

# Fachforum Ressourcen – Wasser

Donnerstag, 30.11.2017, 13:30 bis 19.00 Uhr bei Fa. Gelsenwasser

*Astrid Rehorek*



## **Reaktionsmechanismen, Biowirksamkeit und Behandlungsverbesserungen zu industriell wichtigen anthropogenen Stoffen in Wasserkreisläufen**

*Benjamin Frindt, Karl Mocha, Matthias Balsam, Christoph Steiner, Astrid Rehorek*

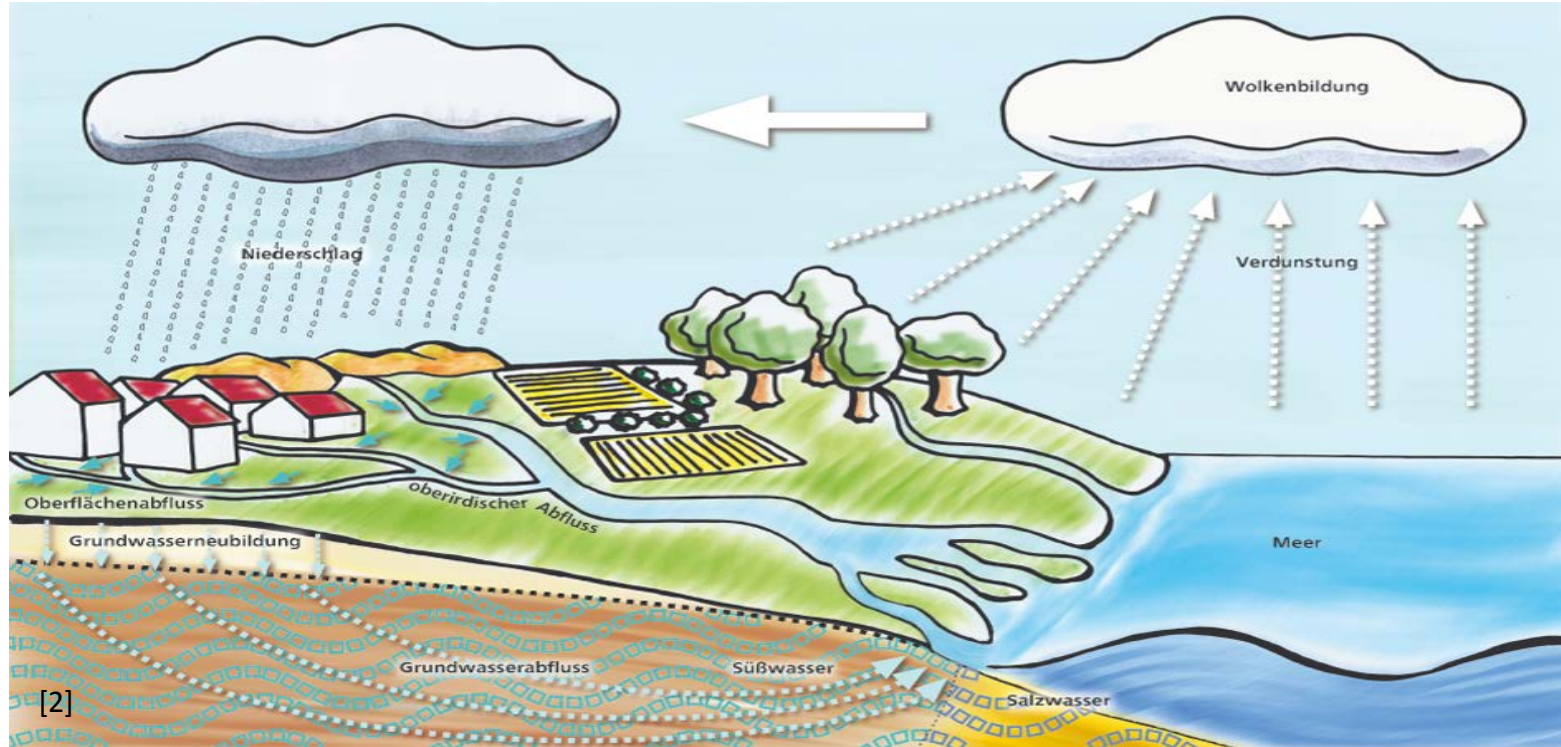
# Vorstellung

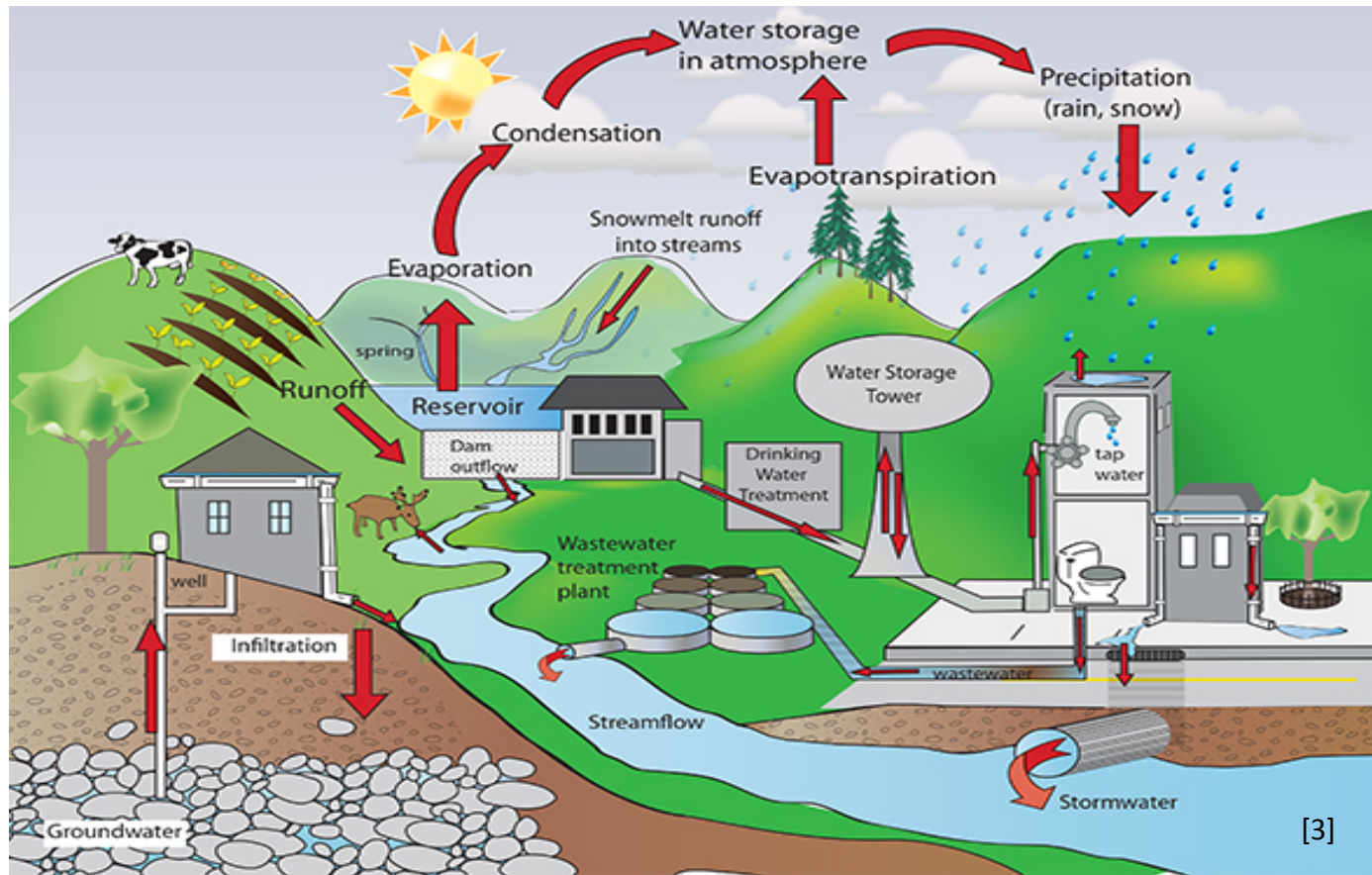
## STEPS

Institute of  
Sustainable Technologies  
for Environmental and  
Production Processes



# Der natürliche Wasserkreislauf





...und dazu  
der  
mensch-  
liche bzw.  
industrielle  
Wasser-  
kreislauf ...!

[3]

## Anthropogene Stoffe

„Anthropogene Spurenstoffe sind organische Schadstoffe wie **Humanpharmaka**, **Industriechemikalien**, Körperpflegemittel, Waschmittelinhaltsstoffe, Nahrungsmittelzusatzstoffe, Additive in der Abwasser- und Klärschlammbehandlung, **Veterinärpharmaka**, **Pestizide** bzw. Herbizide und Insektizide sowie Futterzusatzstoffe“.



\*<http://de.dwa.de/anthropogene-spurenstoffe-im-wasserkreislauf.html>





## Untersuchungen zu anthropogenen Stoffen am Arbeitskreis PRA&PAT Center

- Industriechemikalien: Aminolon, Azofarbstoffe, Mikroplastik
- Tierdesinfektionsmittel: Quartäre Ammoniumverbindungen **QAV**
- Breitband- bzw. Totalherbizid: **Glyphosat** und sein Metabolit AMPA (Roundup von Fa. Monsanto)

# Biologische Sanierung und Aufklärung von Reaktionsmechanismen zu anthropogenen Stoffen



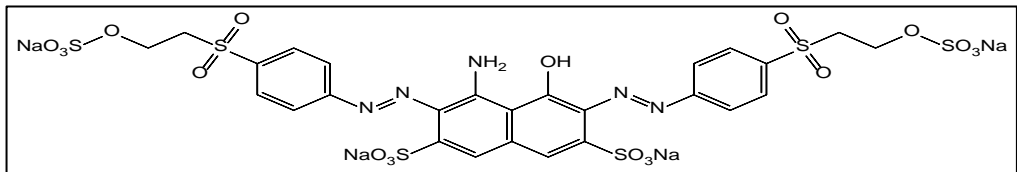
Untersuchungen an Miniplants  
und halbtechnischen Pilotanlagen am LFZ :metabolon



\*<https://www.metabolon.eu>

# Azofarbstoffe als Vertreter anthropogener Stoffe und ihre biologische Sanierung

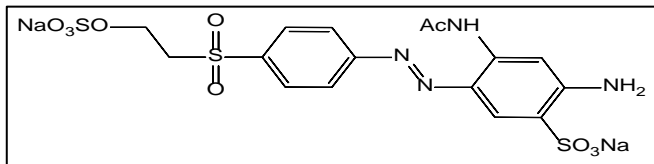
## Reaktive Black 5, Reaktive Orange 107 und Reaktive Orange 16



Strukturformel RB 5



RB 5 Pulver

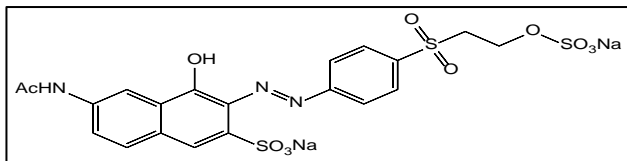


Strukturformel RO 107



RO 107 Pulver

**Trichromie RB 5, RO 16 u. RO 107:**  
**marine blaue Färbung von Jeans**



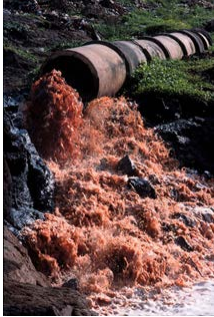
Strukturformel RO 16



RO 16 Pulver

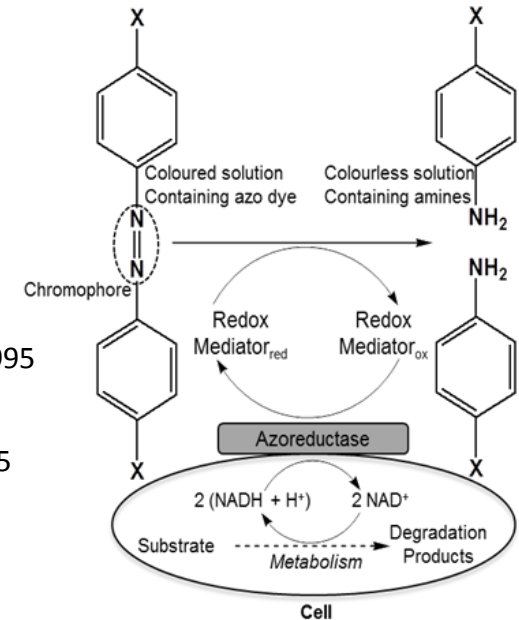
(Navy Blue 018112 in EU verboten!)

# Azofarbstoffe für die Baumwollfärbung



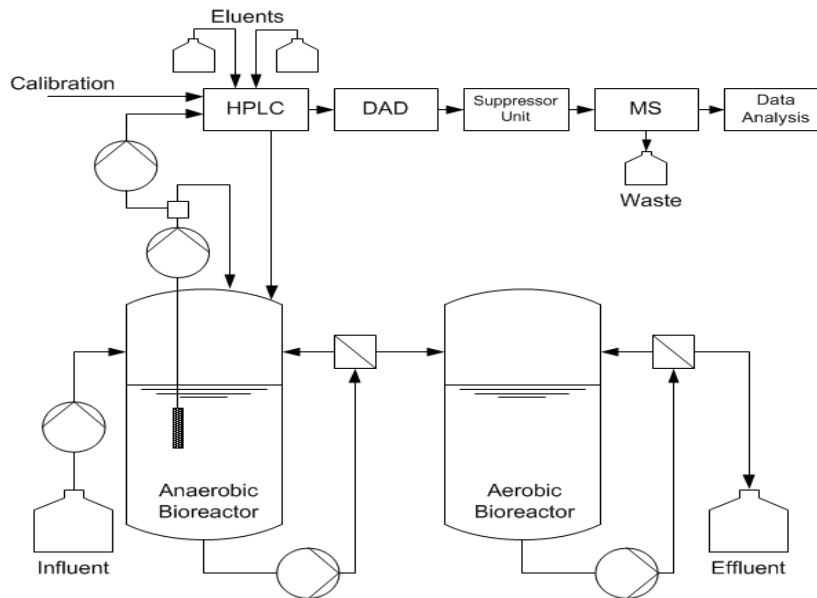
- Ca. 280.000 t pro Jahr an Textilfarbstoffen werden weltweit als industrielles Abwasser in die Umwelt entsorgt. [1] Jin et al. 2007
- Azofarbstoffe sind in konventionellen Kläranlagen **mit aerobem Belebtschlamm nicht abbaubar**. [2] Easton et al. 1995
- 20% aller „Micropollutants“ im Abwasser enthalten Amin-Strukturen! [3] Jekel et al. 2015
- Akkumulierende Amine **können** in konventionellen aeroben Behandlungstufen **zu Störungen der Biozönose** führen. [4] Saratale et al. 2013)

## Anaerobe Reduktion von Azobrücken



Rehorek A., Prabutzki, P., Frindt, B., Griesbeck, A. (2016): Azofarbstoffe im Textilabwasser-Die Bedeutung des Redox-Potentials für die anaerobe biologische Entfärbung, GIT Labor-Fachzeitschrift 7, 2016, S. 2 -

# Non-Target Online-Screening *in Realmatrix* mittels LC-MS-MS-Setup des PRA&PAT Center



## HPLC

- Agilent® 1100
- DAD (200 – 800 nm)
- RP mit TBAAC<sup>+</sup>-Ion pair

## Suppressor-Unit

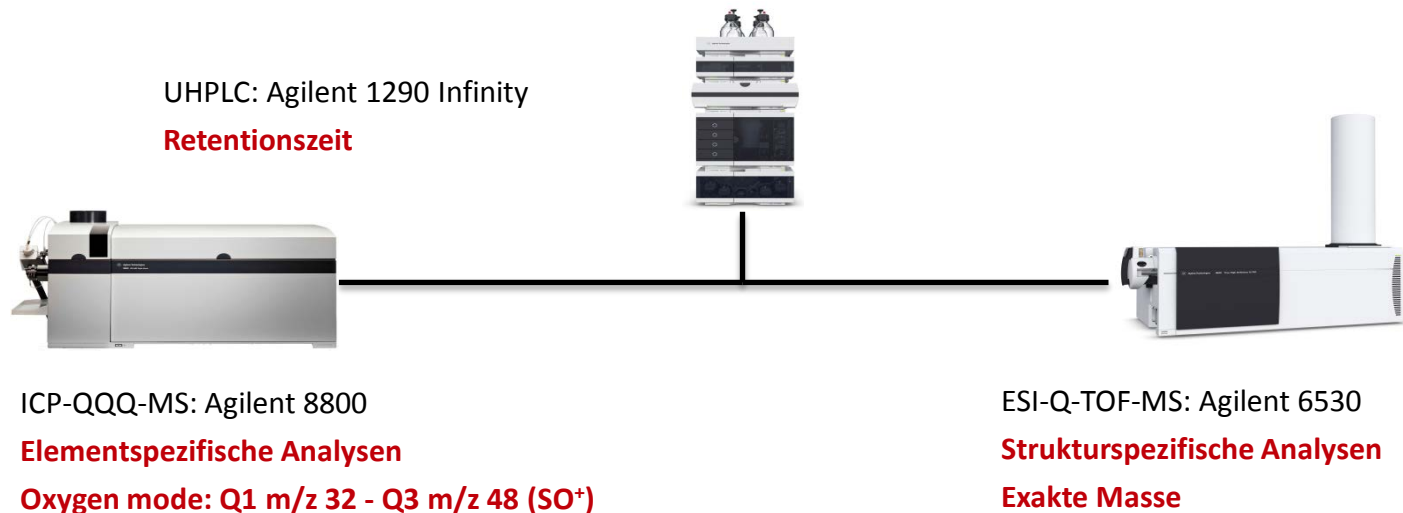
- Suppression of cations
- Suppression of TBAAC<sup>+</sup>
- Reduction of salt load

## MS

- AB SCIEX™ 2000 QTrap
- ESI-Source
- Software: Analyst® 1.6.2

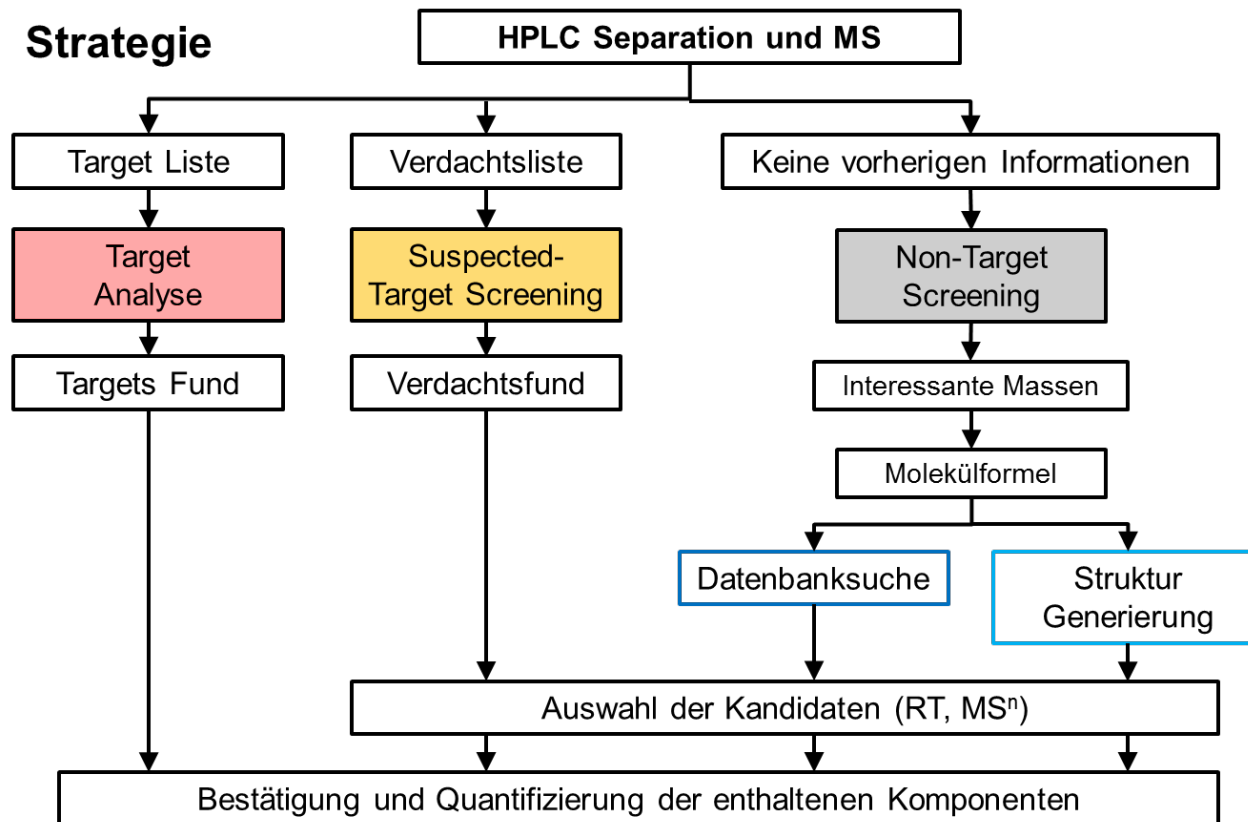
Rehorek A., Plum A., Senholdt M., Gornacka B., Györgyicz C., Yildiz B., Malov J.: Abschlussbericht für das MUNLV, Forschungsprojekt zur Verbesserung des Abbaus von Textilabwässern in einem anaerob/aerob Reaktor zur Vorbehandlung von Abwasserkonzentraten, 2006, ISBN 3-00-019432-0

# Aufklärung der kritischen Transformationsprodukte und Reaktionsmechanismen mittels „Coupled UPLC-ICP-MS/ESI-Q-TOF-MS techniques“ am UFZ Leipzig



Frindt, B., Mattusch, J., Reemtsma, T., Griesbeck, A., Rehorek, A. (2017): Multidimensional monitoring of anaerobic/aerobic azo dye based wastewater treatments by hyphenated UPLC-ICP-MS/ESI-Q-TOF-MS techniques. Environmental Science and Pollution Research 2017, 24(12), S. 10929-10938. doi: 10.1007/s11356-016-7075-5

# Strategie



# Vom Non-Target Screening zum Suspected-Target Screening mittels offener Datenbanken



Simple Structure **Advanced** More searches...

Search by Structure

Search by Identifier

**Search by Elements**

The elements below, if chosen,  may  must be present in compounds being found

C H N O P S F Cl Br I Li Na K Ca Zn Fe Cu Co Ni B C N O F He

H  D  T

Li  Be  B  C  N  O  F  Ne

Na  Mg  Al  Si  P  S  Cl  Ar

K  Ca  Sc  Ti  V  Cr  Mn  Fe  Co  Ni  Cu  Zn

Rb  Sr  Y  Zr  Nb  Mo  Tc  Ru  Rh  Pd  Ag  Cd  In  Sn  Sb  Te  I  Xe

Cs  Ba  Hf  Ta  W  Re  Os  Ir  Pt  Au  Hg  Tl  Pb  Bi  Po  At  Rn

Fr  Ra  La  Ce  Pr  Nd  Pm  Sm  Eu  Gd  Tb  Dy  Ho  Er  Tm  Yb  Lu

Ac  Th  Pa  U  Np  Pu  Am  Cm  Bk  Cf  Es  Fm  Md  No  Lr

**Search by Intrinsic Properties**

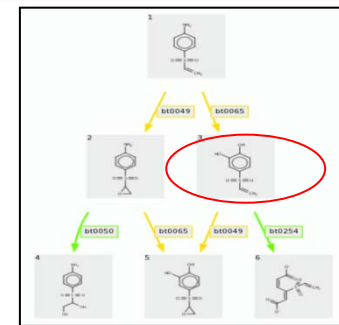
Molecular Formula:

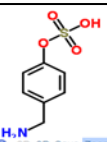
Molecular Weight: 203.2151 ± 0.001 (example: 123 ± 1)

Nominal Mass:  ± 1.0

Average Mass:  ± 0.1

Monoisotopic Mass:  ± 0.001



  
4-(Aminomethyl)phenyl hydrogen sulfate

ChemSpider ID: 7970005  
Molecular Formula: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>S  
Average mass: 203.216 Da  
Monoisotopic mass: 203.025223 Da

Systematic name  
4-(Aminomethyl)phenyl hydrogen sulfate

SMILES and InChI  
Cite this record





# Suspected Screening

## Beispiel RO16

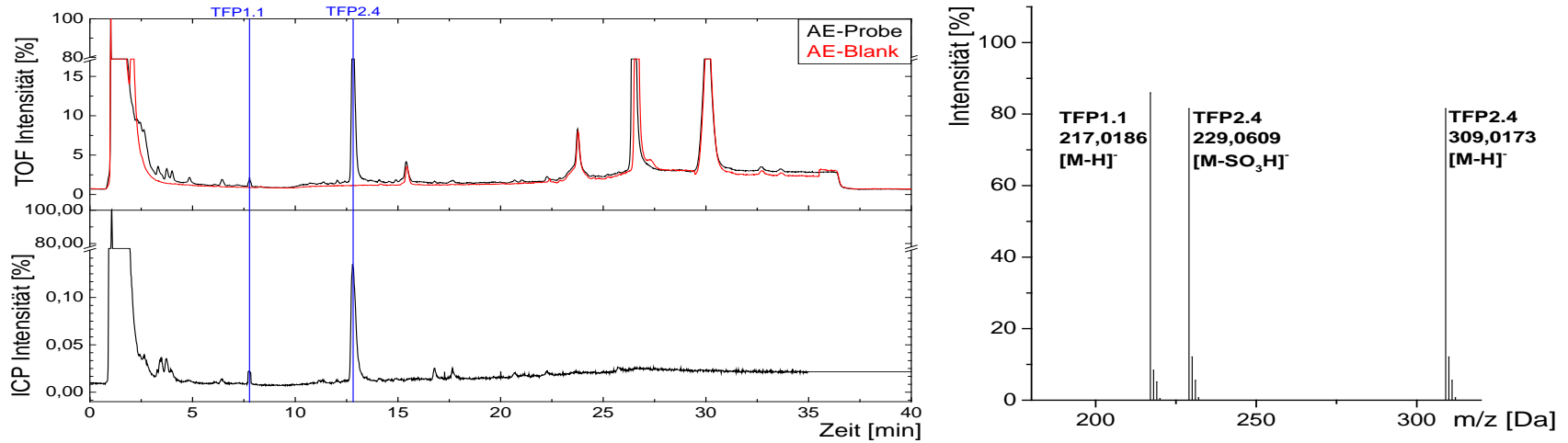


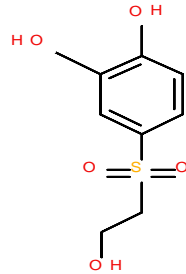
Abbildung: Chromatogramm und Präzisionsmassen nach aerober Behandlung

# Verifizierung

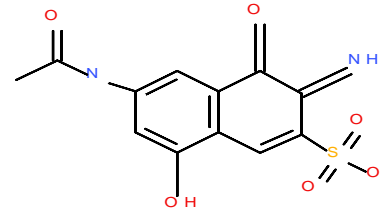
## Beispiel RO16

**Tabelle 5: Präzisionsmassen und Retentionszeiten der aeroben Behandlung**

Bezeichnung	Summenformel	Theoretische Masse [Da]	Präzisionsmasse [Da]	Massendifferenz [ppm]	Retentionszeit [min]
TFP1.1	$C_8H_{10}O_5S$	218,0249	218,0258	4,2	7,7
TFP2.4	$C_{12}H_{10}N_2O_6S$	310,0260	310,0245	-4,6	12,7



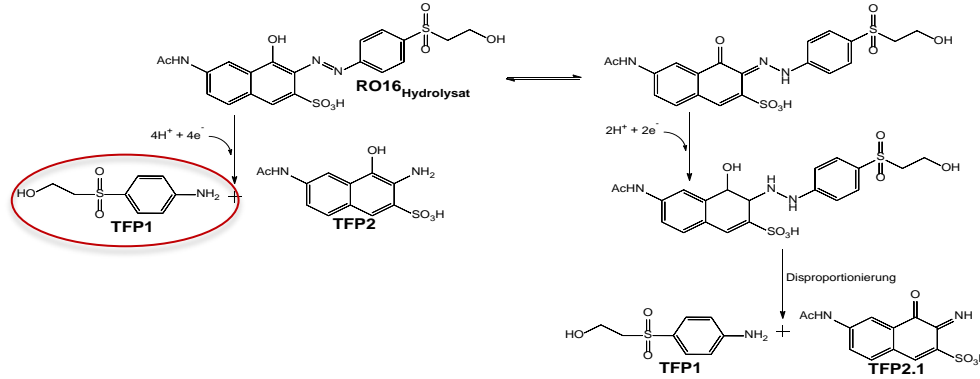
TFP1.1



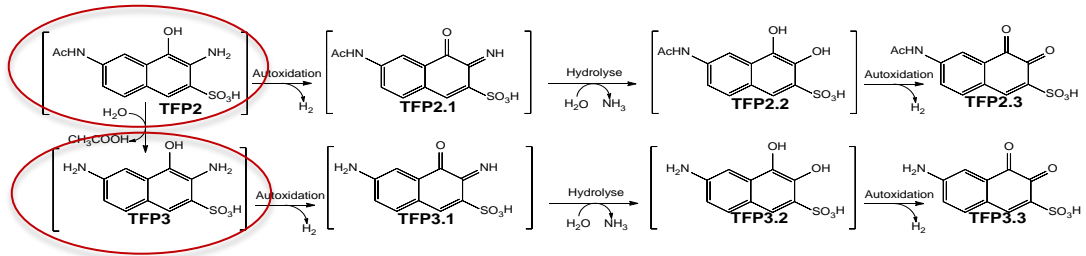
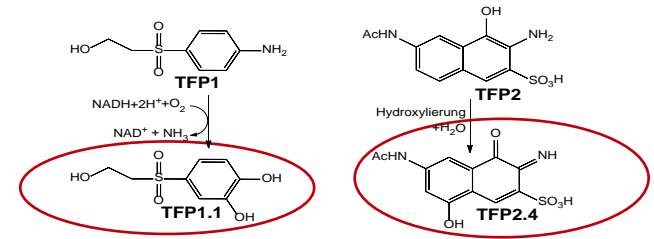
TFP2.4

# Reaktionsmechanistische Aufklärung der anaeroben Behandlung von R016

## Anaerobe Behandlung R016

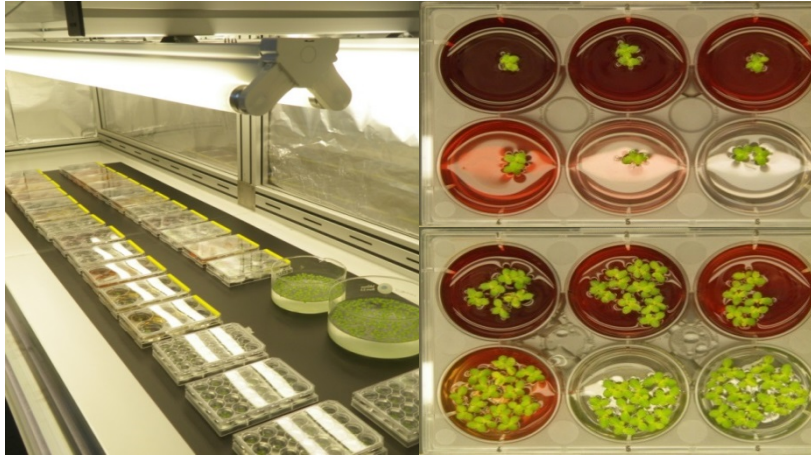


## Anschließende aerobe Behandlung der anaeroben Fermentationslösung



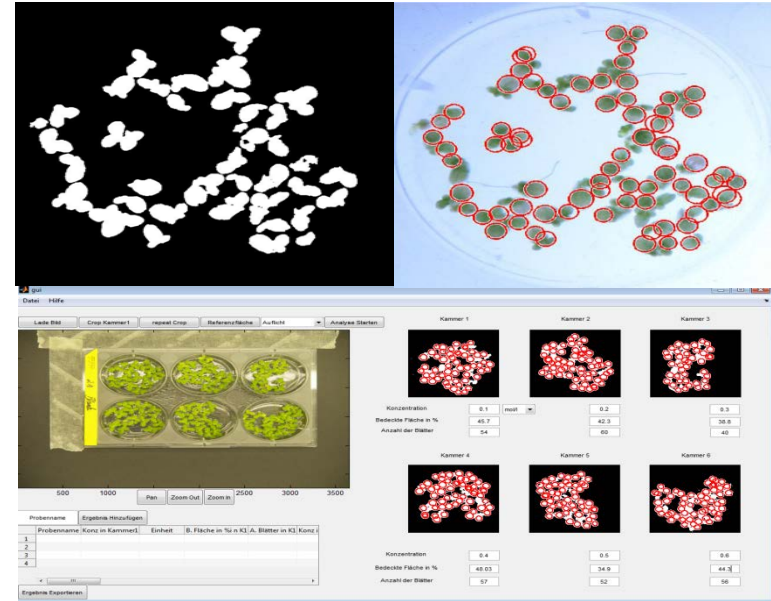
# Wirkungsbezogenes Monitoring: Phytotoxizitätsmessungen

## *Lemna Minor* Wachstumshemmtest



### Beobachtungsparameter:

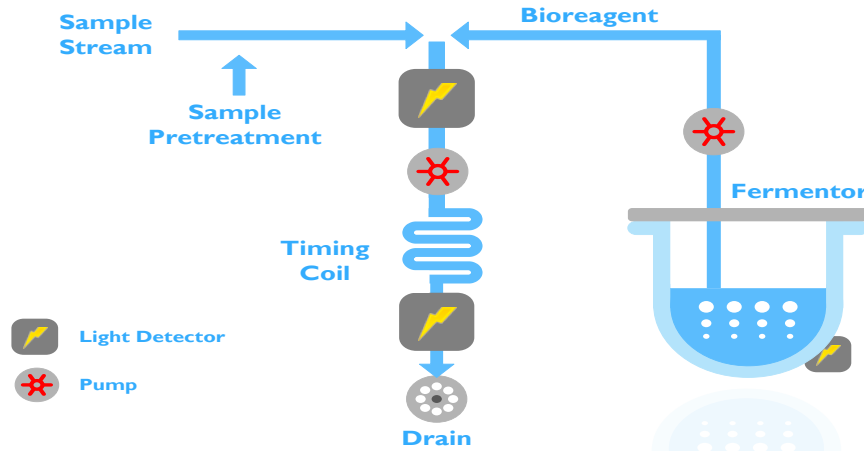
- Frondanzahl
- Frondoberfläche
- Trockenmasse
- Chlorophyll-Anteil



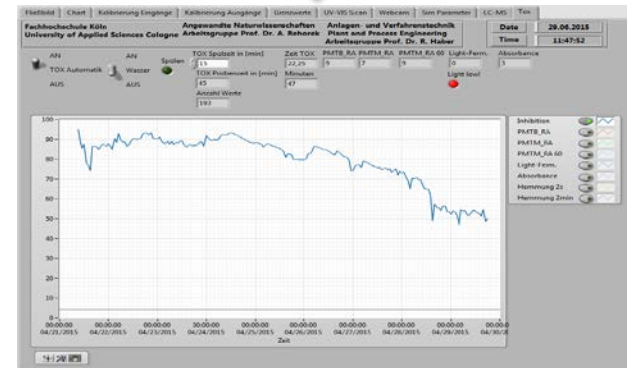
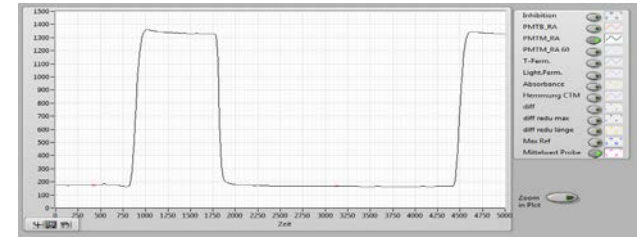
\**Lemna Minor* Growth Inhibition Test based on OECD221

# Online-Toxizitätsmessungen: Hemmung der Biolumineszenz von *Vibrio fischeri*

- Modifikation des originalen CTM Arbeitsfeldes von Trinkwasser zum Langzeit-Monitoring bei biologischen Behandlungen
- Bestimmung von Effekten bei der Akkumulation von TFPS
- Entwicklung neuer Kalibrierungs- und Messmethode



Fa. Modern Water, Microtox® Funktionsprinzip



LabVIEW basiertes Langzeitmonitoring

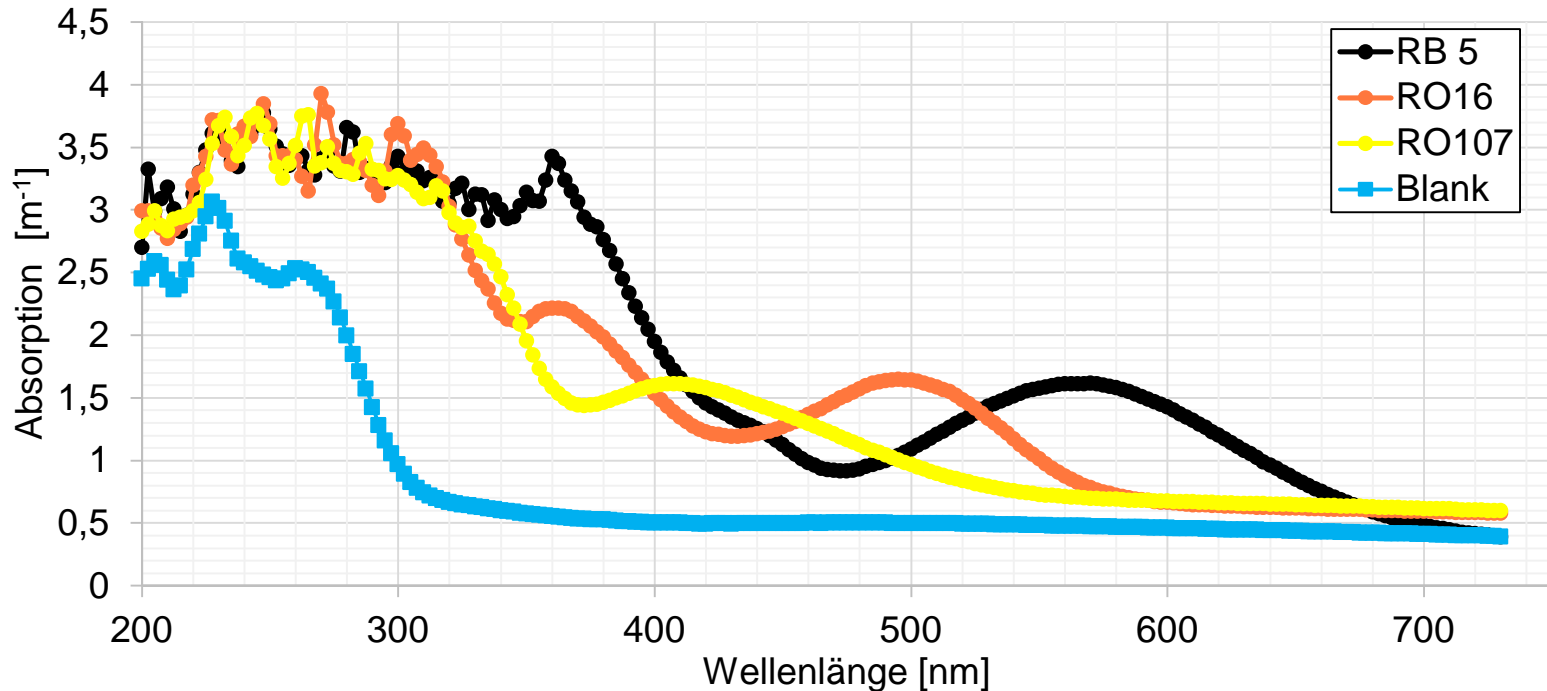


# Fazit

- Die Kombination von ICP und TOF schafft neue Möglichkeiten zur Identifizierung von postulierten, sulfonierten TFP's, welche über Fragmentierungsmechanismen weiter abgesichert werden konnten.
- Abbauraten konnten anhand kinetischer Daten abgeleitet werden.
- Reduktionspotentiale konnte ermittelt und über elektrochemische Messungen bestätigt werden.
- Eine Dosis-Wirkungs-Beziehung konnten über die Messung der Phytotoxizität mit automatisierter Auswertung bestimmt werden.
- Online-Toxizitätsmessungen konnten über Langzeitbehandlungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse korrelieren mit den aus Datenbanken (OCHEM-Database) vorhergesagten Hemmwirkungen.

# Behandlungs- und Verfahrensempfehlungen

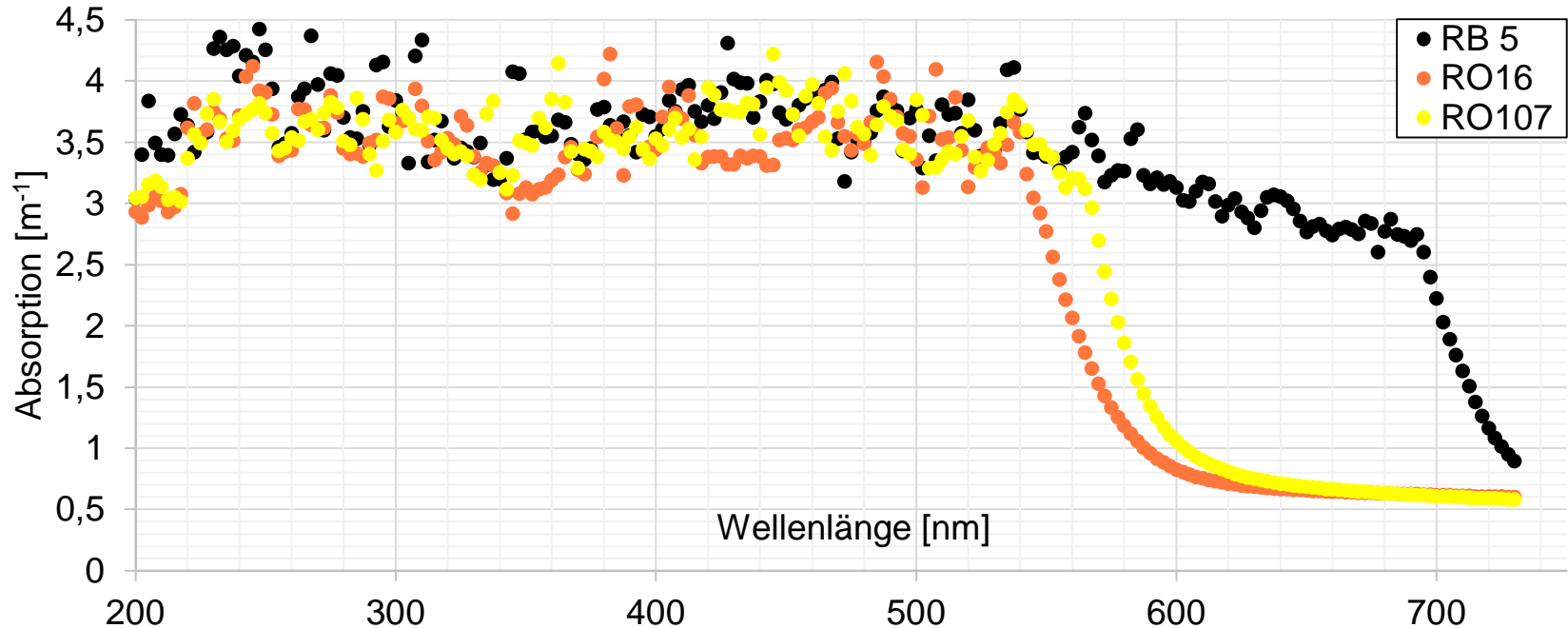
UV/VIS-Messungen der Farbstoffe *in Realmatrix* und "niedriger" Konzentration



RB5, RO16 und RO107 0.3 mMol/L UV/Vis-Spektrum

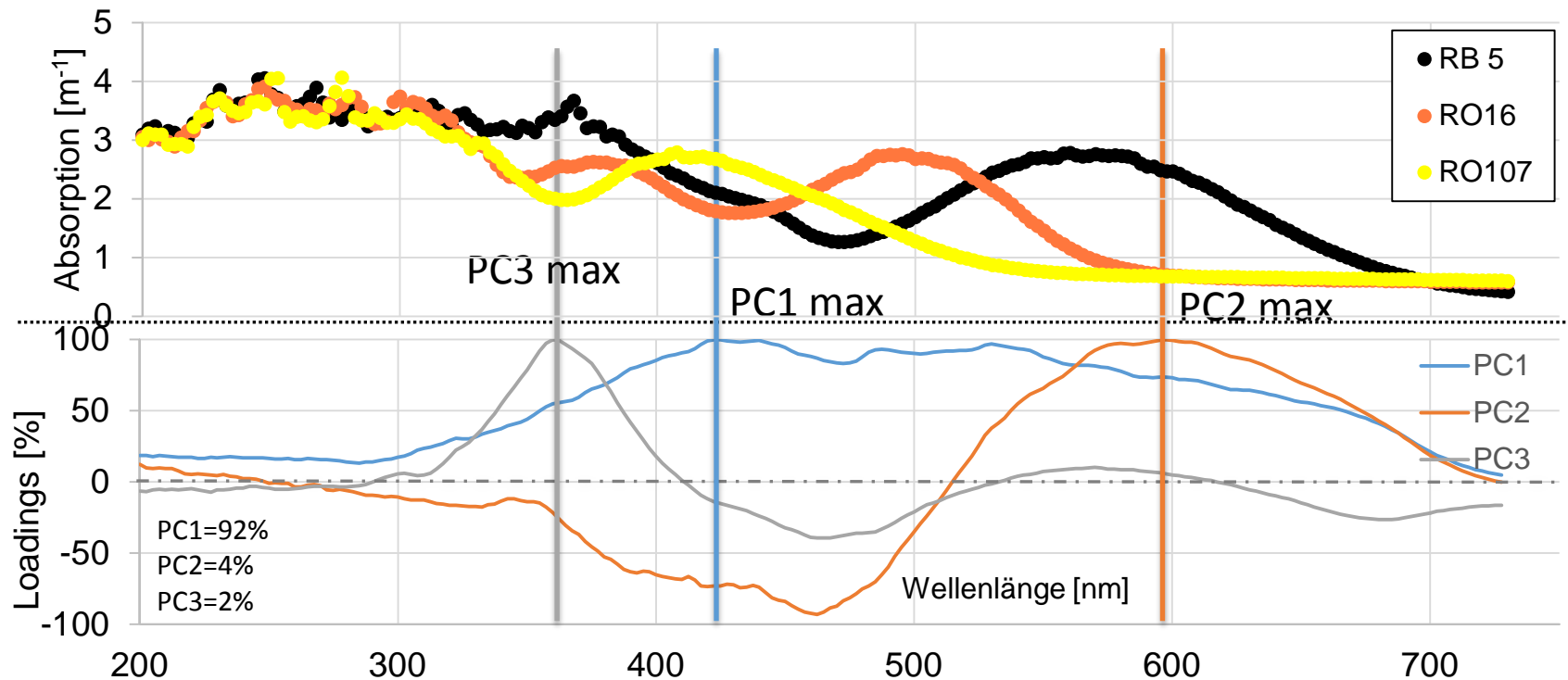
# UV/Vis-Messung in hoher Konzentration

Farbstoffe nicht über Absorptionsmaximum zu unterscheiden.



RB5, RO16 und RO107 2.0 mMol/L UV/Vis-Spektrum

# RB5, RO16 und RO107 Spektren mit Loadings der Hauptkomponentenanalyse (PCA)

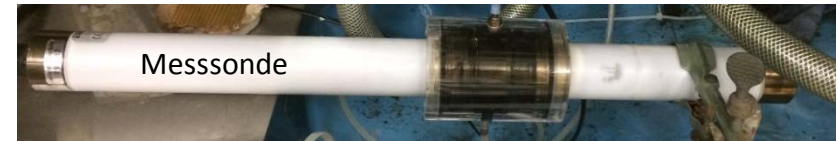
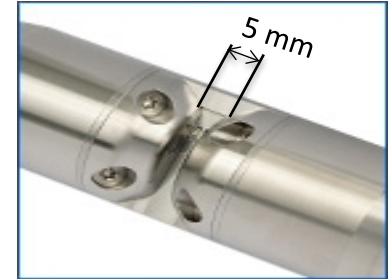
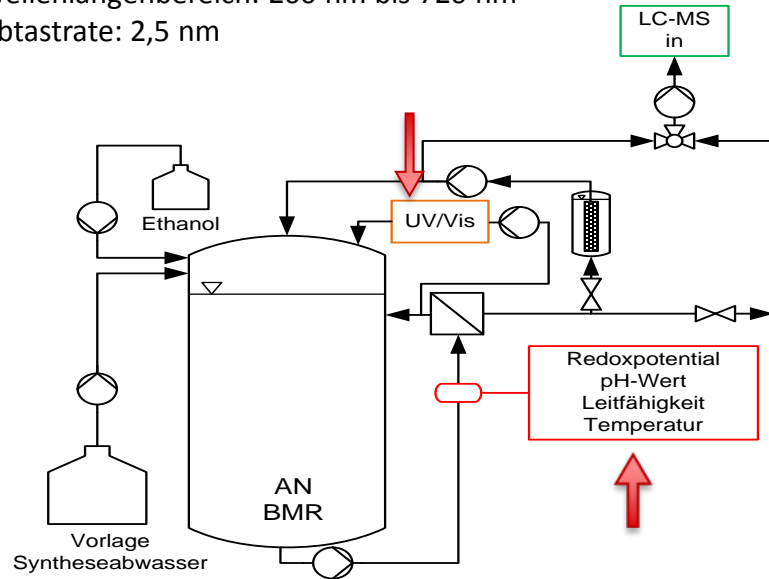


# Behandlungs- und Verfahrensempfehlung: UV/Vis-Real-time-Prozesskontrolle

Messsonde: Spectrolyser der Firma: S::CAN

Wellenlängenbereich: 200 nm bis 720 nm

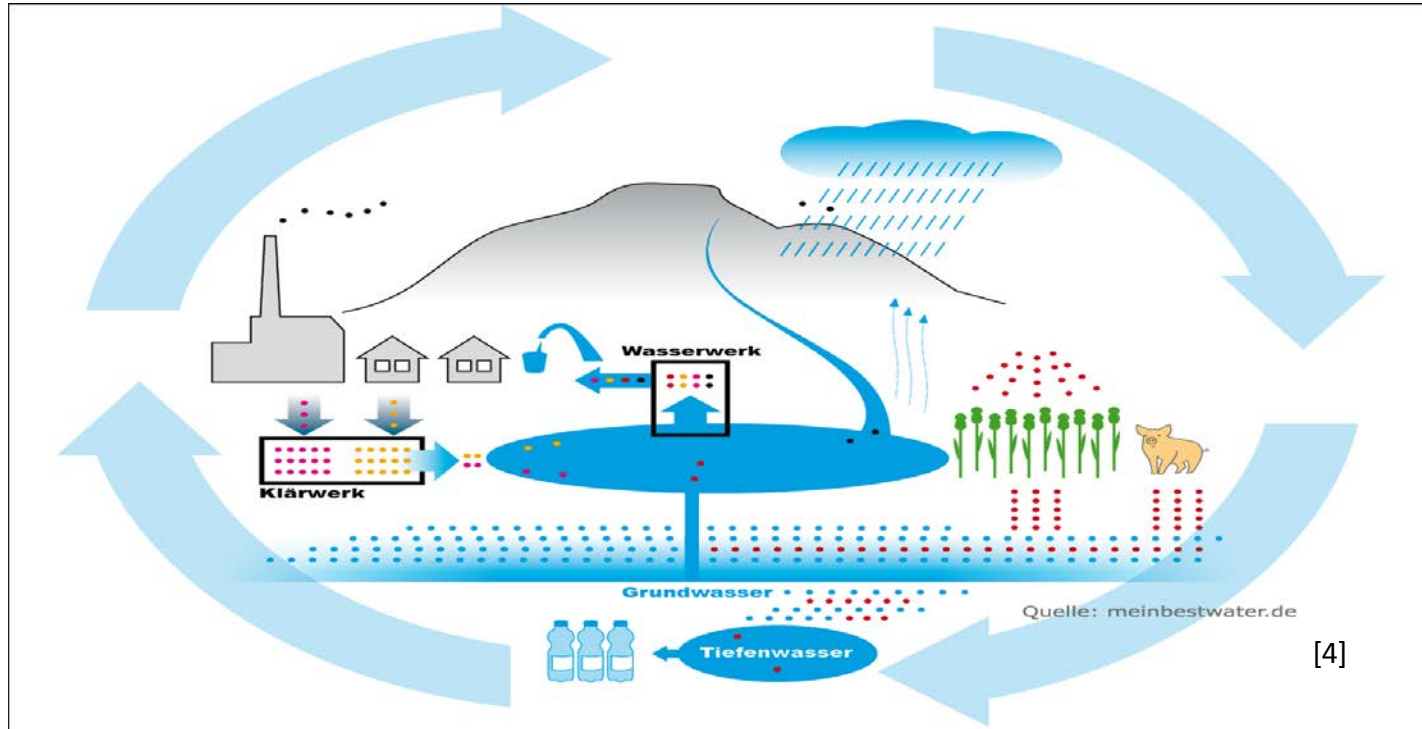
Abtastrate: 2,5 nm



Schema des anaeroben Bioreaktorsystems

S::CAN Spectrolyser

# Der natürliche und der industrielle Wasserkreislauf können auch beim notwendigen Einsatz anthropogener Stoffe nachhaltig bewirtschaftet und geschützt werden ...



Rehorek, A.: Wasser muss für Mensch und Natur als Ressource nutzbar bleiben, gwf-Wasser, Abwasser 7-8, ISSN 0016-3651, 156, S. 749-752, 2015



*Dank an die Co-Autoren und das ganze PRA&PAT-Team!*

**Und danke für Ihre Aufmerksamkeit! Bitte Fragen...**

*Astrid Rehorek*

## Bildquellen

- [1] Bildquelle: GWU-Umwelttechnik GmbH [wasser@gwu-mail.de](mailto:wasser@gwu-mail.de), 19.09.2017
- [2] Bildquelle: <https://www.umwelt.niedersachsen.de/assets/image/zoom/134748>
- [3] Bildquelle: <https://www.process.vogel.de/klimawandel-beeinflusst-wasserkreislauf-a-439255/>
- [4] Bildquelle: Cary Institute of Ecosystem Studies. Water & Watersheds.  
<http://www.caryinstitute.org/educators/teaching-materials/water-watersheds>  
Letztmals aufgerufen am 23.10.17.

## Literaturquellen

- [1] Jin X, Liu G, Xu Z, Tao W (2007) Decolourisation of a Dye Industry Effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6. *Appl Microbiol Biotechnol* 74:239–243. doi: 10.1007/s00253-006-0658-1.
- [2] Easton J (1995) The dye maker's view. In: Cooper P. editor. *Colour in dyehouse effluent*. Soc Dye Colour Oxford:9–21.
- [3] Jekel M, Dott W, Bergmann A, et al (2015) Selection of organic process and source indicator substances for the anthropogenically influenced water cycle. *Chemosphere* 125:155–67. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.025
- [4] Saratale RG, Gandhi SS, Purankar M V, et al (2013) Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye C.I. Remazol Red and textile effluent by isolated *Lysinibacillus* sp. RGS. *J Biosci Bioeng* 115:658–67. doi: 10.1016/j.jbiosc.2012.12.009.