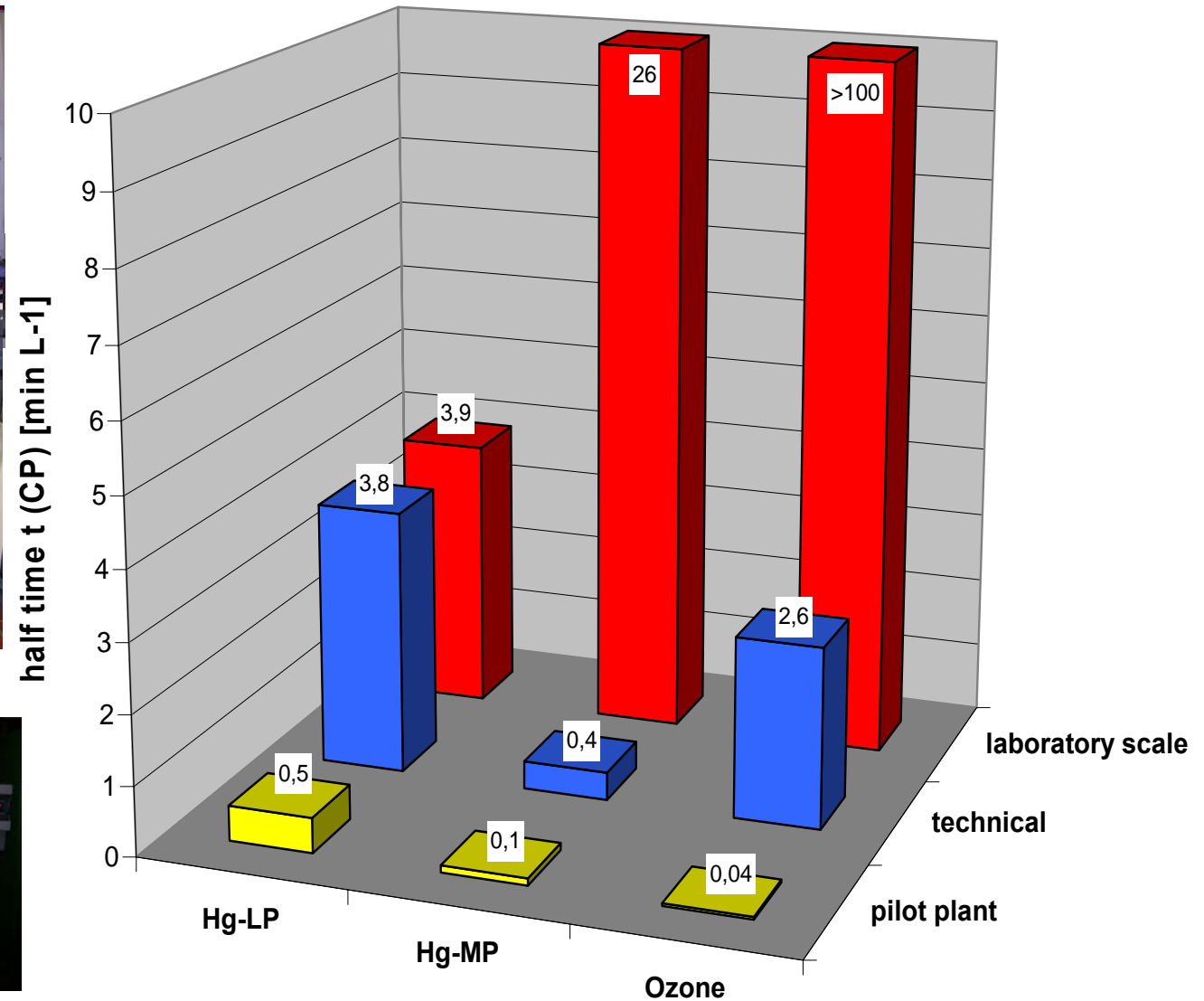
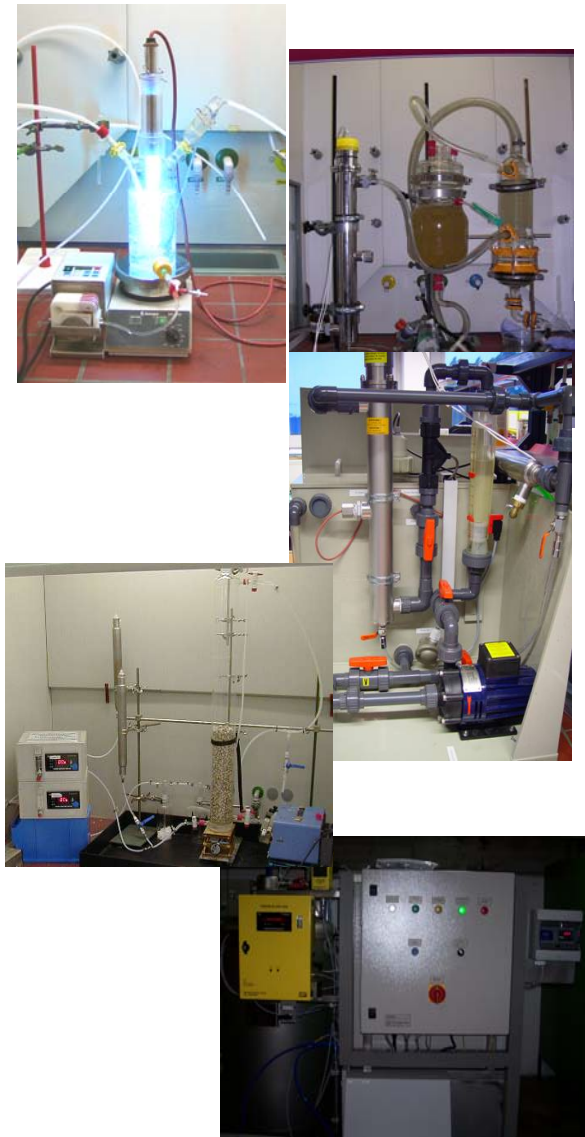
Dotiertes Toilettenabwasser (100 µg/L); 24 h Sedimentation;
47 g O₃/h, V = 230 L, 15°C



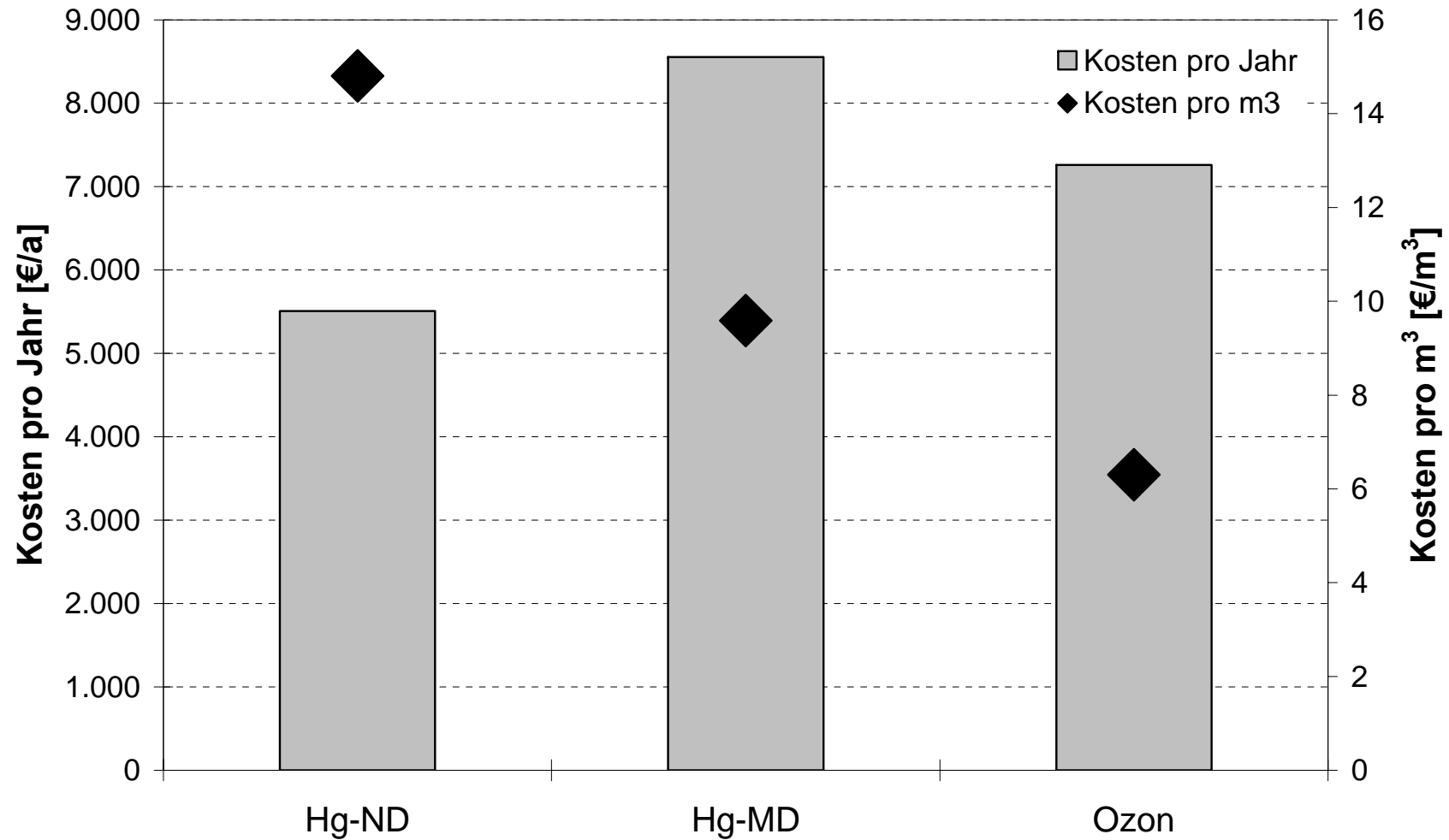
Dotiertes Toilettenabwasser (100 µg/L); 24 h Sedimentation;
 Hg-Md, V = 230 L, 32 g/h kont. H₂O₂-Zugabe, 20°C



von der 1 L Labor- bis zur 500 L Pilotanlage

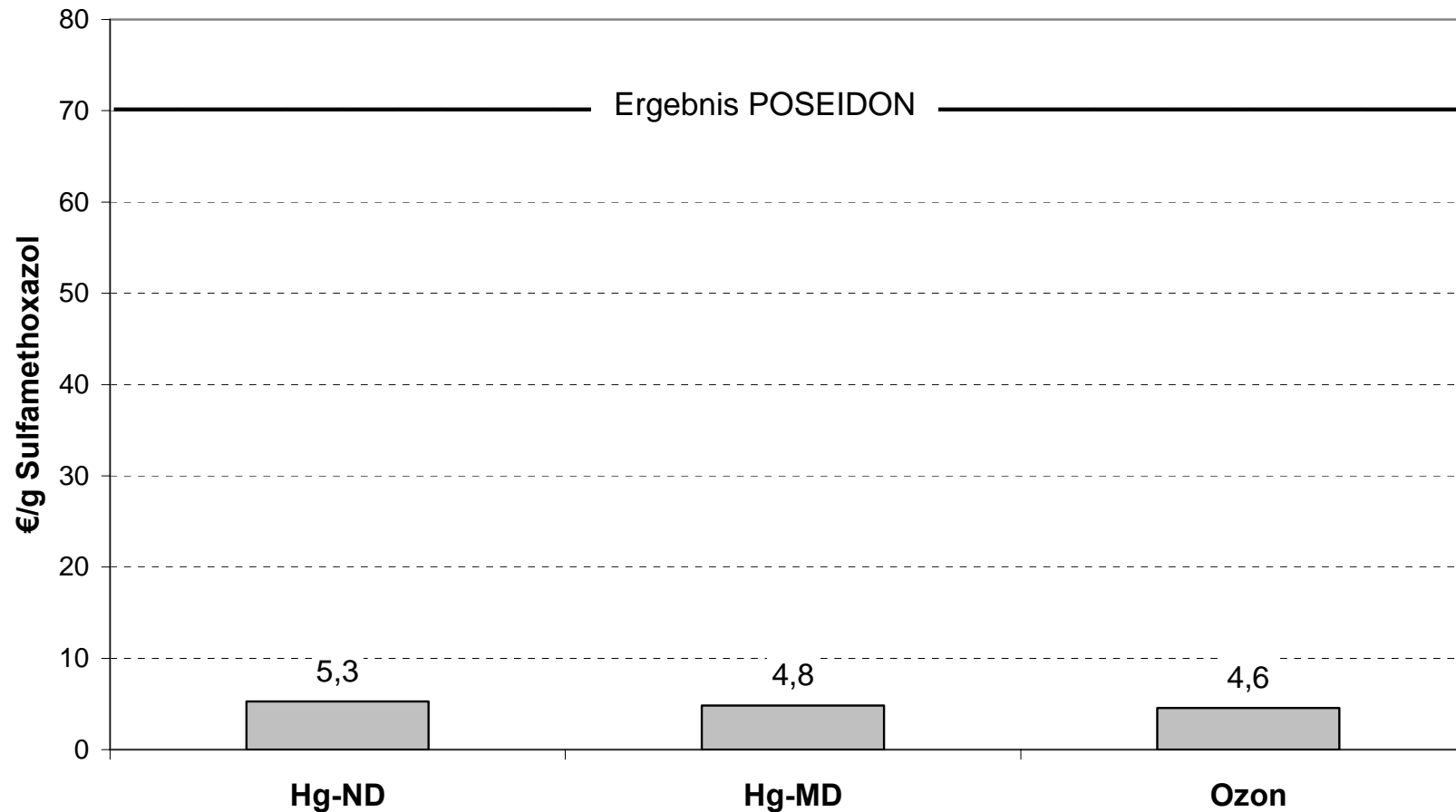


Kosten der Teilstrombehandlung

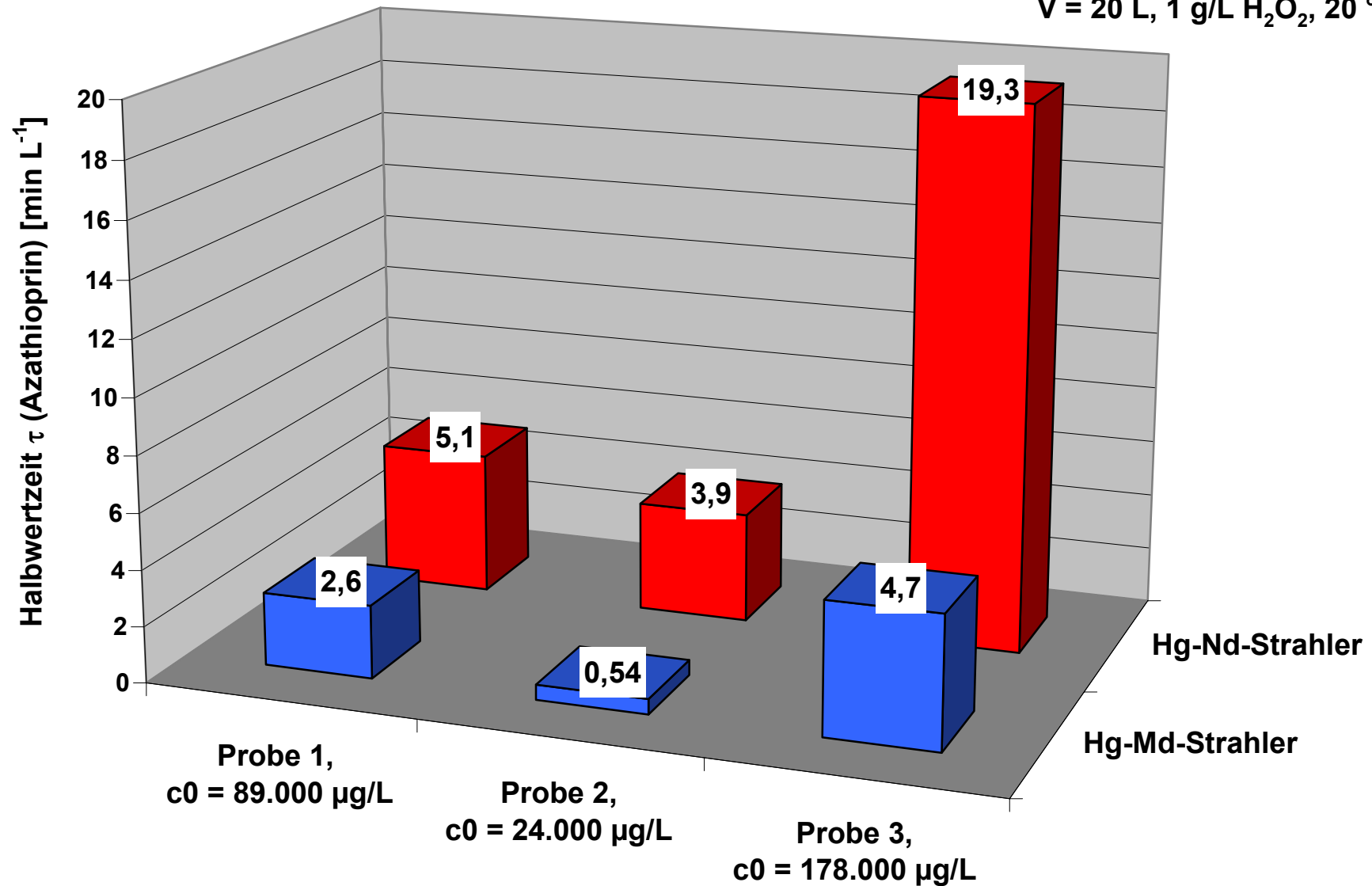


Frachtenrechnung

Kostenvergleich zum Abbau von 1 g Sulfamethoxazol aus Klinikabwässern ($c_0 = 1000 \mu\text{g/L}$) und aus Kläranlagenabläufen ($c_0 = 0,6 \mu\text{g/L}$, O₃, POSEIDON)



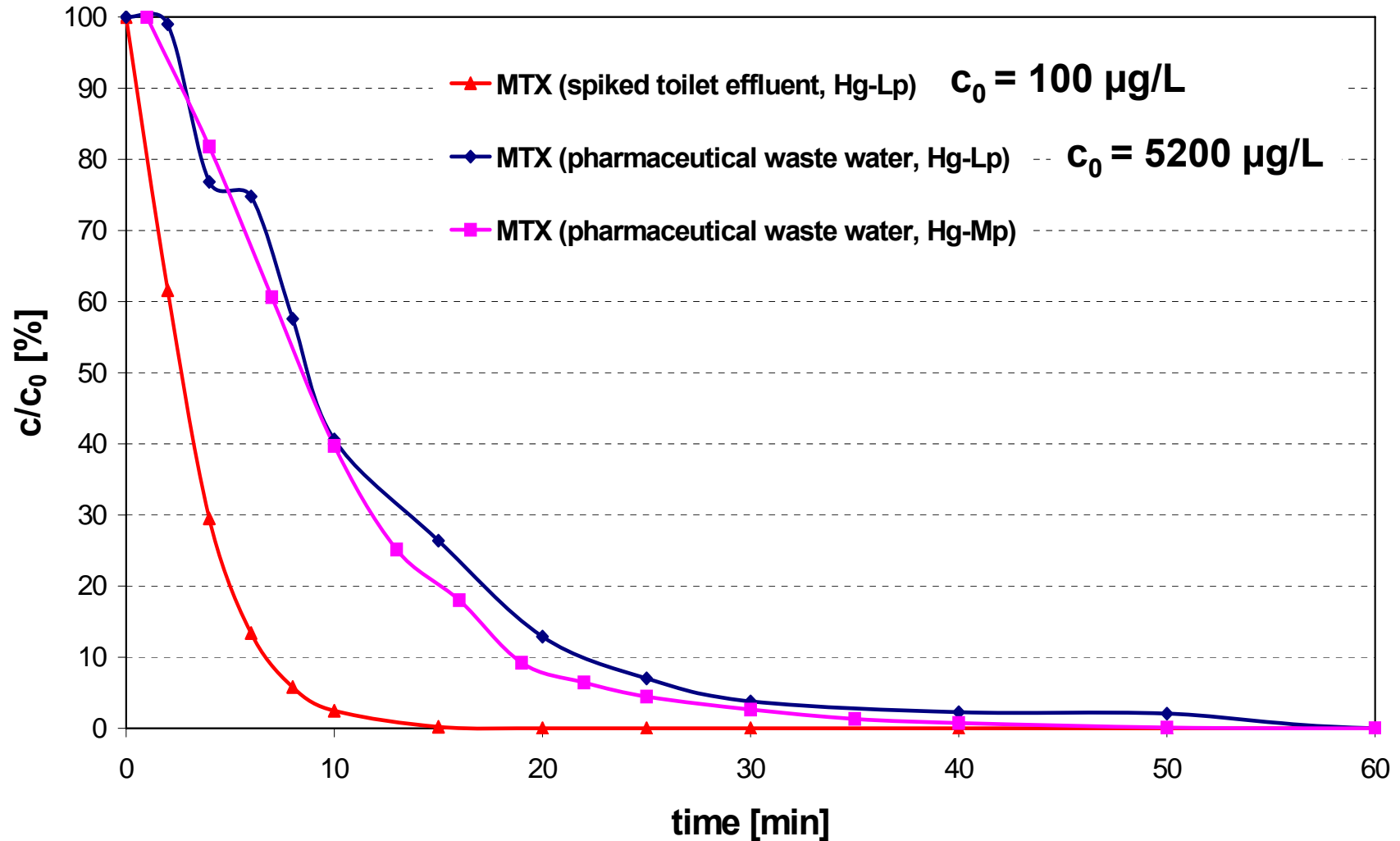
V = 20 L, 1 g/L H₂O₂, 20 °C



Abbau von Methotrexat aus Produktionsabwässern



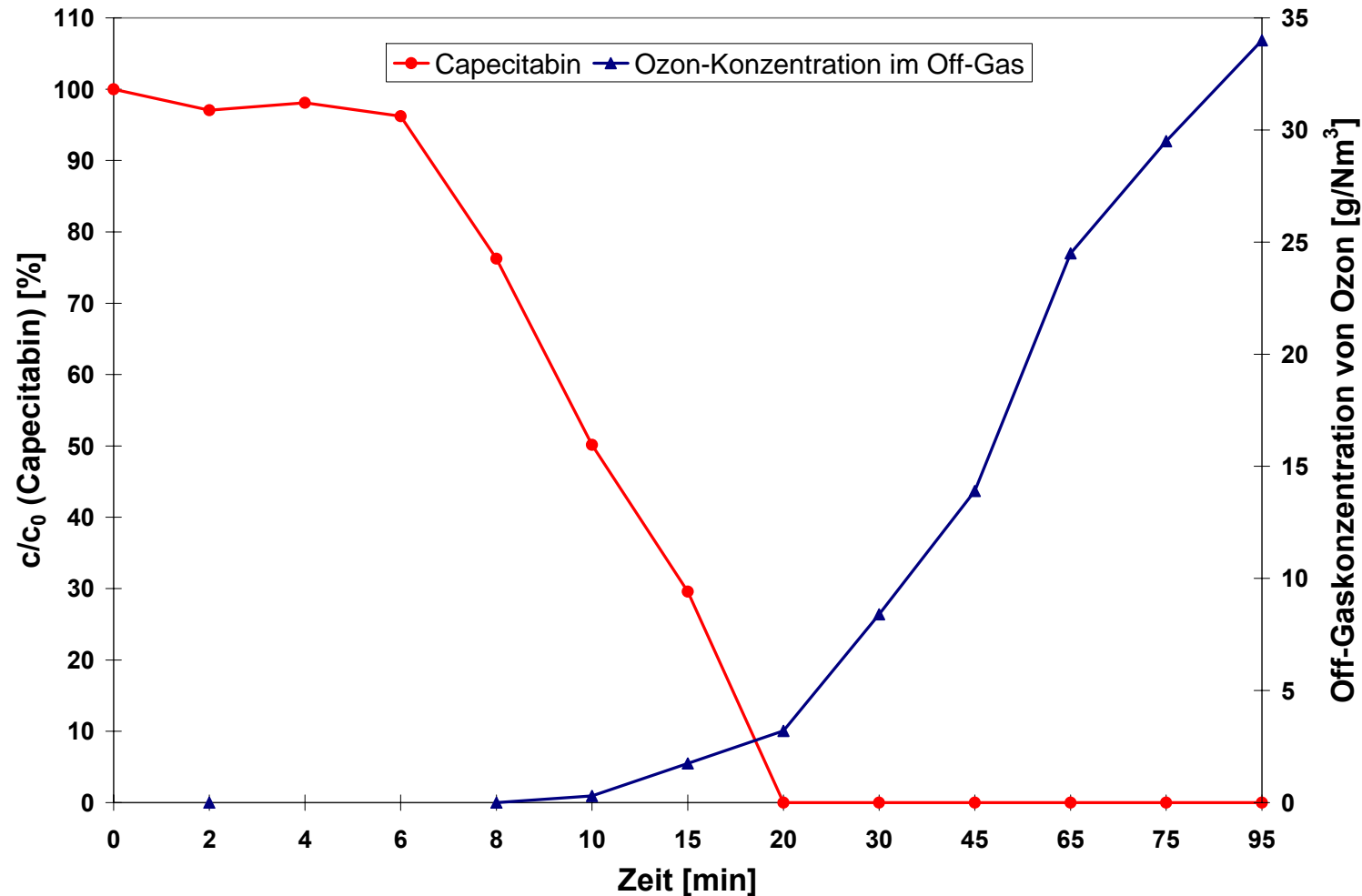
V = 20 L, 2 g/L H₂O₂, 30°C,



Abwässer aus der Pharmaindustrie III



$V = 200 \text{ L}$, $c_0 = 200 \text{ mg/l}$, $\text{O}_3: 110 \text{ g/Nm}^3$, Gasdurchfluss: $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$, 15°C



[E. Billenkamp, J. Straub, M. Studer, J. Türk. *Pharm. Ind.* 2007, 69 (10): 1211-1213]

Zusammenfassung und Diskussion

- Entwicklung eines AOP-Verfahrens von der Labor- bis zum Pilotanlage
- Verfahrensevaluierung im Technikumsmaßstab erfolgreich durchgeführt
- **Effektive Behandlung hochbelasteter Teilströme ist mit aller drei Verfahrensvarianten möglich**
- **Einsatzgebiete:**
 - **Krankenhausabwasser**
allerdings sind AOP-Verfahren sind zum Abbau von Röntgenkontrastmittel ungeeignet!
 - **Abwässer aus der pharmazeutischen Industrie**
- **Anwendung für andere Abwässer**
 - dezentrale Abwasserbehandlung: z. B. industrielle, häusliche und landwirtschaftliche Abwässer; **Kläranlagenabläufen** etc.

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

Für die Unterstützung danken wir allen Projektmitarbeiter, PA-Mitgliedern der IGF - Forschungsvorhaben Nr. 13147 und 14396 sowie insbesondere den Firmen, dem BMWi, der AiF und dem VEU.



Bayer Schering Pharma



Ministerium für Innovation,
Wissenschaft, Forschung und Technologie
des Landes Nordrhein-Westfalen

