

Beurteilung einer Ozonanlage an einer kommunalen Kläranlage im Bezug auf hormonelle Aktivität

Fabian Itzel^{1,2}, Torsten C. Schmidt^{2,3}, Jochen Türk^{1,3}

- 1) Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V., IUTA, Bliersheimer Str. 58-60, 47229 Duisburg
 2) Universität Duisburg-Essen, Fakultät Chemie / IAC, Universitätsstraße 5, 45141 Essen
 3) Zentrum für Wasser- und Umweltforschung, Universitätsstraße 2, 45141 Essen

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Open-Minded



ZWU
ZENTRUM FÜR
WASSER- UND UMWELTFORSCHUNG



itzel@iuta.de

Hintergrund

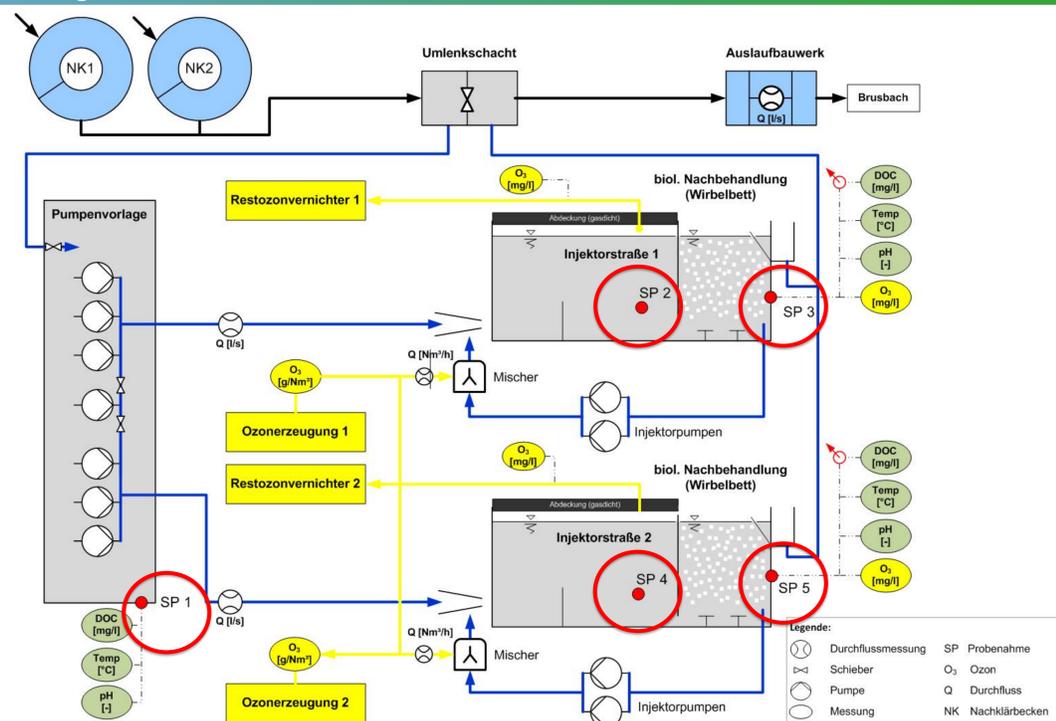


Kläranlage Duisburg-Vierlinden, Stadt Duisburg

- Kommunale Kläranlage mittlerer Größe (30.000 Einwohnergleichwerte) → Nur Privathaushalte angeschlossen, keine Industrie
- Biologische und mechanische Abwasserbehandlung
- Vollstrom-Ausstattung mit einer Ozonung und biologischer Nachbehandlung

Anlagenbeschreibung / Probenahme

- **Probenahmen von Dezember 2014 – April 2015**
- Probenahmestellen (rot markiert):
 - Vor Ozondosierung Straße 1 und 2 (SP 1)
 - Nach Ozonreaktor Straße 1 und 2 (SP 2, 4)
 - Nach biologischem Wirbelbett Straße 1 und 2 (SP 3, 5)
- Zwei Straßen mit Injektor-Ozoneintragungssystem



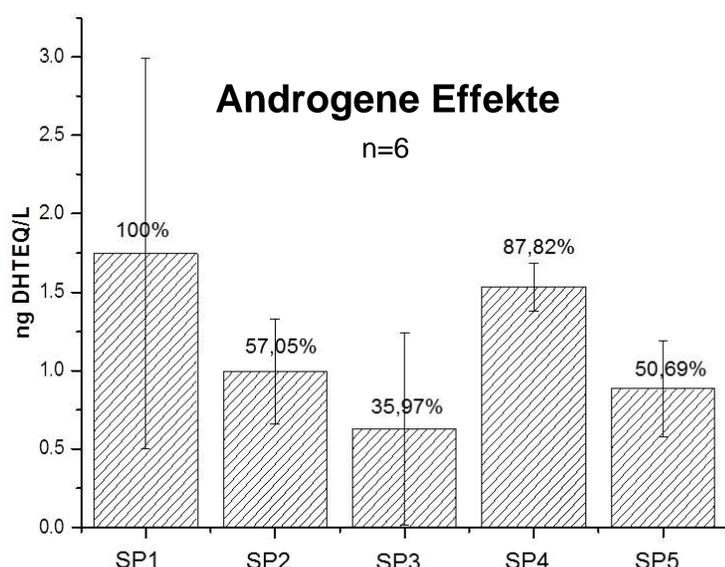
- Betriebsparameter**
- pH (Zulauf Ozonanlage): 7,4
 - Gelöster organischer Kohlenstoff: 8 mg/L
 - Ozondosis: 3 mg_{O₃}/L
 - Hydraulische Verweilzeit im Ozonreaktor 30 min
 - Untersuchung auf estrogene Aktivität (A-YES)
 - Untersuchung auf androgene Aktivität (A-YAS)

Untersuchung

A) Manuelle Messung im Labor



- Photometrische Messungen in Deepwellplatten
- Androgene und estrogene Effekte
- Zeit für die Durchführung ca. 2 Tage

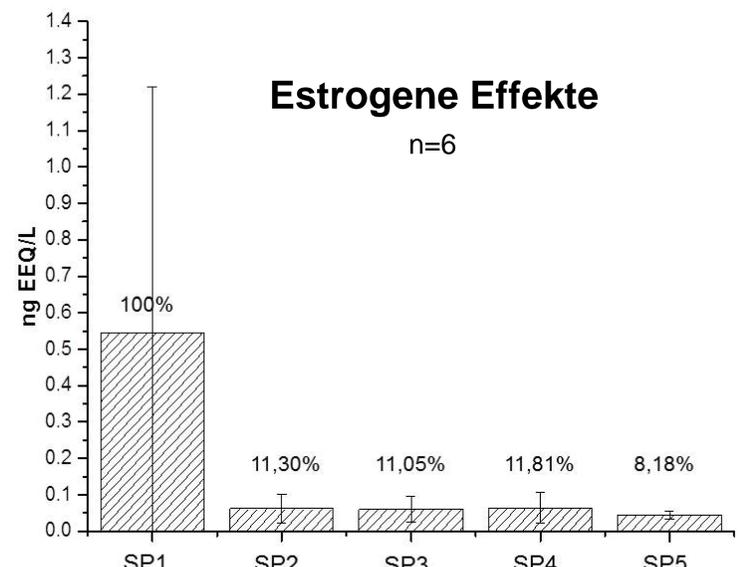


- Schwankungen in Zulaufkonzentrationen (0,48-3,8 ng_{DHTEQ}/L)
- Elimination des Effektes durch die Anlage > 50 %
- Elimination deutlich geringer im Vergleich zu estrogenen Effekten
- Grund könnte die generell höhere Konzentration im Zulauf sein
- Hinweise in der Literatur, dass androgene Effekte dominieren [Chang, et al., 2011]

B) Automatisierte vor-Ort-Messung



In der Entwicklung...



- Schwankungen in Zulaufkonzentrationen (0,055-1,6 ng_{EEQ}/L)
- Elimination des Effektes durch die Anlage > 88%
- Mittlere Konzentration der estrogenen Aktivität nach Ozonbehandlung: 0,06 ng_{EEQ}/L
- Vorgeschlagener Orientierungswert: 0,4 ng_{EEQ}/L [Kienle et al., 2015]

Bestimmung von antagonistischen hormonellen Effekten in Krankenhausabwasser mittels *Arxula Adeninivorans* Hefezellenassays und HRMS

Fabian Itzel¹, Kevin S. Jewell², Linda Gehrman¹, Juri Leonhardt¹, Ulf Nielsen⁴
Thomas A. Ternes², Torsten C. Schmidt³, Jochen Tuerk¹

¹ Institut für Energie- und Umweltechnik e.V. (IUTA), Bliersheimer Str. 58-60, 47229 Duisburg

² Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), Referat G2, Am Mainzer Tor 1, 56068 Koblenz

³ Universität Duisburg-Essen, Fakultät Chemie - Instrumentelle Analytische Chemie, Universitätsstraße 5, 45141 Essen

⁴ DHI Water Environment Health, Horsholm, Dänemark

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN
Open-Minded



Hintergrund

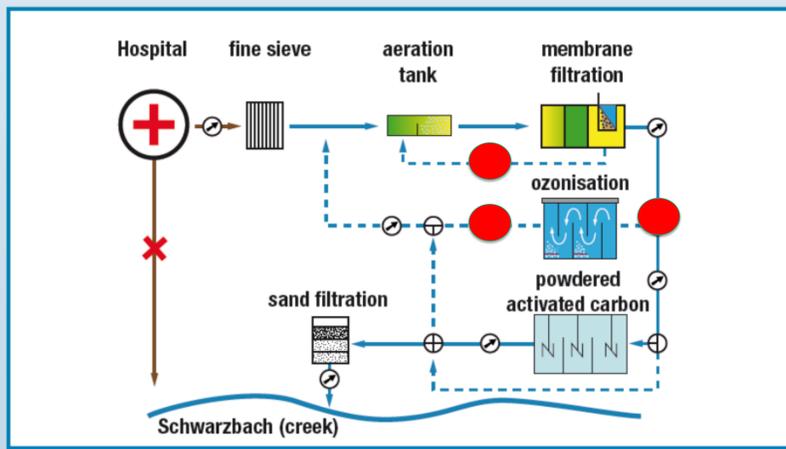
- Hormone oder auch hormonell aktive Substanzen führen bereits in sehr geringen Konzentrationen zu messbaren Effekten in Organismen
- Eintragspfade sind Krankenhäuser als spezielle Punktquelle
- Erweiterte Abwasserbehandlungen z.B. der Einsatz von Ozon sind mögliche Verfahren zur Reduktion hormoneller Effekte (Gehrman et al., 2016; Itzel et al., 2017)
- Bislang wurden vor allem östrogene Aktivitäten intensiv untersucht
- Inhibierende antagonistische Effekte wurden jedoch bislang nicht weiter berücksichtigt!



Methoden

Abwasserbehandlung Marienhospital

- Anzahl Betten 560 bei ca. 70.000 Patienten im Jahr
- Biologische Abwasserbehandlung durch Membran Bioreaktor (1.200m²): Schlammalter 25 Tage
- Vollstrom-Ausstattung mit einer Ozonung / Pulver Aktivkohle (PAK) und Nachbehandlung durch Sandfilter
- Aufenthaltzeit (Ozonung) bei ca. 10min



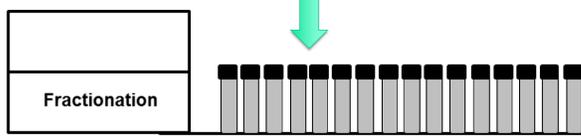
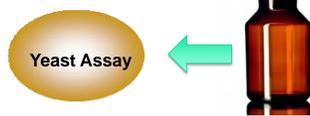
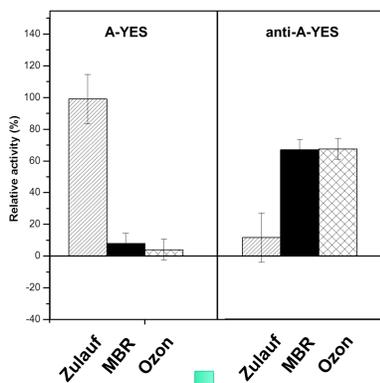
Flow chart Probenahmestellen sind rot markiert

Probenvorbereitung / Analyse

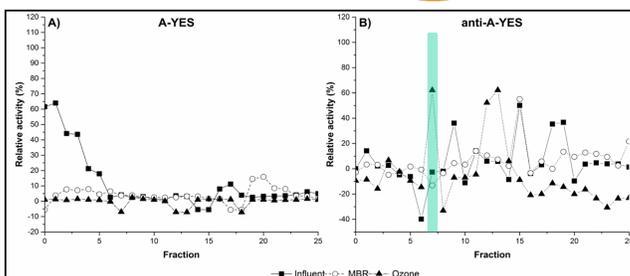
- Anreicherung durch HLB Kartuschen (1L)
- Fraktionierung mittels RP-HPLC
- Screening der Fraktionen mittels Hefeassays
- Identifikation von Substanzen durch non-target analyse (LC-QToF)

Ergebnisse

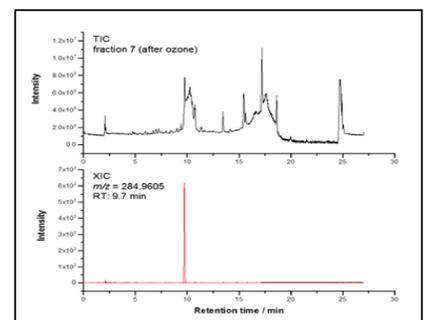
- A-YES Ergebnisse zeigen starke Reduktion bereits nach dem MBR < 0,4 ng EEQ/L (Jarasova et al., 2014)
- Inhibierende Antagonistische Effekte zeigen jedoch keine weitere Reduktion. Im Vergleich zum Zulauf sogar einen Anstieg
- Weitergehende Untersuchungen mittels Fraktionierung zeigen „neue“ Aktivität nach Ozonung → Transformationsprodukte oder persistente maskierte Substanzen?
- Non-target Analytik konnte das Flammschutzmittel TCEP identifizieren, welches für den Effekt nach Ozonung mit verantwortlich ist
- Weitere Untersuchungen an der KA des Herlev-Hospitals zeigten eine weitere Reduktion der antagonistischen Effekte nach GAK!



Yeast Assay



LC-QToF System



Zusammenfassung

- Reduktion des östrogenen Effektes unter vorgeschlagenem trigger-value on 0,4 ng EEQ/L
- Erfolgreiche Aufklärung von relevanten Stoffen durch Kombination von wirkungsbezogener und instrumenteller Analytik
- Reduktion der non-target features auf teilweise nur noch wenige relevante (Bsp. Fraktion 7 : 8000-32 features!)

Danksagung

Ministerium für
Kultur und Wissenschaft
des Landes Nordrhein-Westfalen



Ein besonderer Dank gilt dem Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW (MKULNV), der Emschergenossenschaft-Lippeverband sowie dem Personal der Kläranlage am Marienhospital in Gelsenkirchen.

EMSCHER-LIPPE
GENOSSENSCHAFT EGGV VERBAND