

BMBF-Verbundprojekt TransRisk

Spurenstoffe und mehr: Blick in die Welt der Transformationsprodukte



Thomas A. Ternes, Aennes Abbas, Johannes Alexander, Anna Bollmann, Anja Coors, Peter Cornel, Vedat Durmaz, Yongjun Zhang, Hong Zhu, Sven Geißen, Konrad Götz, Gregor Knopp, Christian Lütke Eversloh, Jan Funke, Ulrike Krauss, Harald Mückter, Ulrich Szewzyk, Manuela Niethammer, Carsten Prasse, Ilona Schneider, Thomas Schwartz, Wolfram Seitz, Ulrike Schulte-Oehlmann, Jörg Oehlmann, Sabine Thaler, Lisa Vorberg, Marcus Weber, Arne Wieland

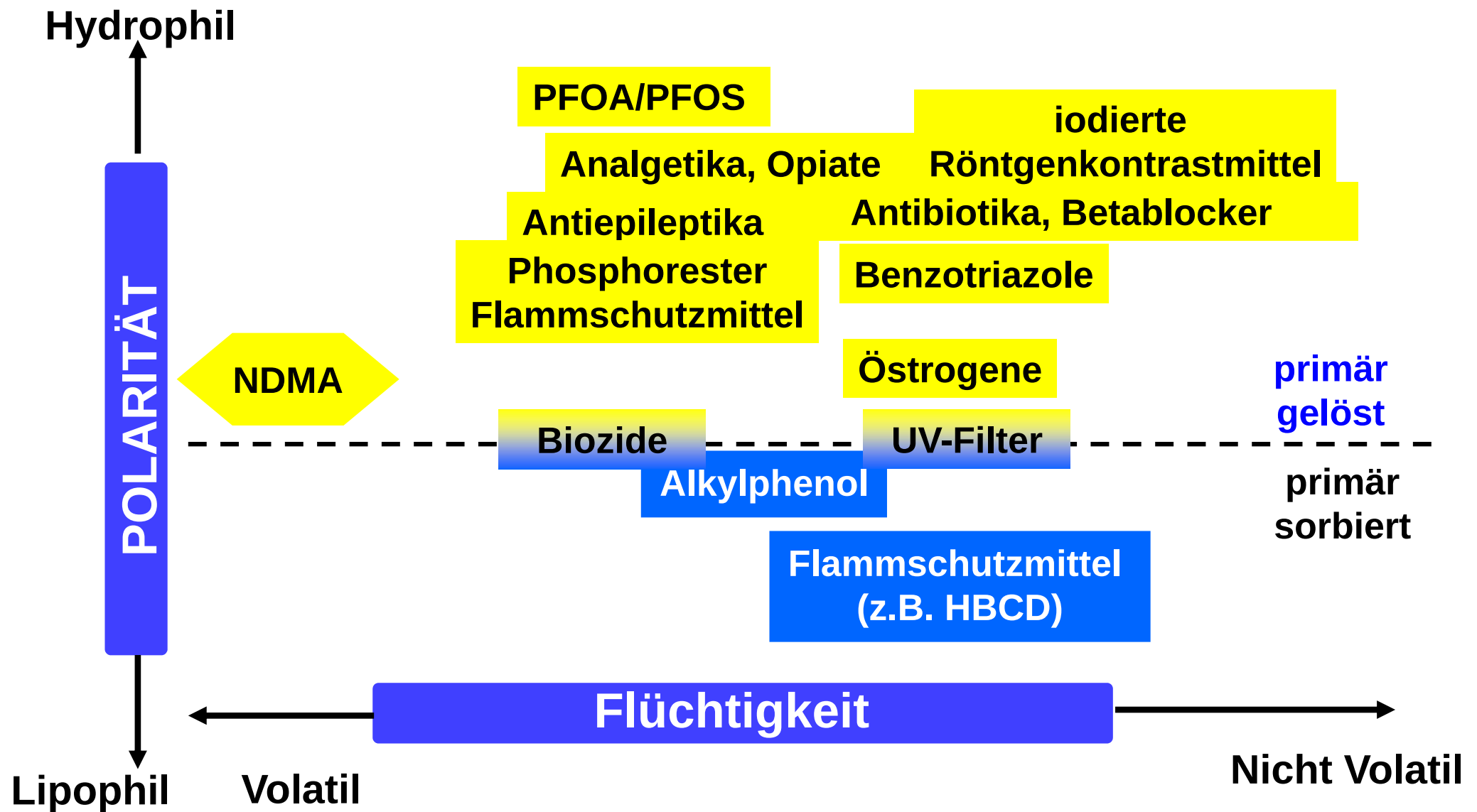


Zentrale Fragen von TransRisk

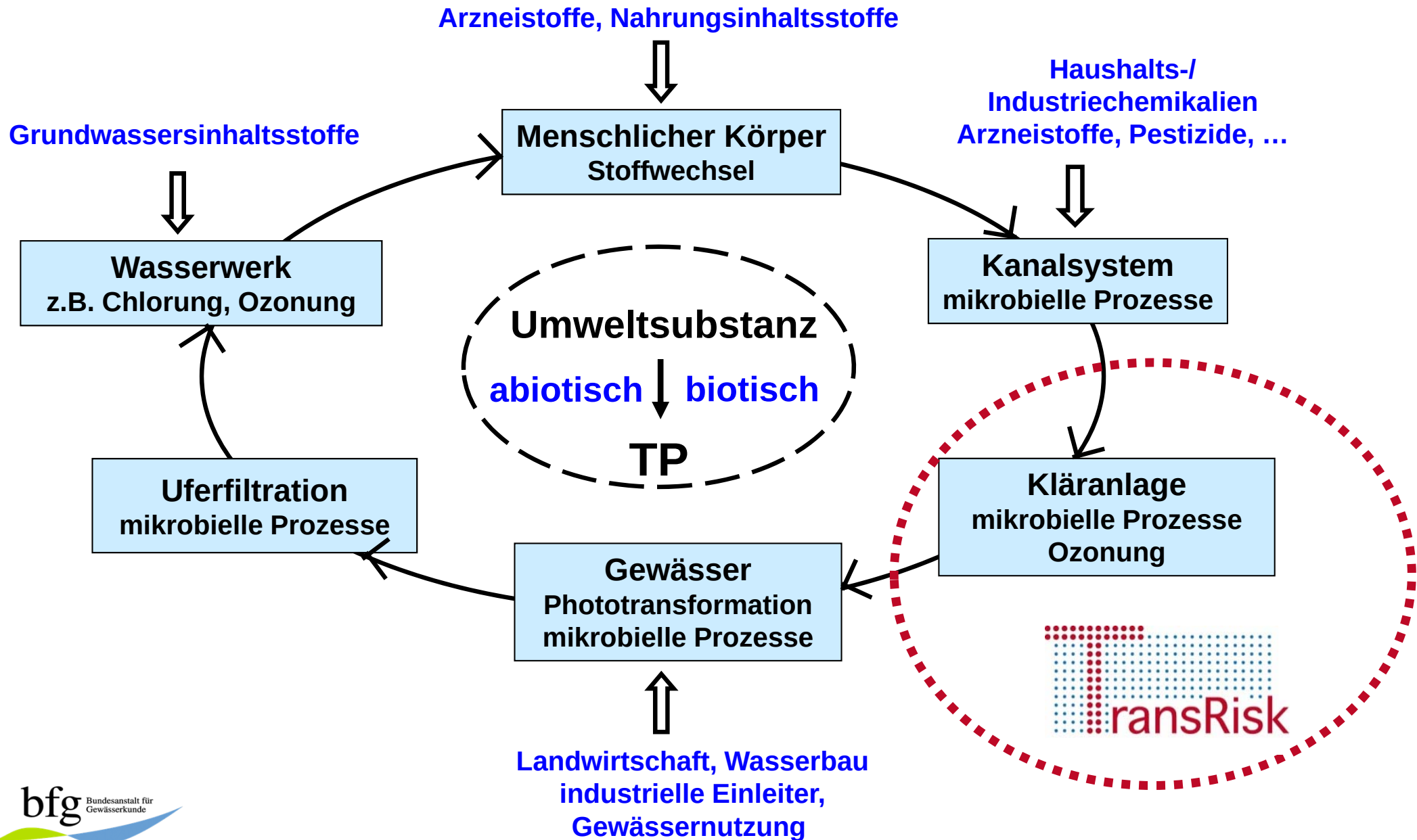
Brauchen wir eine 4. Reinigungsstufe für kommunale Kläranlagen?

Wenn ja, wie bewerten wir deren Erfolg?

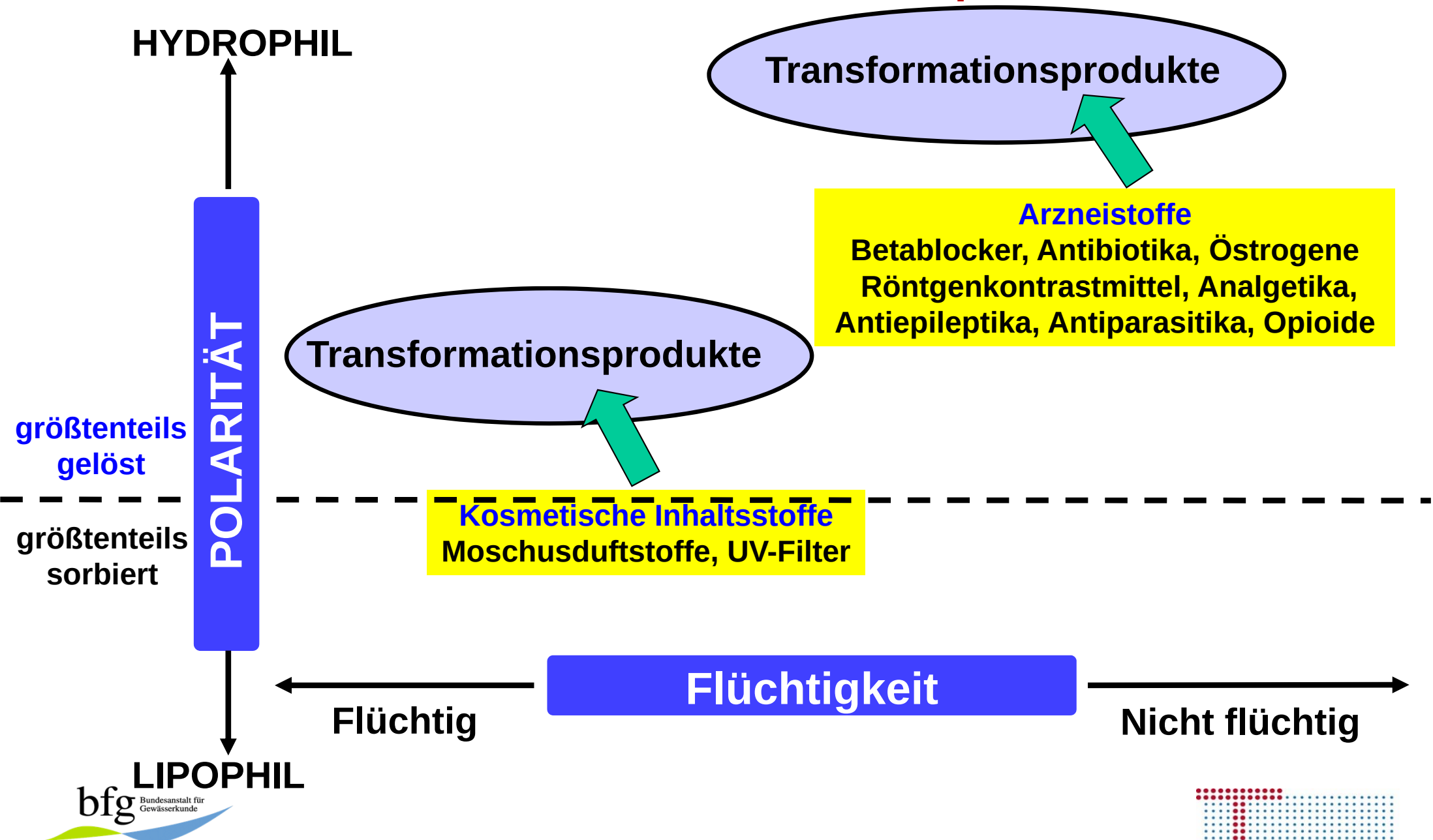
„Neuartige“ Mikroverunreinigungen (Beispiele)



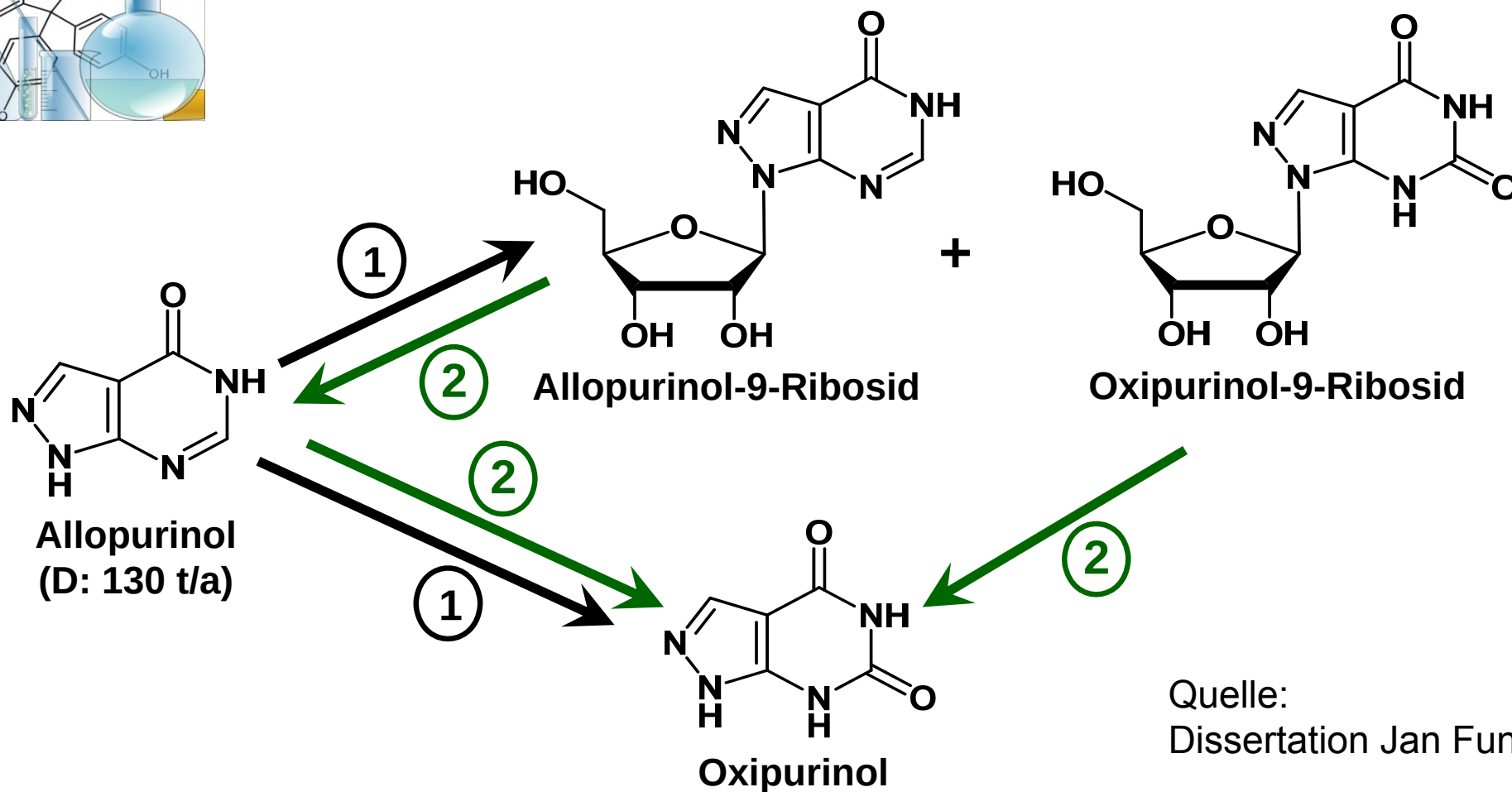
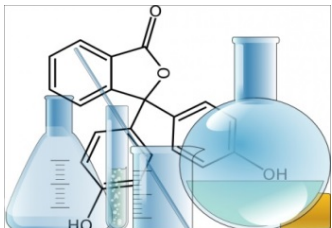
Überblick: Bildung von TPs im urbanen Wasserkreislauf



Polarität von Transformationsprodukten



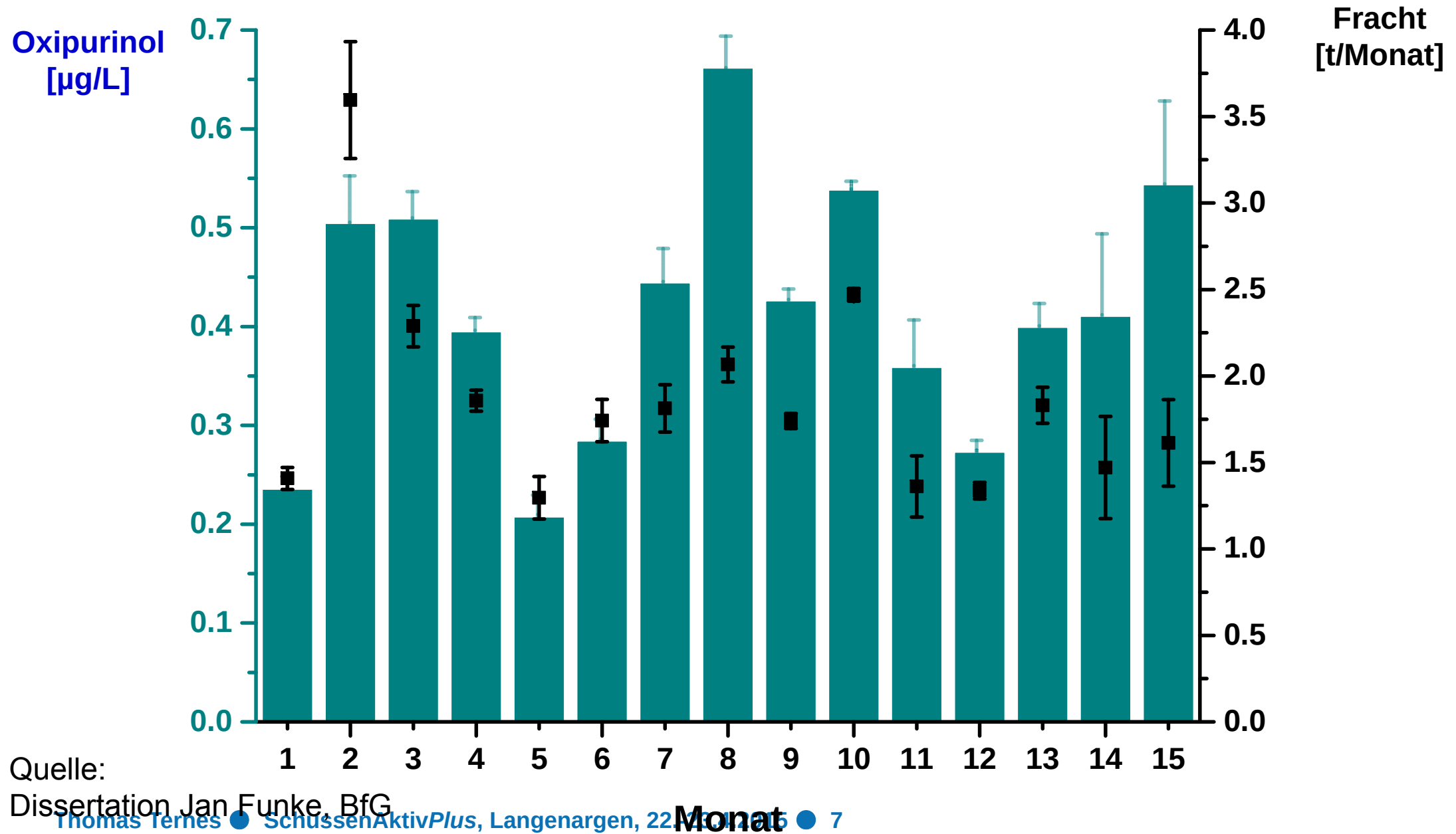
Oxipurinol: Indikatorsubstanz für gereinigtes Abwasser und abwasserhaltiges Flusswasser (BfG)



Quelle:
Dissertation Jan Funke, BfG

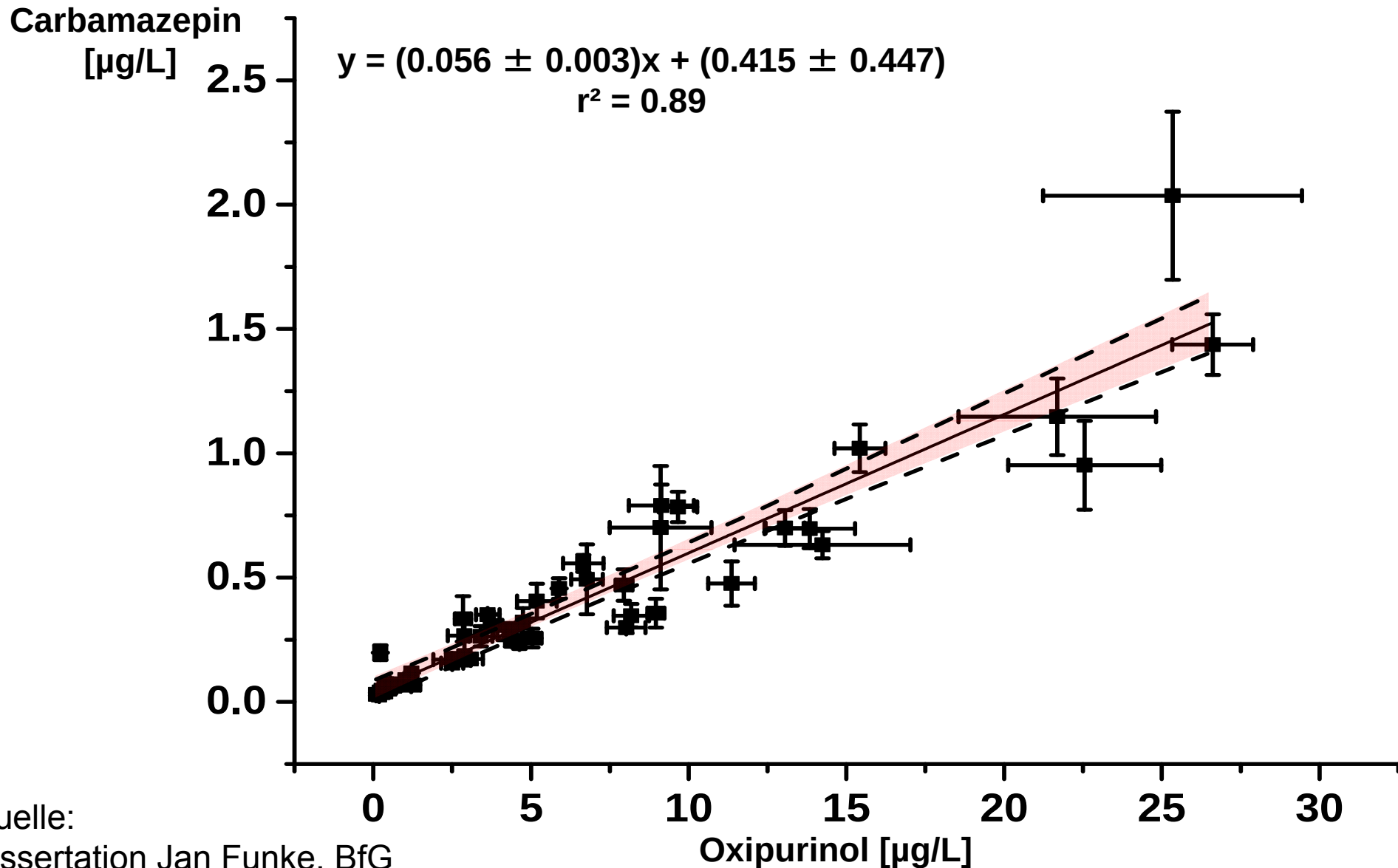
- ① Menschlicher Metabolismus ② Mikrobielle Spaltung (z.B. Belebtschlamm)

Nachweis von Oxipurinol im Rhein bei Koblenz (BfG)



Korrelation von Oxipurinol und Carbamazepin

Flusswasser und gereinigtes Abwasser

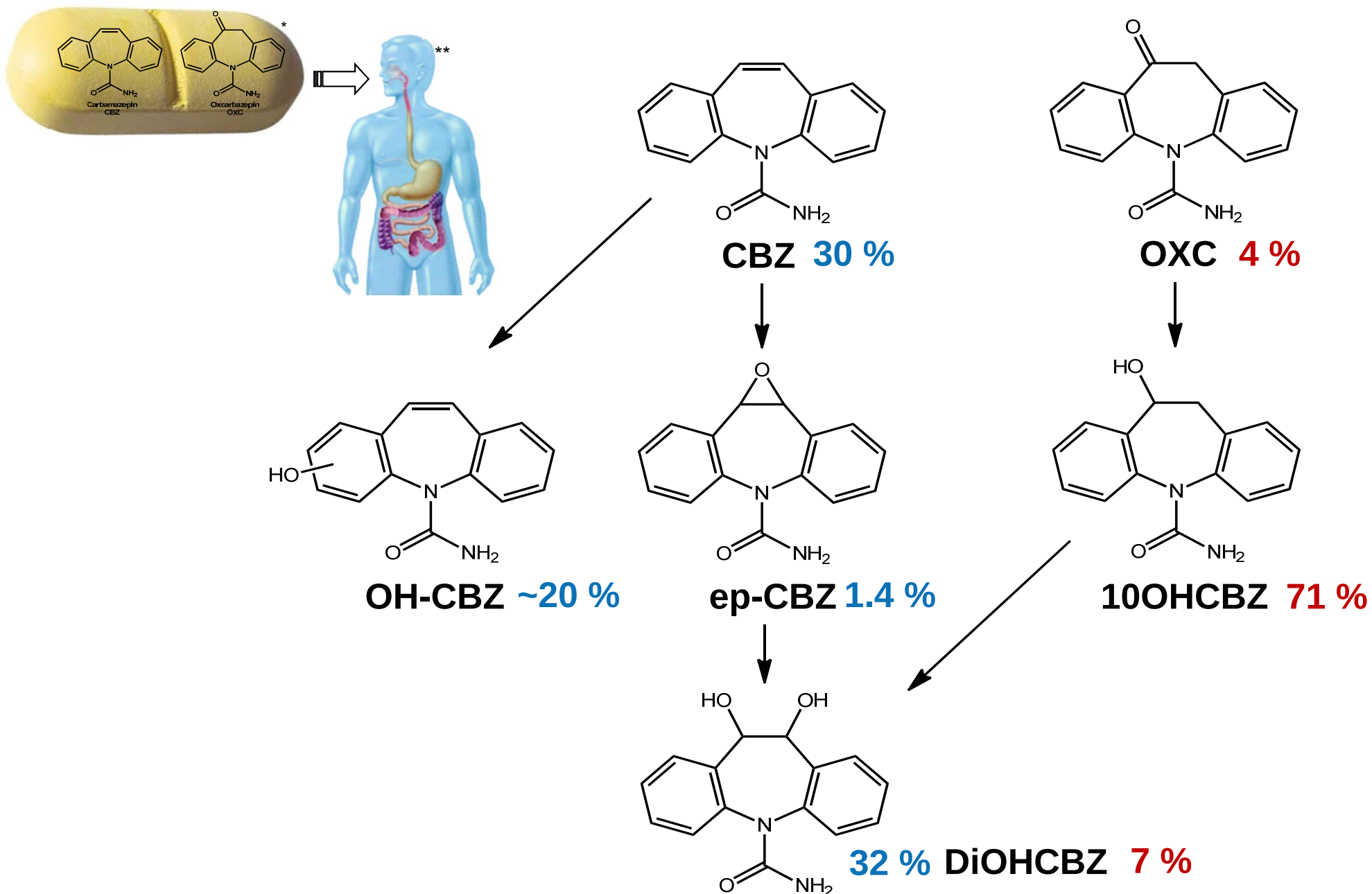


Quelle:

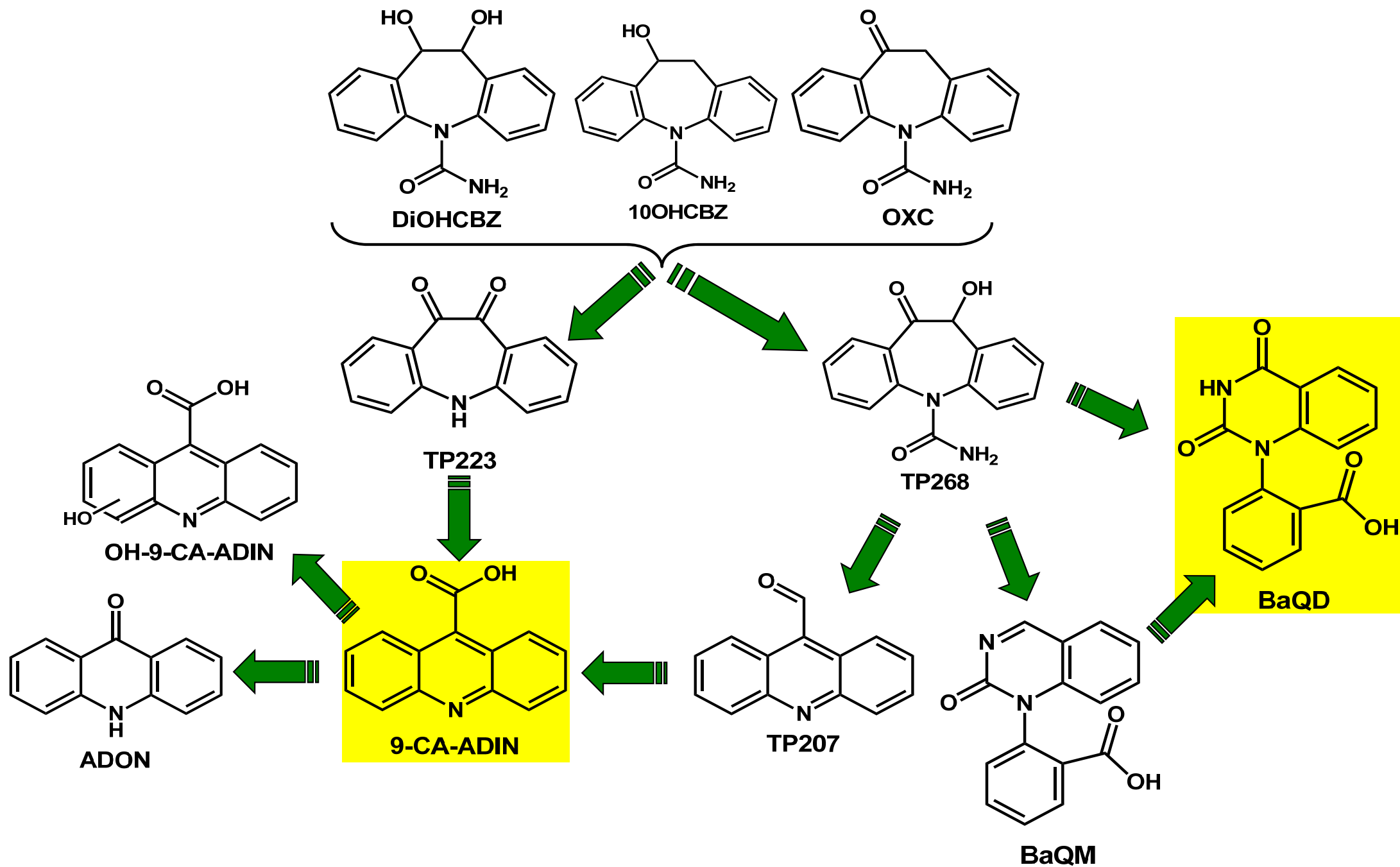
Dissertation Jan Funke, BfG

Thomas Ternes ● SchussenAktivPlus, Langenargen, 22.-23.4.2015 ● 8

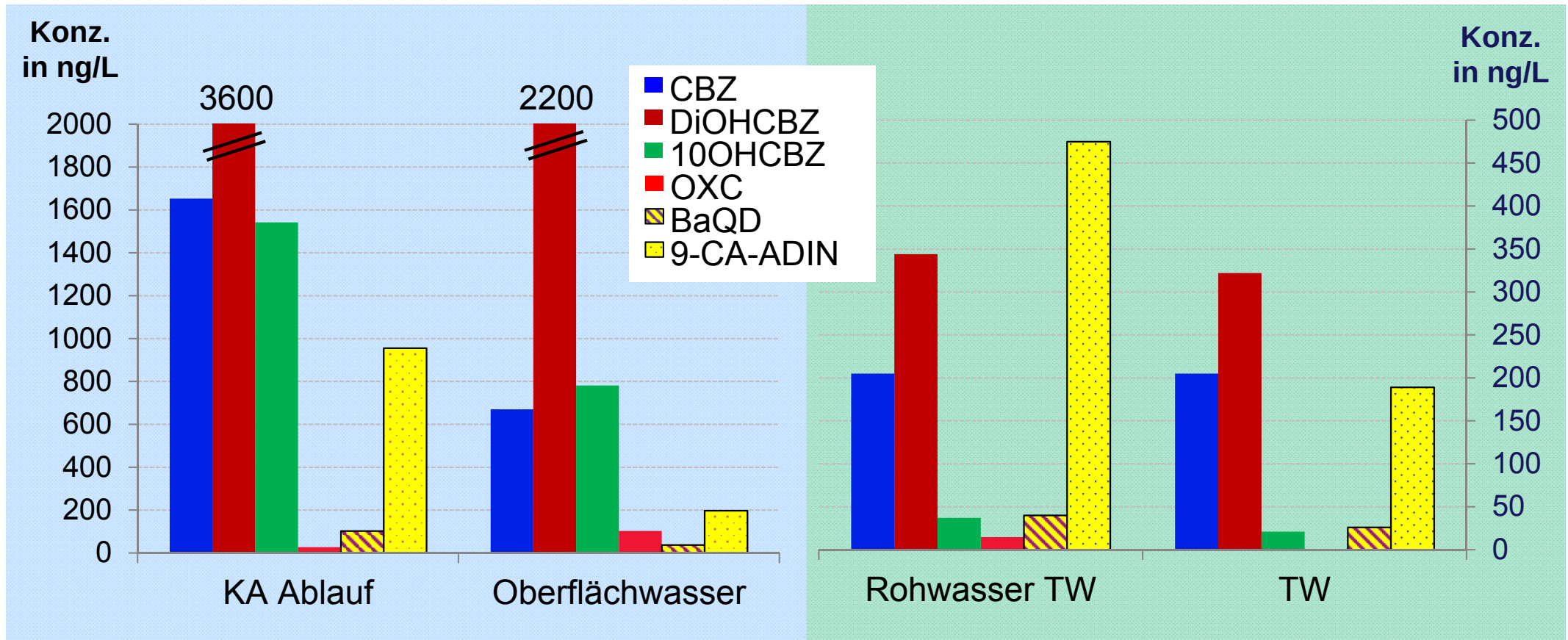
Carbamazepin und Oxcarbazepin - Humanmetabolismus



Mikrobiologischer Abbauweg von DiOHCBZ, 10OHCBZ und OXC



Vorkommen von Carbamazepin, Metaboliten und TP's (BfG)



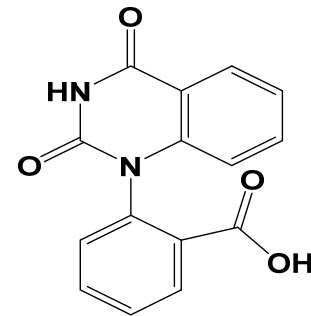
Quelle: Dissertation Elena Kaiser, BfG
Kaiser et al., ES&T, 2014, 48 (17), 10208-10216.

Carbamazepin TPs - Vorhergesagte Kanzerogenität nach Lazar (LMU, ZIB)

Lazar Home <http://www.in-silico.ch/>

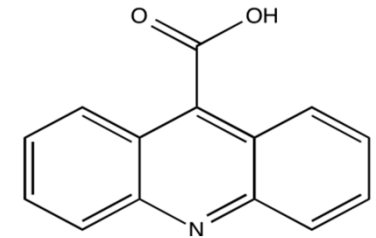
	Einzelzellen	Multizellen	Maus	Ratte	Hamster	ISSCAN Canc	Kazius-Bursi
CBZ	●	○	○	○	○	●	●
OXC	○	○	○	○	○	●	○
BaQD	○	●	○	○	○	○	○
ADON	●	●	●	●	○	●	●
TP207	●	●	●	●	○	●	●
9-CA-ADIN	●	●	●	●	○	●	●
8-Formyl-ADON	●	●	●	●	○	●	●
Acridin	●	●	●	●	○	●	●

blau: nachweisbar in Flusswasser und/oder Trinkwasser



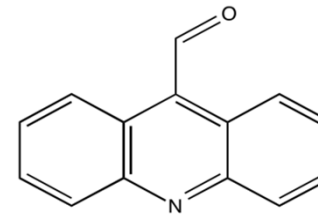
BaQD

(Kaiser 2014)



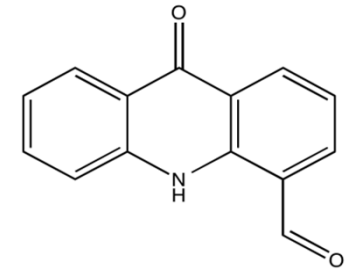
9-CA-ADIN

(Kaiser 2014)



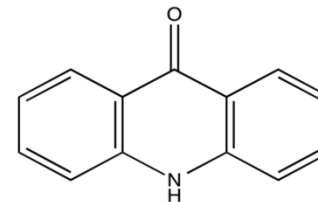
TP207

(Kaiser 2014)



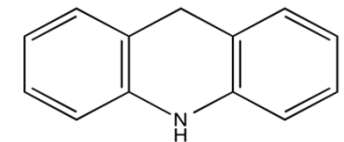
8-Formyl-ADON

(Hübner 2014)



ADON

(Kaiser 2014)

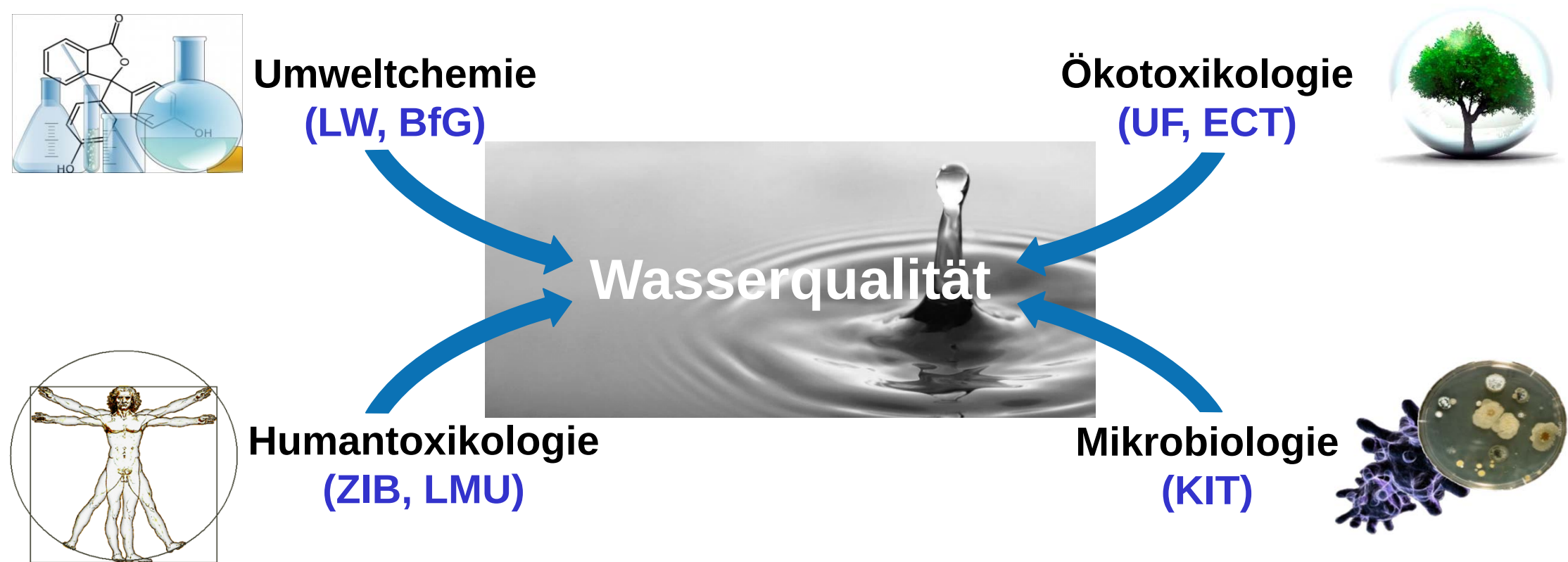


Acridin

(Pearce 2002)

Risikocharakterisierung basiert auf 4 Säulen

(Ulrike Schulte-Oehlmann, UF)



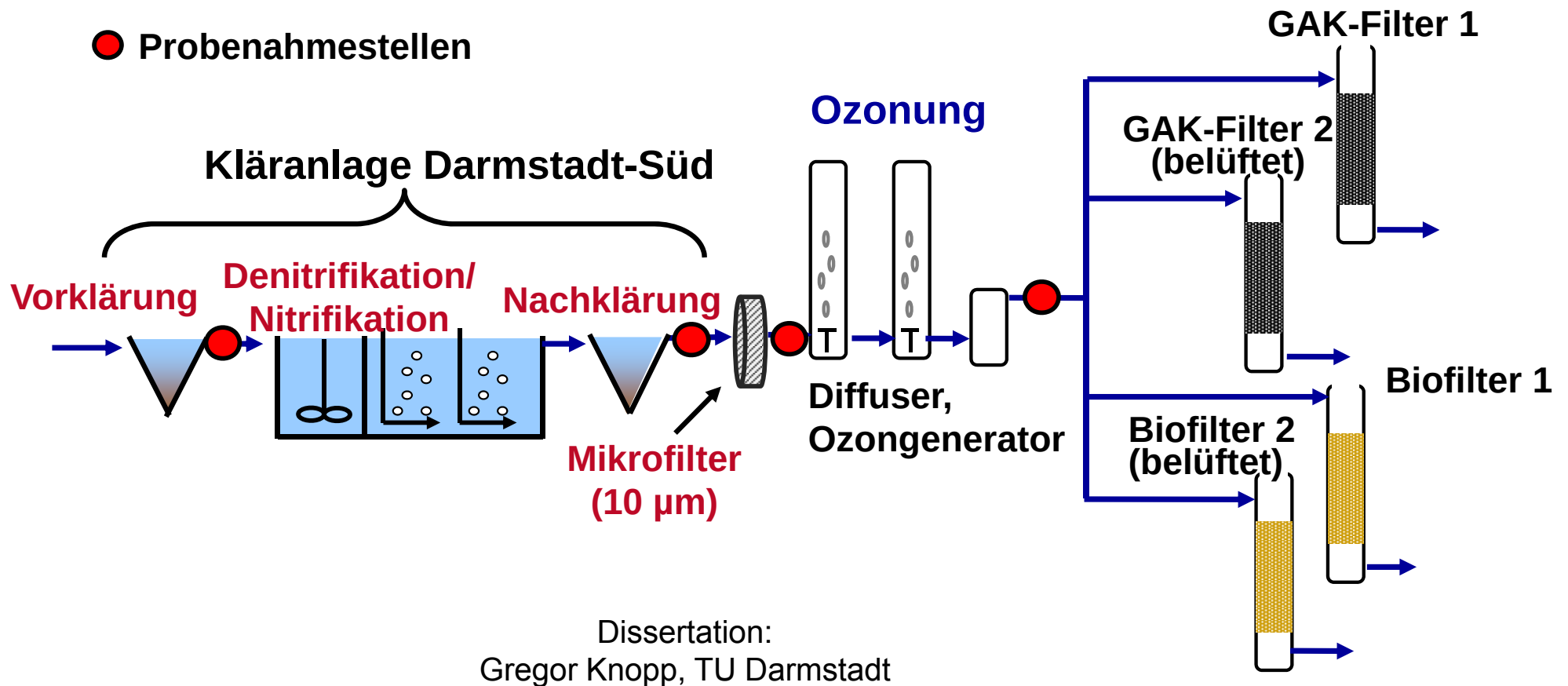
TransRisk-Modellregion

Wasserschutzgebiet „Donauried-Hürbe“



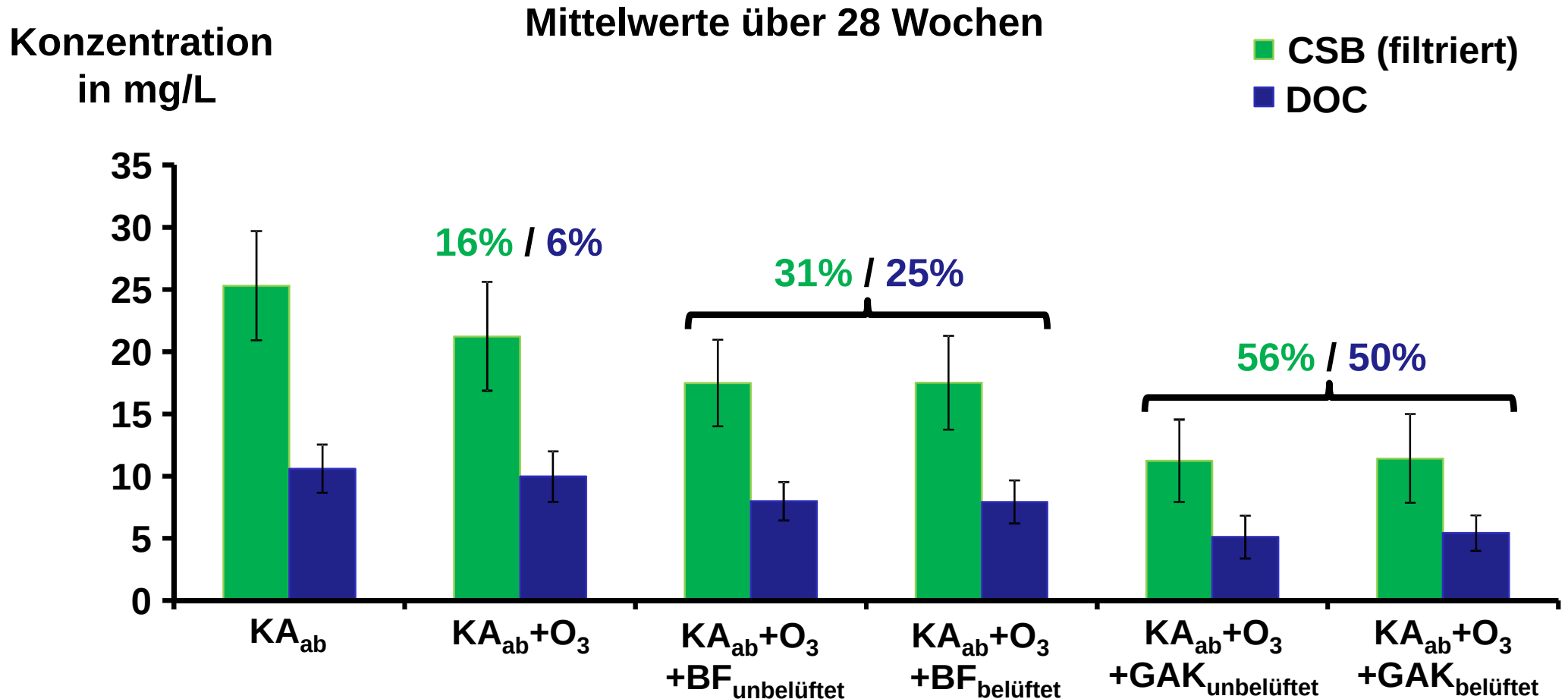
Neue weitergehende Behandlungsmaßnahmen (TUDa/WEDECO)

Biologische Behandlung + Ozonung + Bio-/Aktivkohlefiltration



CSB- und DOC-Entfernung in der Pilotanlage (TUDa)

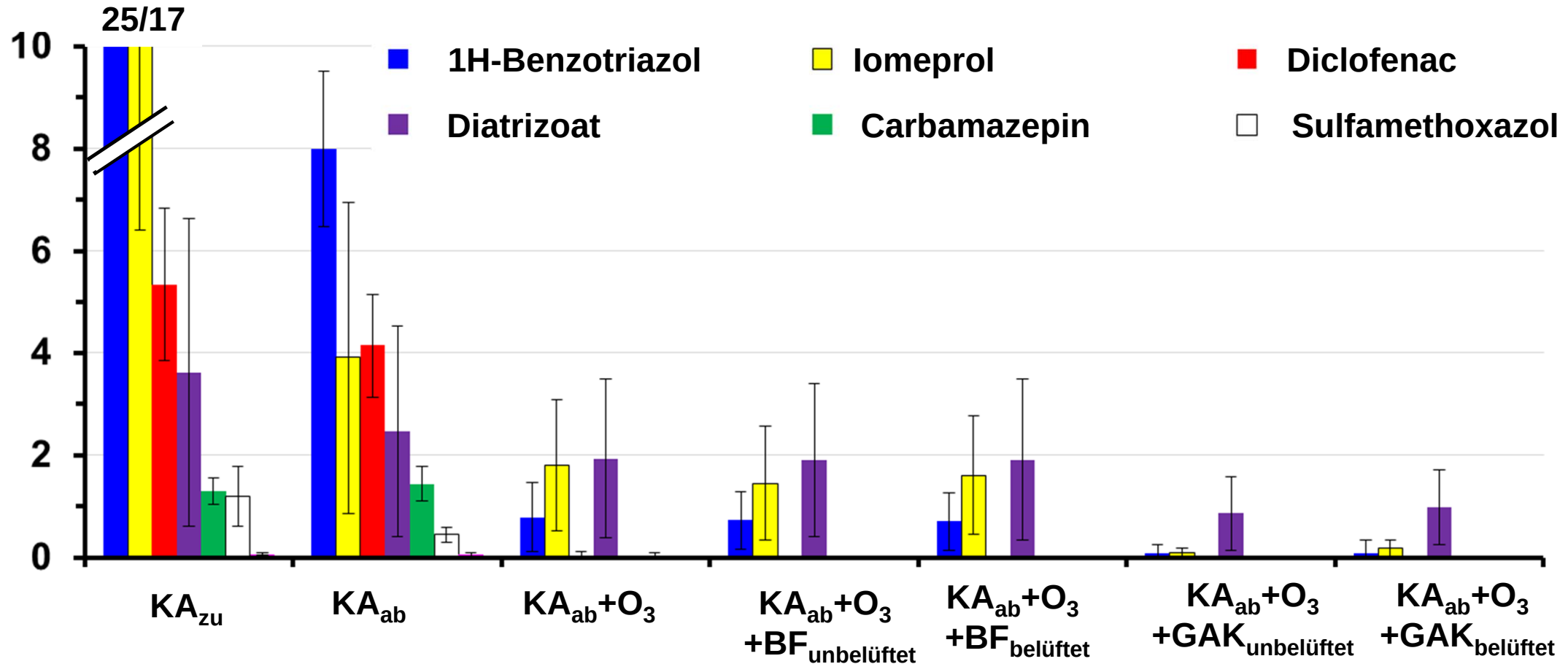
(O₃/DOC Verhältnis: 0.84 ± 0.15)



Eliminierung ausgewählter Spurenstoffe in der Pilotanlage (TUDa, LW)

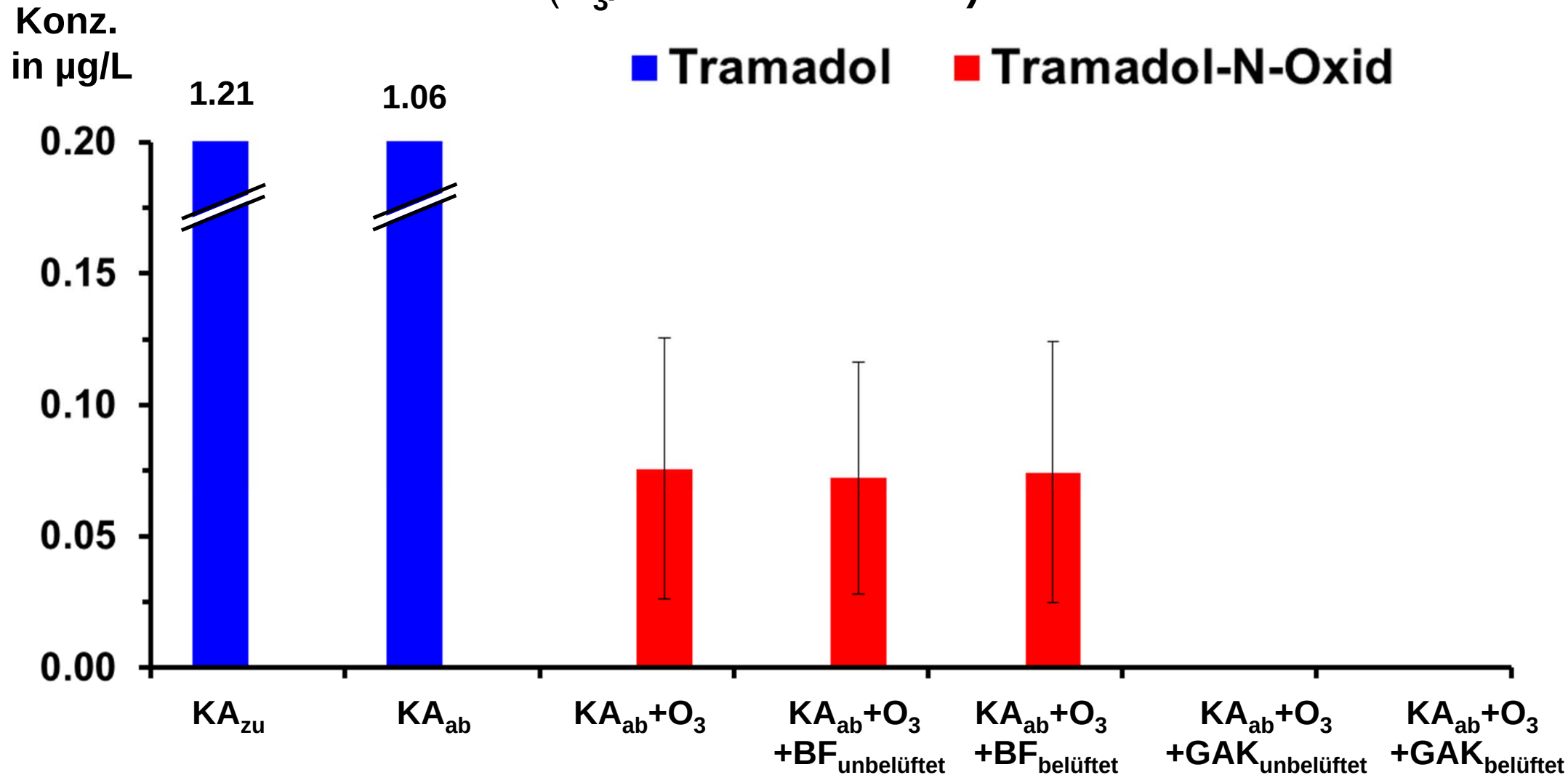
($O_3/DOC: 0.84 \pm 0.15$)

Konzentration
in $\mu g/L$



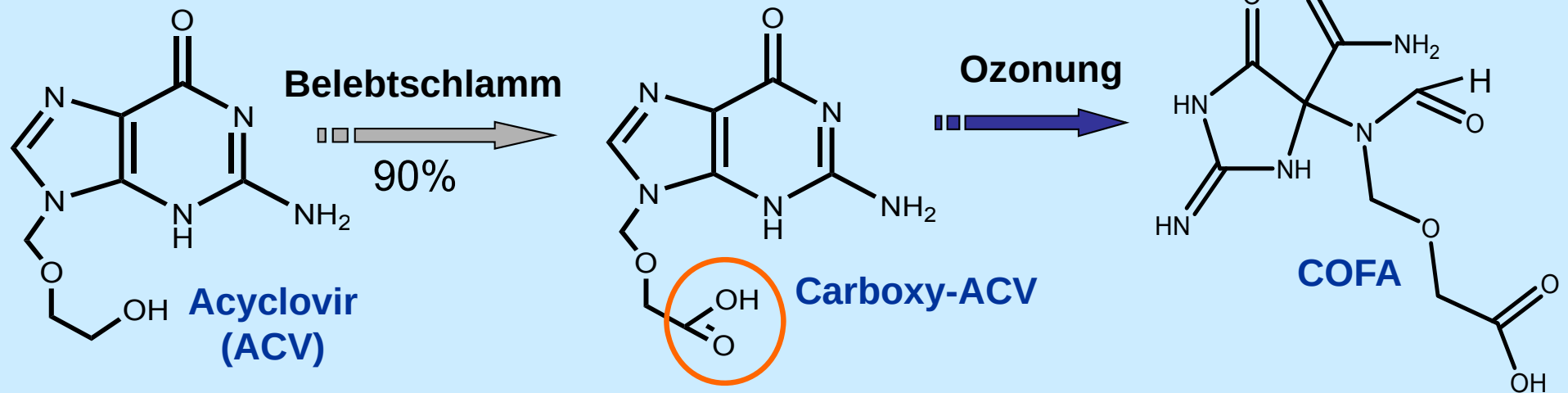
Eliminierung/Transformation von Tramadol in der Pilotanlage

(O_3/DOC : 0.84 ± 0.15)



Massenbilanzen: Transformation von Acyclovir (ACV)

Herpes Virus



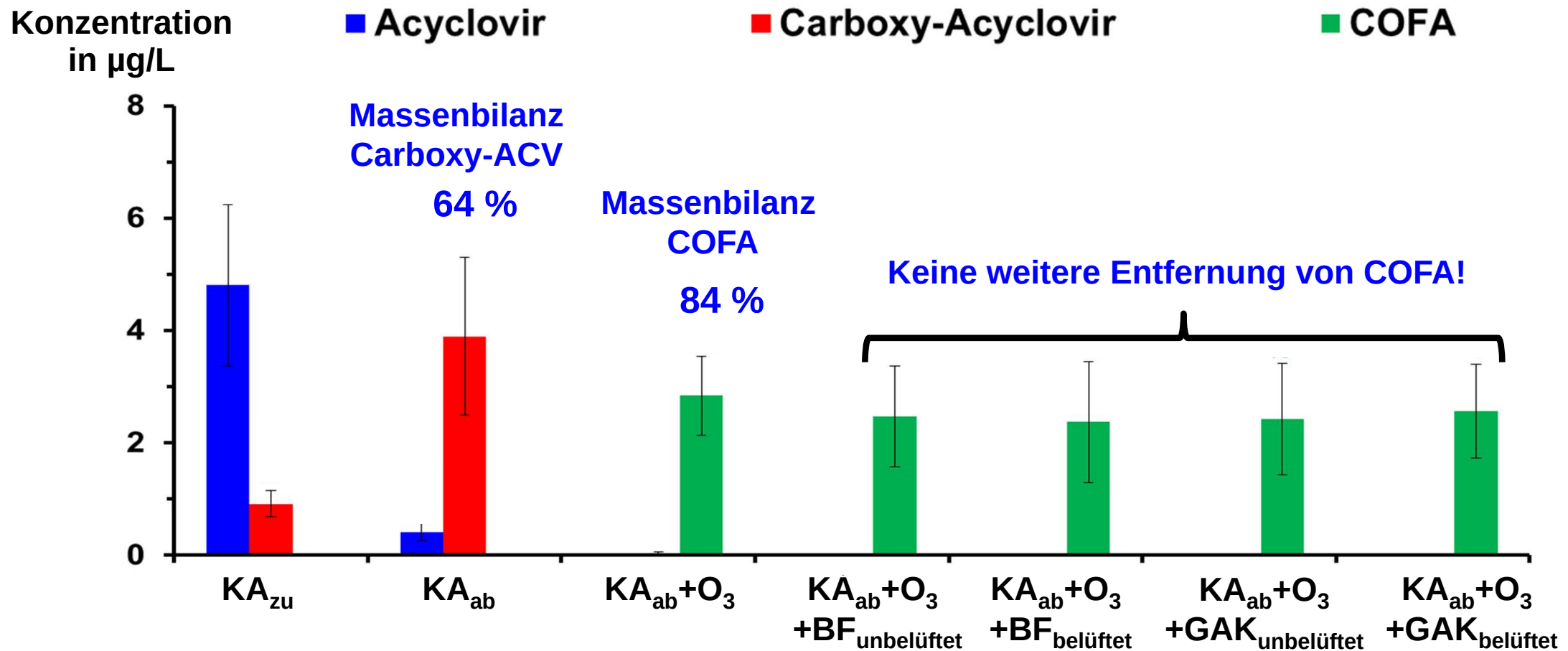
COFA

N-(4-Carbamoyl-2-imino-5-oxoimidazolidin)formamido-N-methoxyacetic acid

Quelle: Prasse et al, ES&T, 2011 & 2012

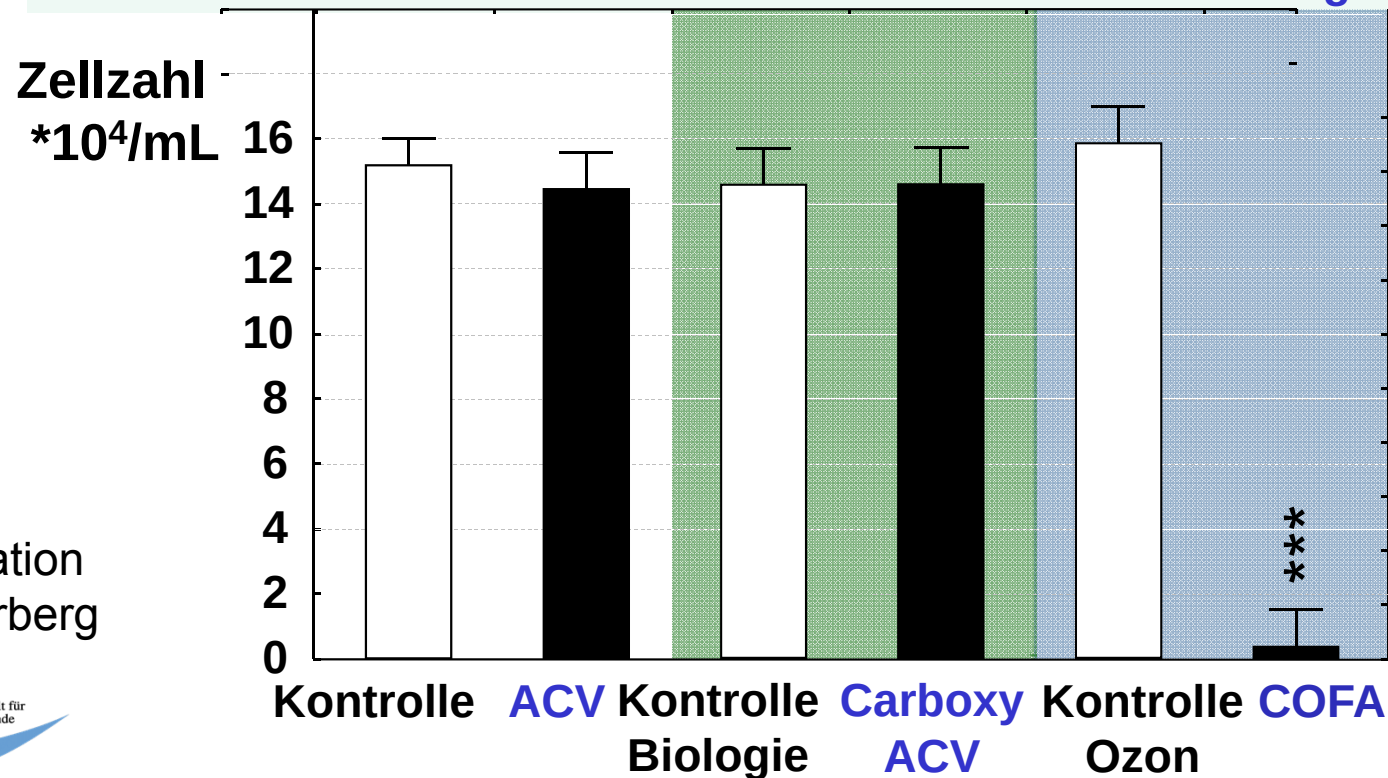
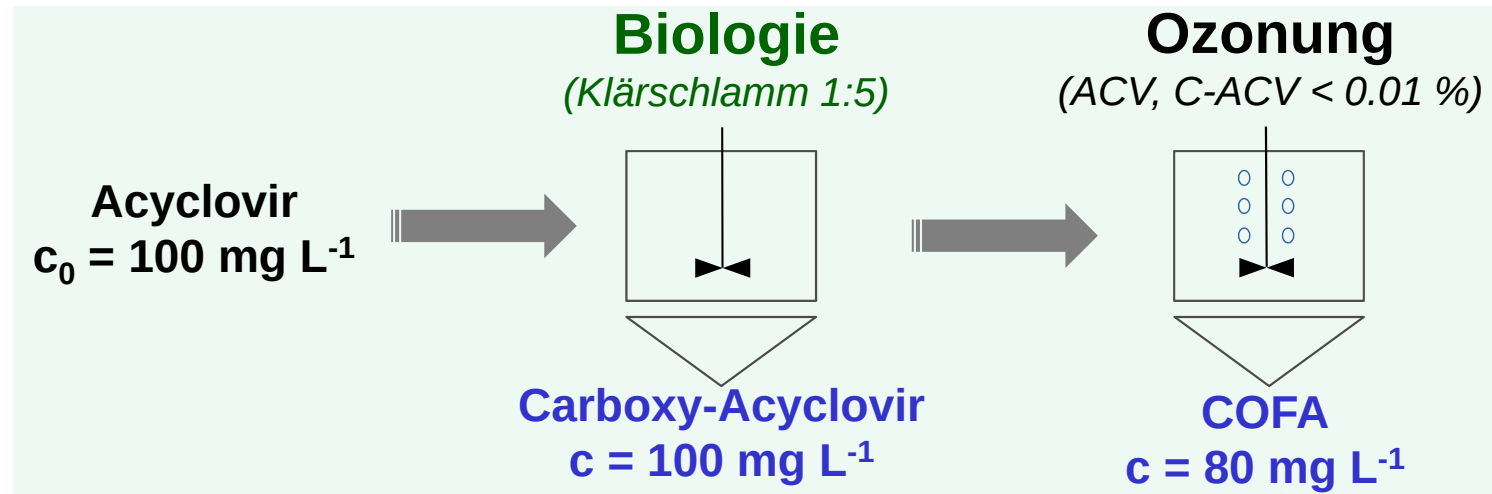
Bildung von Carboxy-ACV u. COFA in der Pilotanlage (TUDa, BfG)

($O_3/DOC: 0.84 \pm 0.15$)



Dissertation:
Gregor Knopp, TU Darmstadt

Toxizität von COFA gegenüber Grünalgen (ECT, BfG)

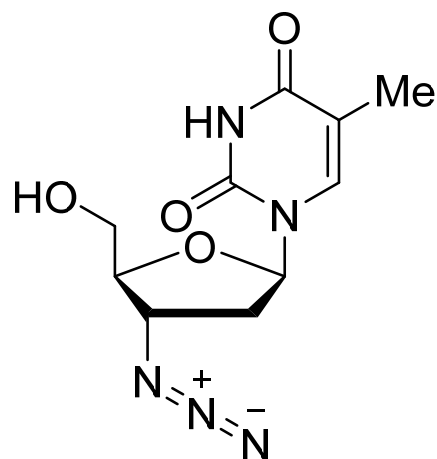


*** sign. Unterschiede im Vergleich mit allen anderen Behandlungen, Tuckey, $p < 0.01$

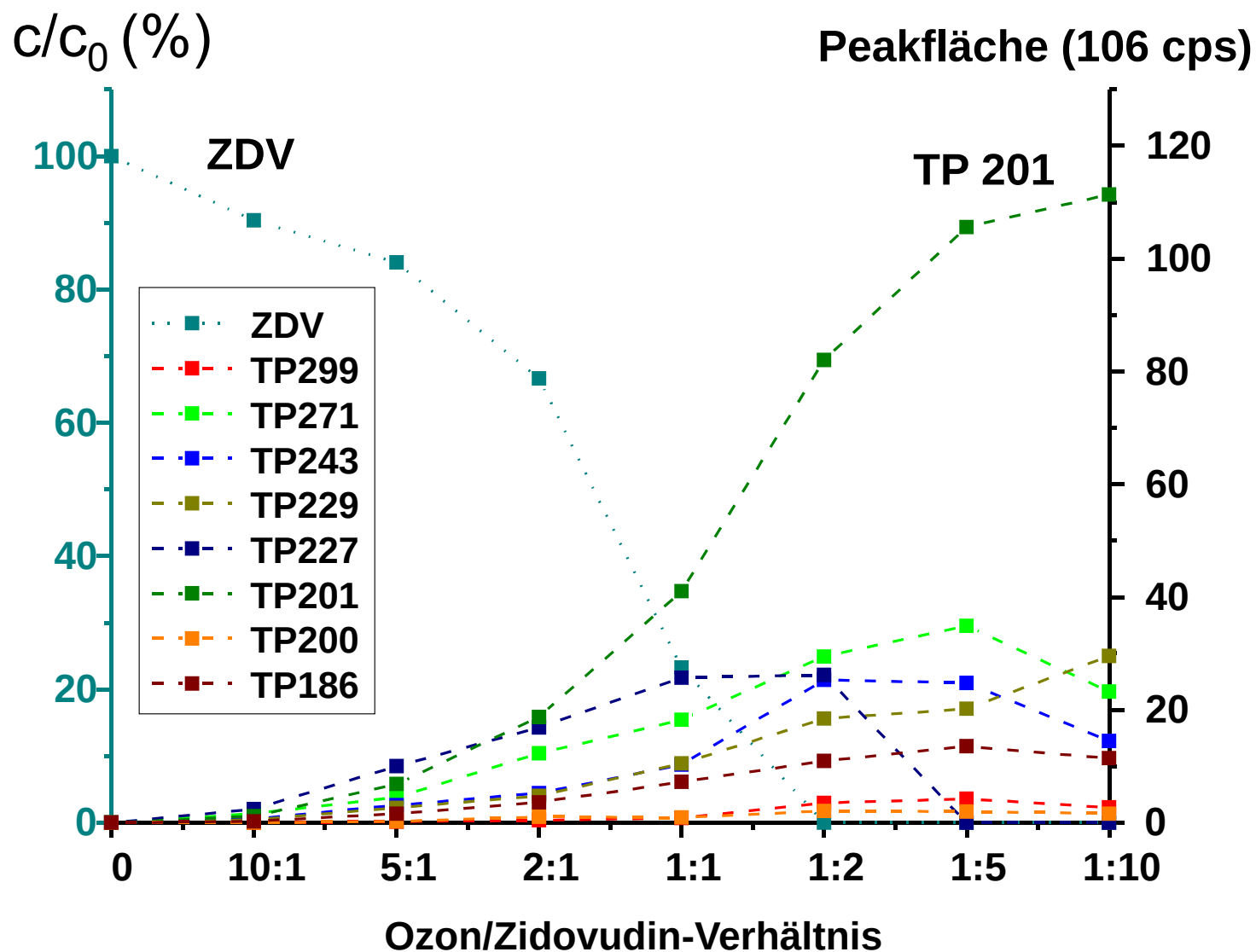
Quelle:
Dissertation
Lisa Vorberg

Transformation von Zidovudin in der Ozonung (BfG)

Zidovudin (ZDV)



Quelle:
Dissertation Jan Funke, BfG

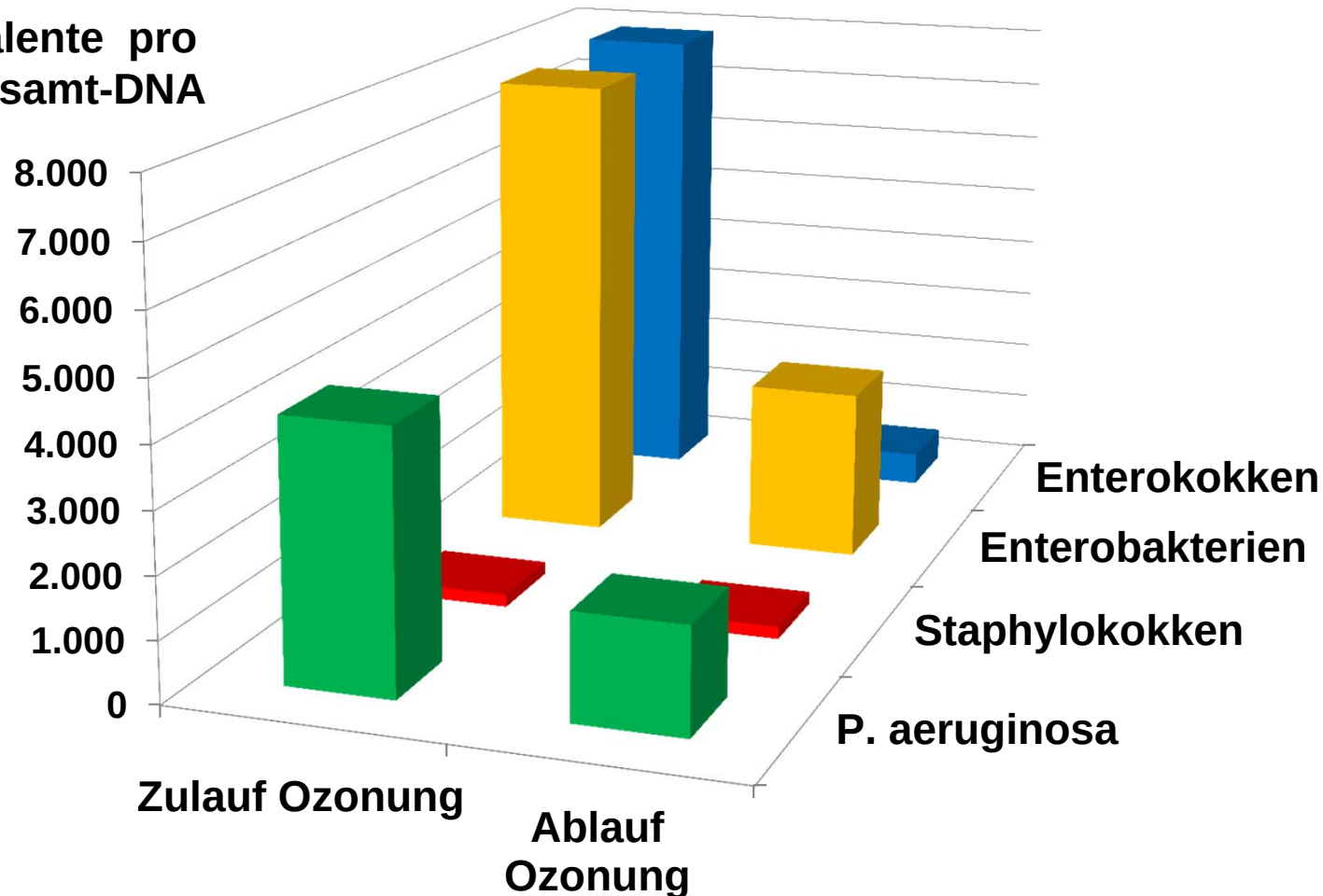


Molekularbiologische Ergebnisse bei der KA Darmstadt

Nachbehandlung: Ozonung (KIT, TUDa)



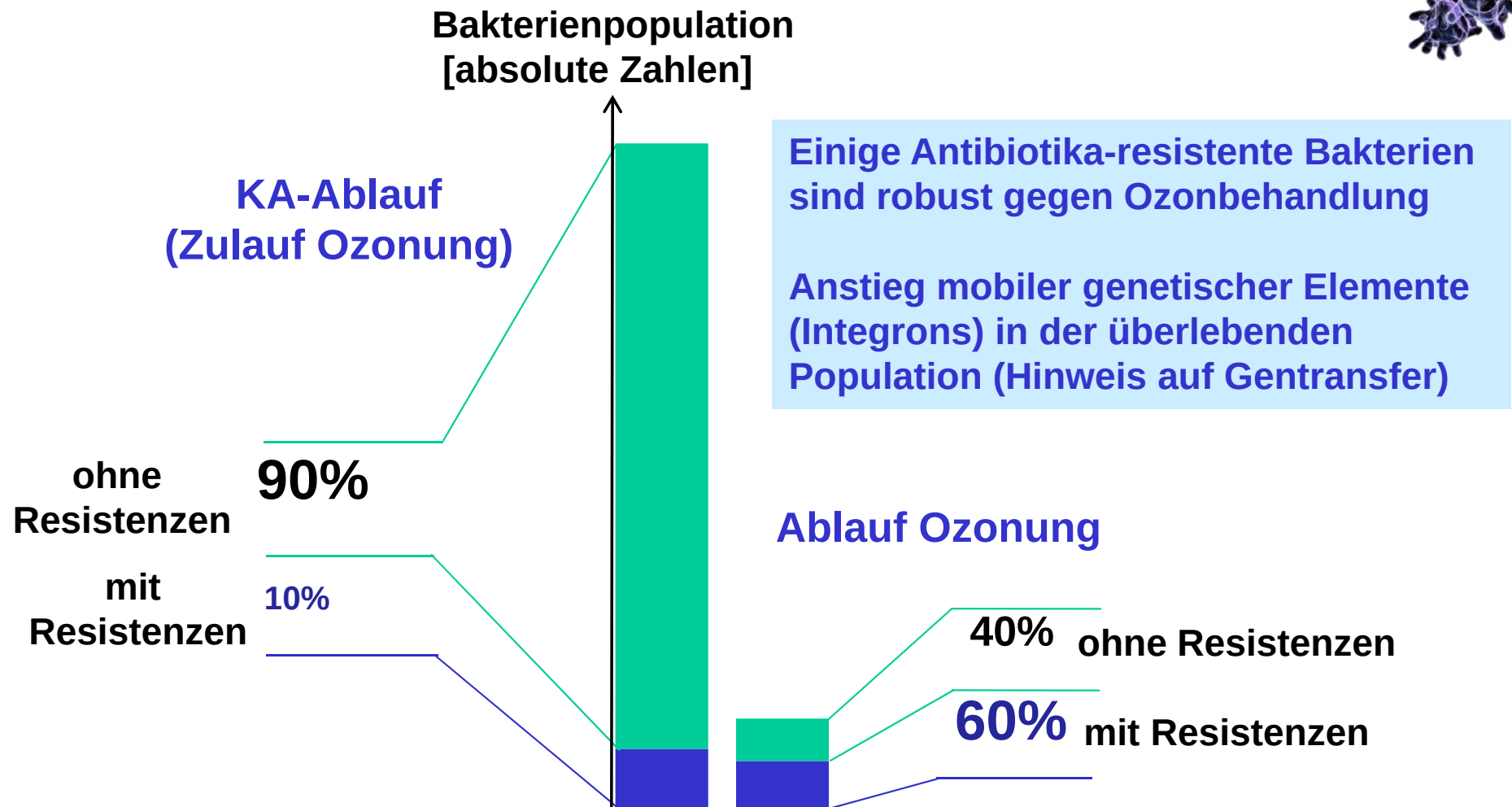
Zelläquivalente pro
100 ng Gesamt-DNA
qPCR



Antibiotikaresistenzen: Ergebnisse bei der KA Darmstadt

Nachbehandlung: Ozonung (KIT, TUDa)

(O_3/DOC : 0.84 ± 0.15)

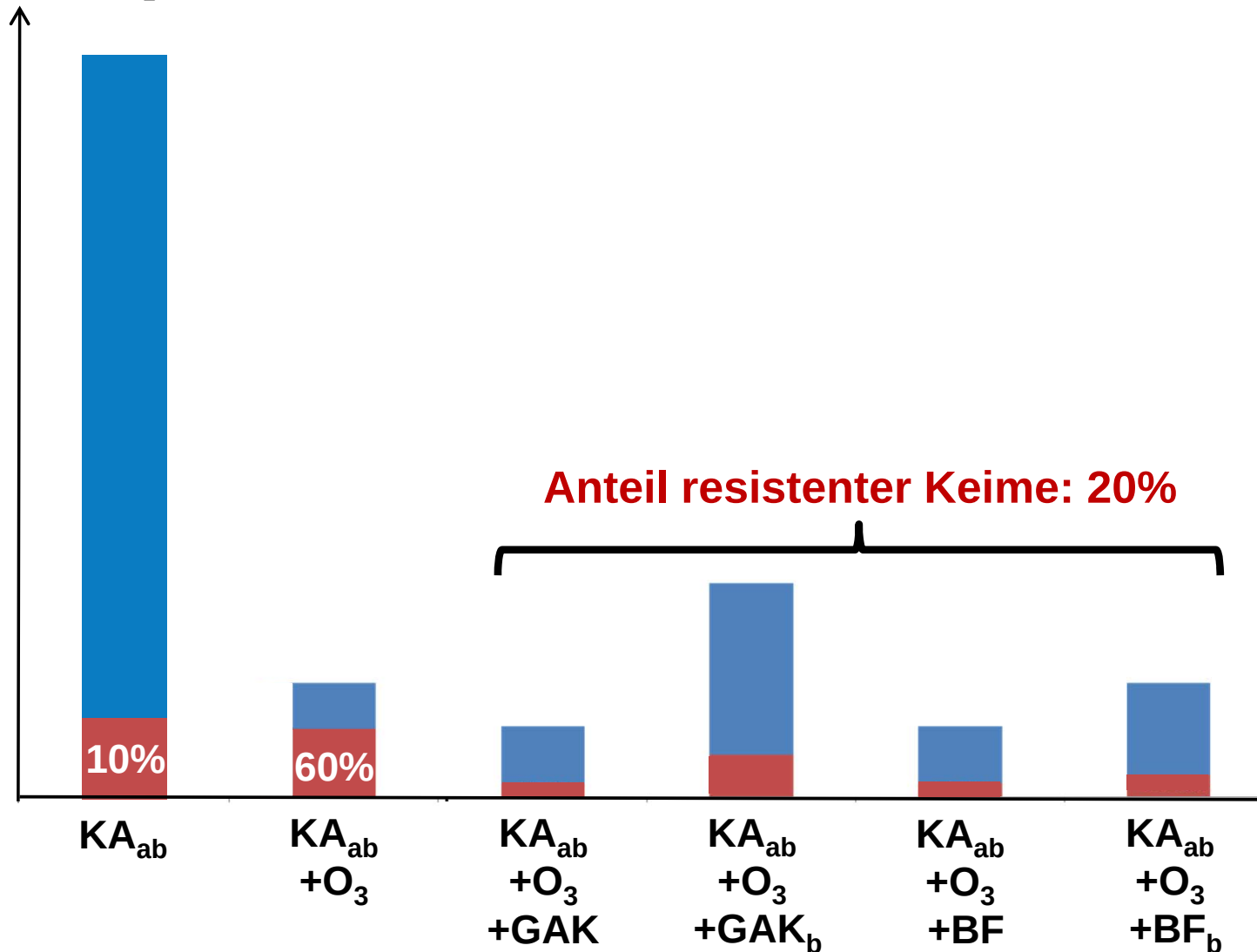


Antibiotikaresistenzen: Ergebnisse bei der KA Darmstadt

Nachbehandlung: Ozonung (KIT, TUDa)

(O_3/DOC : 0.84 ± 0.15)

Bakterienpopulation
[absolute Zahlen]



Übersicht *in-vitro* Assays und *in-vivo* Biotests (UF, ECT)



■ *In-vitro* Assays

■ Nukleäre Rezeptoren (Hefereportergeren-Assays, ISO/DIN-Entwurf):

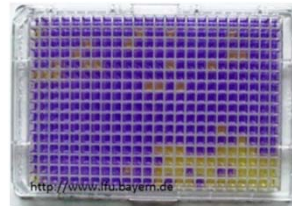
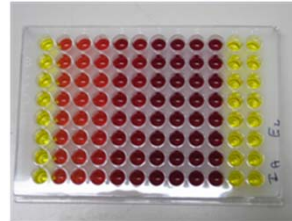
- Östrogen-Rezeptor (YES / YAES)
- Androgen-Rezeptor (YAS / YAAS)
- Aryl-Hydrocarbon- oder Dioxin-Rezeptor (YDS)
- Andere: Vitamin D- (VDR), Thyronin- (TR), Retinsäure-Rezeptor (RAR)

■ Gentoxizität / Mutagenität:

- *umuC*-Gentoxizitätstest (ISO 13829)
- Ames-Fluktuationstest (ISO 11350)

■ Zytotoxizität:

- GH3-Zellen (Hypophyse der Ratte, SOP)



■ *In-vivo* Biotests

■ Wachstumshemmung *Lemna minor* (OECD 221)

■ Fortpflanzungstest *Daphnia magna* (OECD 211)

■ Fortpflanzungstest *Potamopyrgus antipodarum* (OECD-Entwurf)

■ Wachstums-/Fortpflanzungstest *Lumbriculus variegatus* (OECD 225)

■ Mortalität von *Gammarus fossarum*

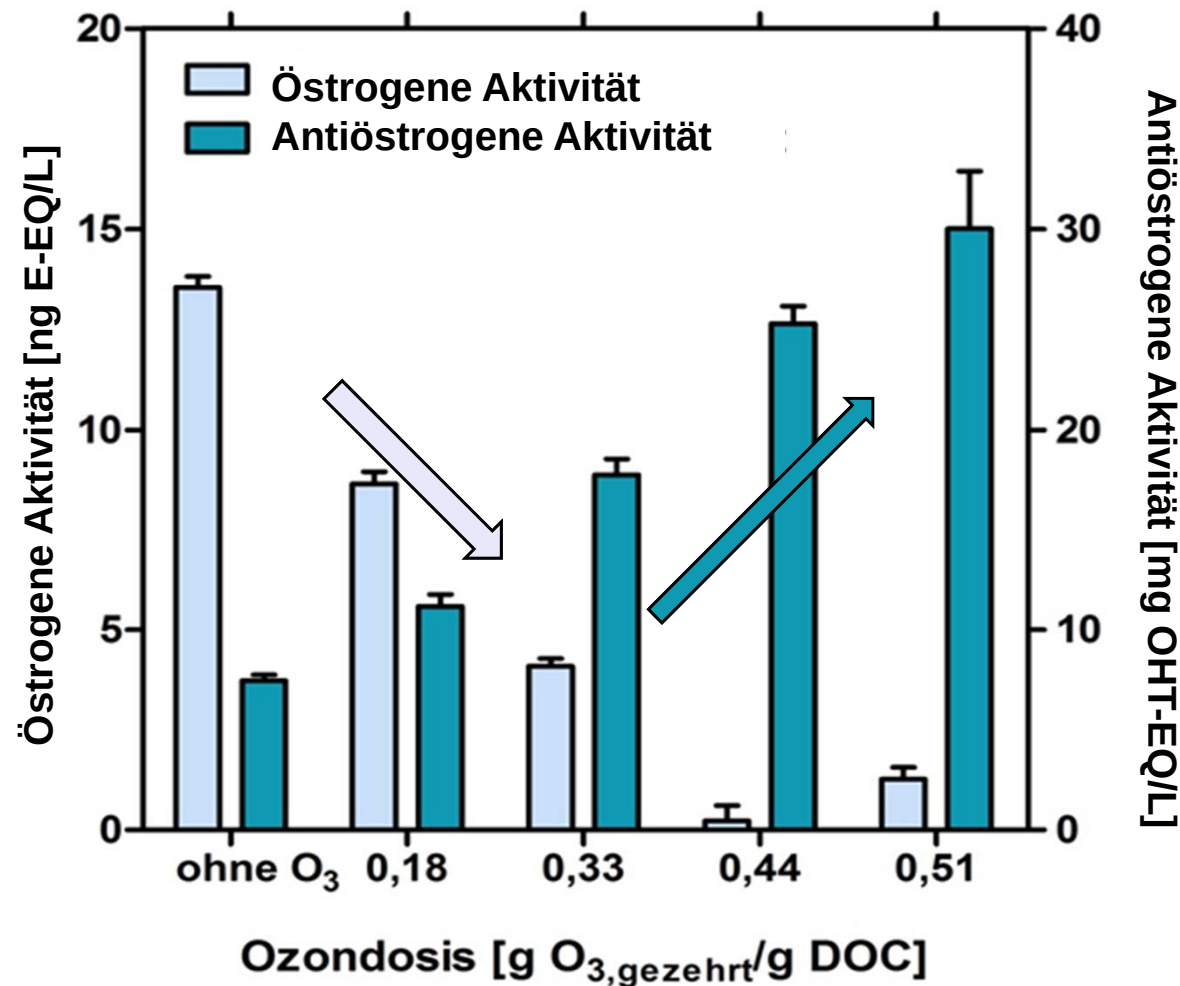


Ergebnisse in-vitro-Assays mit zunehmender Ozondosis (UF)

- Östrogene Wirkpotentiale nehmen mit steigender Ozondosis ab
- Anti-östrogenartige Wirkpotentiale nehmen mit steigender Ozondosis zu
- Biofilter und GAC führten zu keiner Reduktion der anti-östrogenen Aktivitäten



Zunehmende Ozondosis



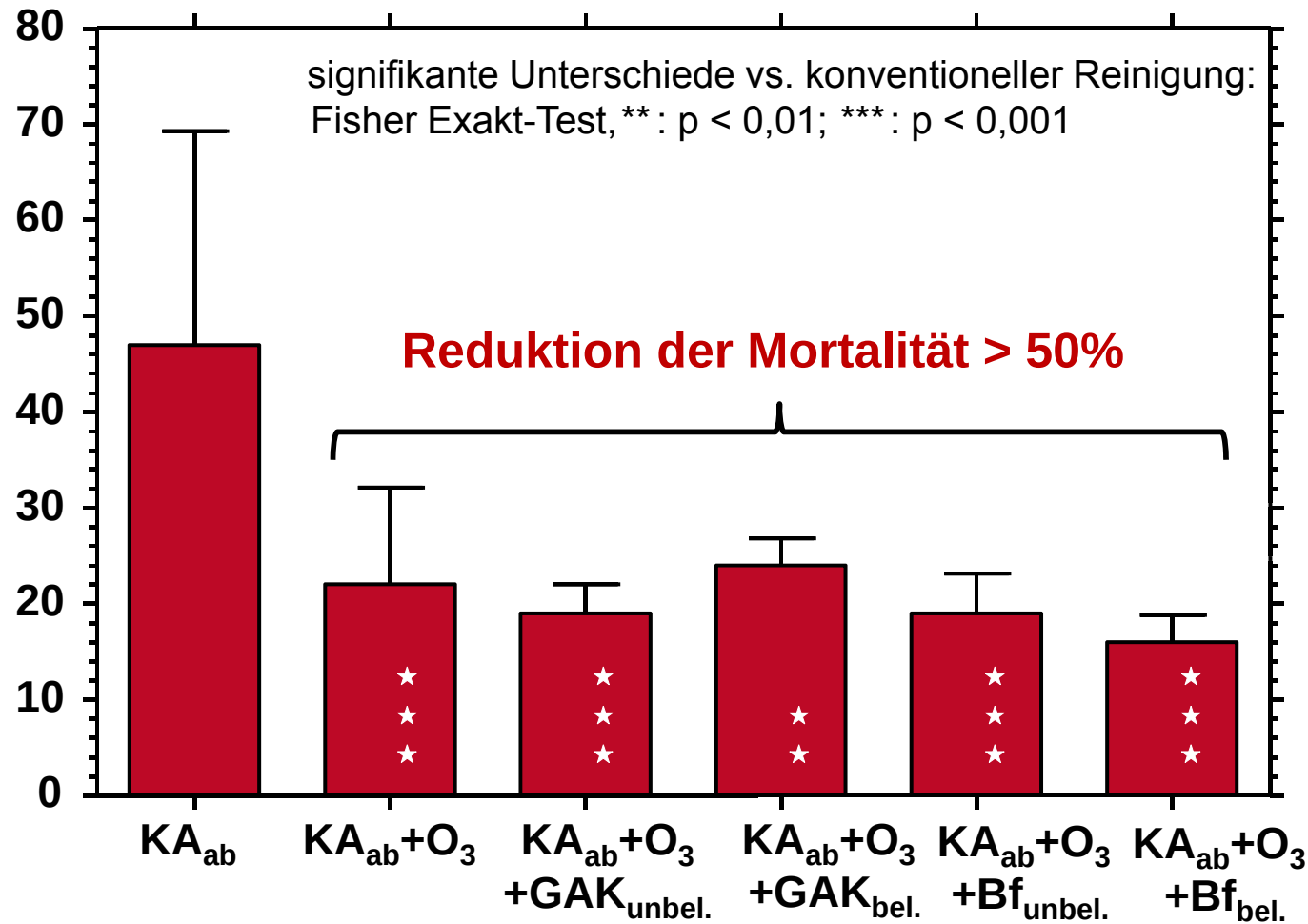
On-Site-Test mit *Gammarus fossarum*

Pilotkläranlage (TUDa, UF)



Mortalität wird durch weitergehende Reinigungsverfahren eliminiert

Mortalität
in %



Zusammenfassung Ökotoxikologiebewertung

In-vitro-Tests (nativ)



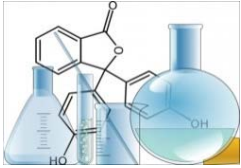
In-vivo-Tests (on-site)



Verwendeter Biotest	YES	Anti-YES	YAS	Anti-YAS	Lumbriculus variegatus		Daphnia magna	Lemna	Potamopyrgus antipodarum	Gammarus fossarum
Aufbereitungsverfahren					Test1	Test2				
KONVENTIONELL	+	+	-	-	+	+	-	+	+	+
OZON	grün	rot	gelb	gelb	grün	grün	gelb	gelb	grün	grün
OZON +GAC belüftet	grün	rot	gelb	gelb	grün	grün	gelb	rot	grün	grün
OZON +GAC unbelüftet	grün	rot	gelb	gelb	grün	grün	gelb	gelb	grün	grün
OZON +BIOFILTER belüftet	grün	rot	gelb	gelb	grün	grün	gelb	gelb	grün	grün
OZON +BIOFILTER unbelüftet	grün	rot	gelb	gelb	grün	grün	gelb	gelb	grün	grün

Rot: schlechter; **gelb:** gleich; **grün:** besser als Kläranlagenablauf

TransRisk: Schlussfolgerungen



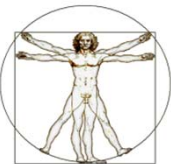
Sowohl in der **biologischen Abwasserreinigung** als auch in der **Ozonung** werden stabile TPs gebildet, die teilweise (öko)toxisch sein können. Nachbehandlung: Sie werden eher durch GAC als durch Biofilter entfernt.



Erhöhte Entfernung **pathogener Mikroorganismen durch Ozonung**; **der Anteil antibiotikaresistenter Keime steigt an**, verringert sich jedoch durch GAC/Biofilter.



Im KA-Ablauf waren **deutliche Wirkungen bei in-vitro-/in-vivo-Tests** nachweisbar, die durch O_3 /GAC oder O_3 /Biofilter reduziert/eliminiert wurden. (Ausnahme: anti-östrogene Wirkungen)



Moleküldynamische (MD) Simulation ist ein wichtiges Werkzeug für eine erste Abschätzung der humantoxikologischen Bedeutung der TPs

Perspektiven für die Praxis

TransRisk Bewertungskonzept für Ozon/Biofilter, Ozon/GAC:
basierend auf chemischen, ökotoxikologischen und mikrobiologischen Daten

- 1) Entfernung allgemeiner Indikatorsubstanzen (ca. 25)
- 2) Bildung/Entfernung von Transformationsprodukten (z.B. COFA, Tramadol-N-Oxid)
- 3) Abundanz fakultativ pathogener Bakterien (z.B. Enterokokken)
- 4) Abundanz antibiotika-resistenter Bakterien (z.B. gegen Vancomycin)
- 5) Effekte bei in-vitro-Studien (z.B. YES, YAES)
- 6) Effekte bei in-vivo-Studien (z.B. *Gammarus fossarum*, *Potamopyrgus antipodarum*)

Optimale Nachbehandlung (tendenzielle Verbesserung):

- a) Ozon (1, 3, (5), 6)
- b) Ozon/Biofilter (1, 3, 4, (5), 6)
- c) Ozon/GAC (1-6)

Antworten basierend auf den TransRisk-Ergebnissen

Brauchen wir eine 4. Reinigungsstufe für kommunale Kläranlagen?

Ja, und zwar wenn

- a) der Anteil an gereinigtem Abwasser im Gewässer hoch ist,
oder**
- b) das Gewässer als Trinkwasserressource dient**

Allerdings benötigen wir ein reproduzierbares Bewertungskonzept, mit dem die Erreichung der Qualitätsziele klar erkennbar ist.

TransRisk-Konsortium



Danke für die finanzielle Unterstützung
BMBF

Danke für Ihr Aufmerksamkeit

