

Bortrensning af steroidøstrogener i et moderne biologisk spildevandsrenseanlæg



Henrik Andersen

Ph. D. studerende

Danmarks Farmaceutiske Højskole

Henrik@ndersen.net

Samarbejdspartnere



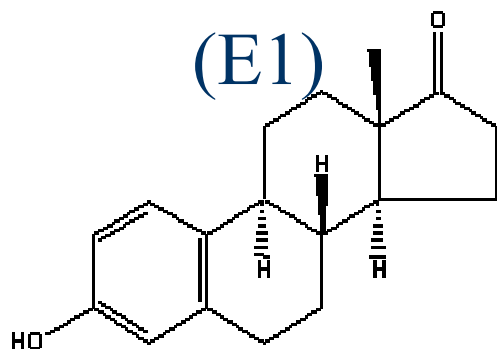
Undersøgelsen er lavet indenfor rammerne af Poseidon projektet i EU's 5. rammeprogram i samarbejde med:

- ◆ Dr. Thomas Ternes, ESWE, Tyskland.
- ◆ Nadine Herman, Jeanette Stüber & Matthias Bonerz, ESWE, Tyskland.
- ◆ Dr. Hansruedi Siegrist, EAWAG, Schweiz.
- ◆ Bent Halling-Sørensen, Søren Nors Nielsen, Flemming Ingerslev & Sven Erik Jørgensen. DFH

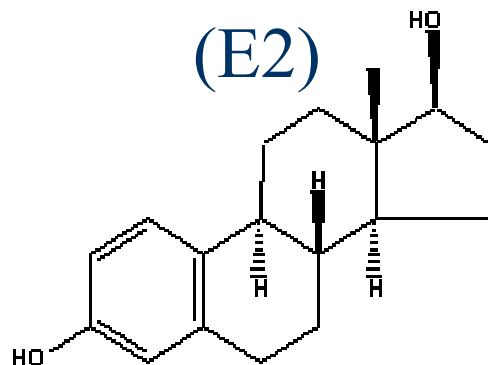


Steroid østrogener

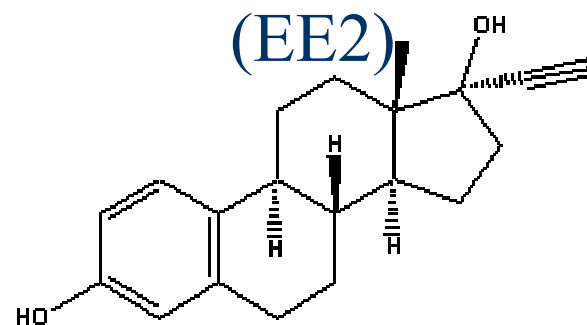
Østron



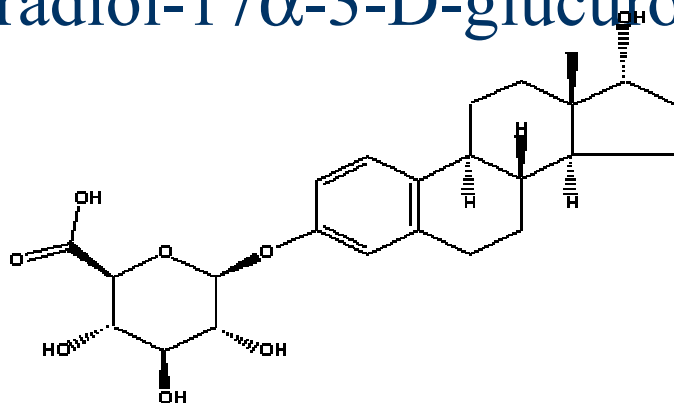
17 β -østradiol



17 α -ethinyløstradiol



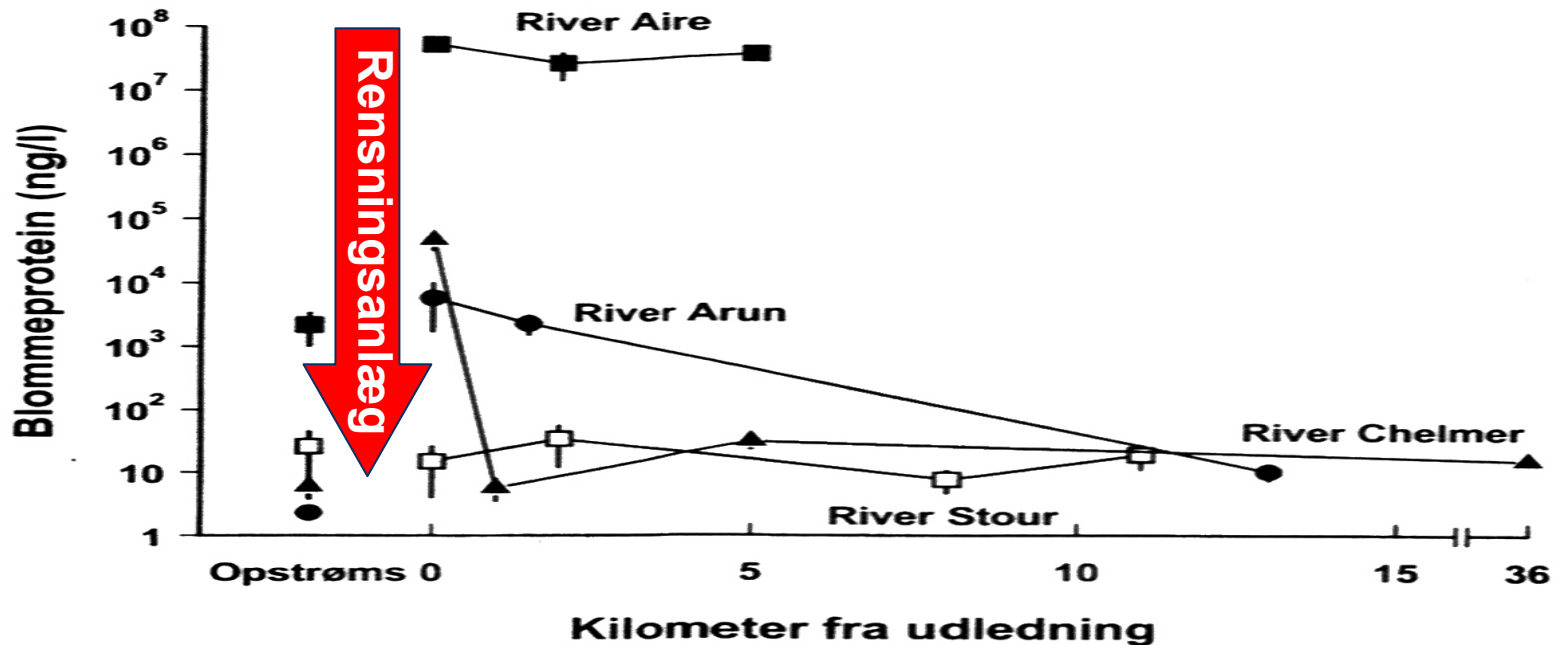
Estradiol-17 α -3-D-glucuronoside



Hvorfor steroidøstrogener i byspildevand?



Motiv- Østrogenener i miljøet stammer fra spildevand



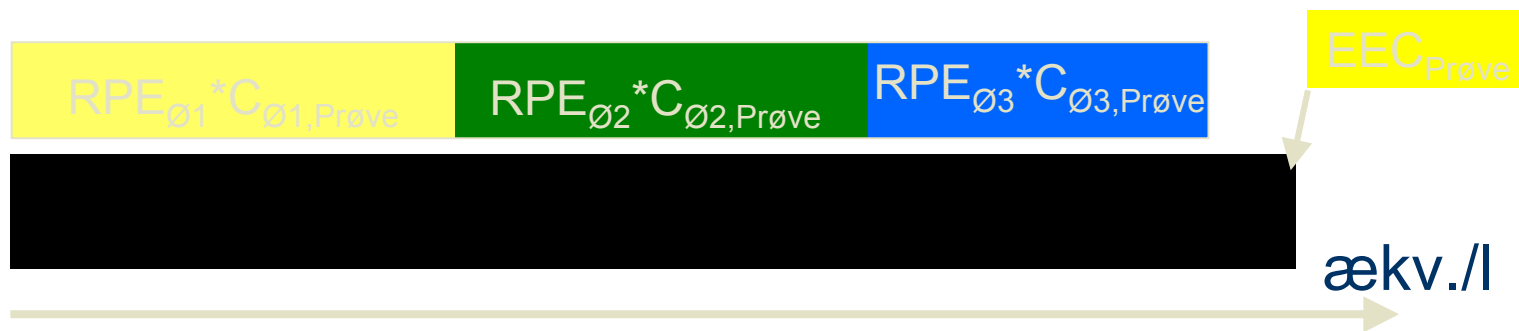
Figur 1. Koncentrationer af blommeprotein i blodet hos hanner af regnbueørreder udsat i netbure i 3 uger i forskellige engelske floder.

Figur fra Bjerregård, P. & Korsgaard, B. (1999) Miljøforskning 40, 11-13.



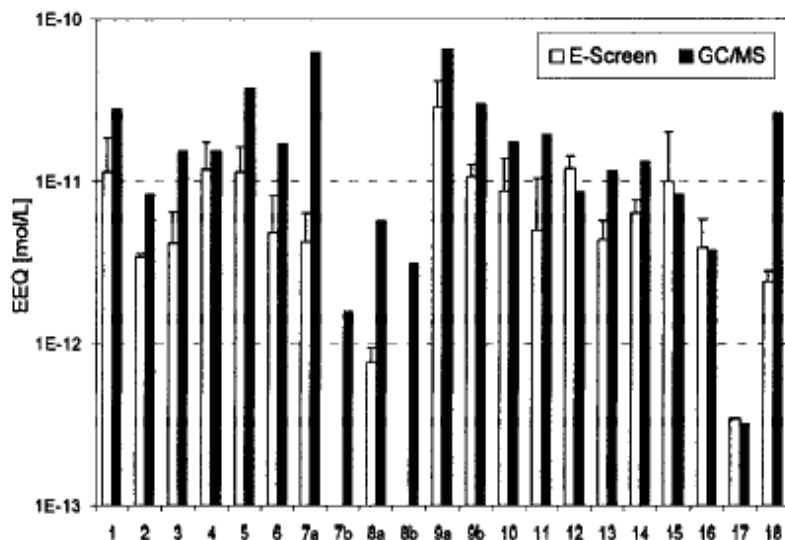
Østrogeneffekt sammenlignet med koncentrationer

$$EEC_{Prøve} = RPE_{\emptyset 1} * C_{\emptyset 1, Prøve} + RPE_{\emptyset 2} * C_{\emptyset 2, Prøve} + \dots$$

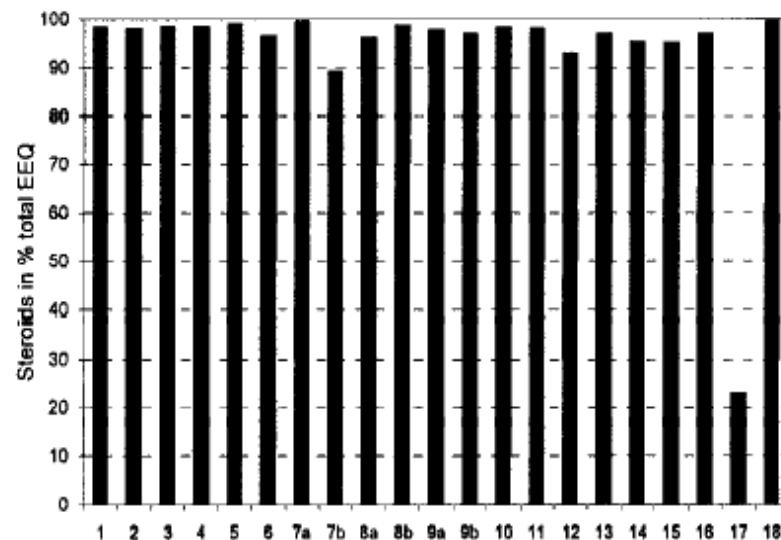


Sammenlign potens og kemisk koncentration

Motiv - Østrogener i spildevand er i høj grad steroidøstrogener



Den hvide søjle repræsenterer den målte østrogeneffekt i rensningsanlægsafløbene, mens den forventede effekt på baggrund af kemisk analyserede østrogene kemikalier er vist i de sorte søjler.



Søjler repræsenterer hvor stor del af østrogeneffekten steroidøstrogener bidrager med.

Figurer fra Körner et al., (2001) *Environ. Tox. Chem.* 20(10), 2142-2151.

Motiv – Danske analyser tyder også på steroid østrogener



	Målte koncentrationer				Grænse for effekt på fisk	Max målt Effekt på fisk	
	Århus		København			Århus	København
	Middel	Max	Min	Max			
Nonylphenol (µg/l)	<LD	0,29	Ikke målt i denne undersøgelse.		6,1	0,048	Ikke målt i denne undersøgelse
Octylphenol (µg/l)	<LD	<LD			4,8	-	
Bisphenol A (µg/l)	<LD	4			5,9	0,68	
Østron (ng/l)	1,2	6,1	<LD	63	8	0,76	7,9
17β-østradiol (ng/l)	<LD	2,5	<LD	11	0,5	5,0	22
17α-ethinyløstradiol (ng/l)	<LD	4,7	4,9	7,0	0,03	160	233

Renseanlægget



Historie - Renseeffektivitet

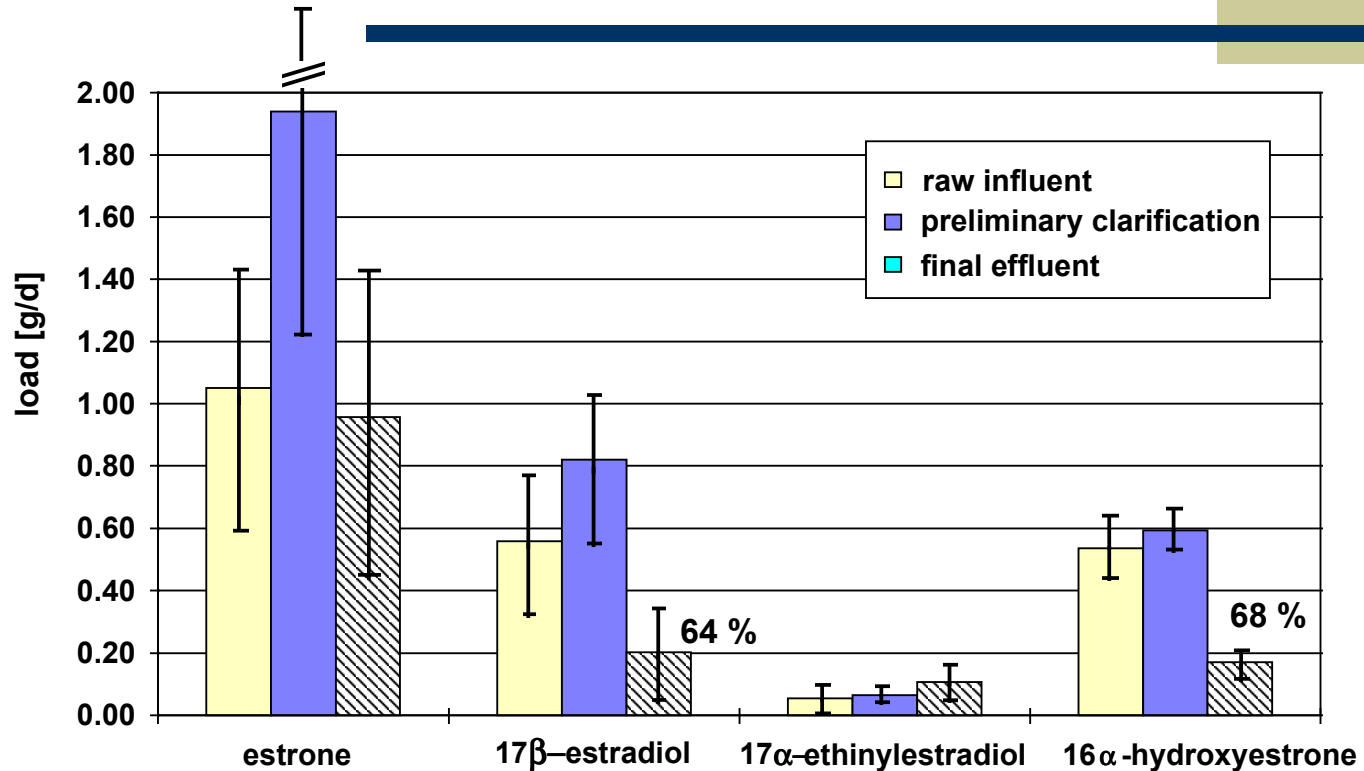


Fig. 3. Elimination in % and loads of estrogens during passage through a municipal sewage treatment plant located near Frankfurt/Main over 6 days. Sampling periods: 23–30 November 1997.

Figur fra Ternes, T. et al., (1999) Sci. Total Env. 222, 81-90.

Historie - Udløbskoncentrationer



◆ November 1997

Østron	24 ng/l
17β-østradiol	5 ng/l
17α-ethinyløstradiol	2 ng/l

◆ Juni 2001

Østron	<1 ng/l
17β-østradiol	<1 ng/l
17α-ethinyløstradiol	<1 ng/l



Diagram af renseanlæg

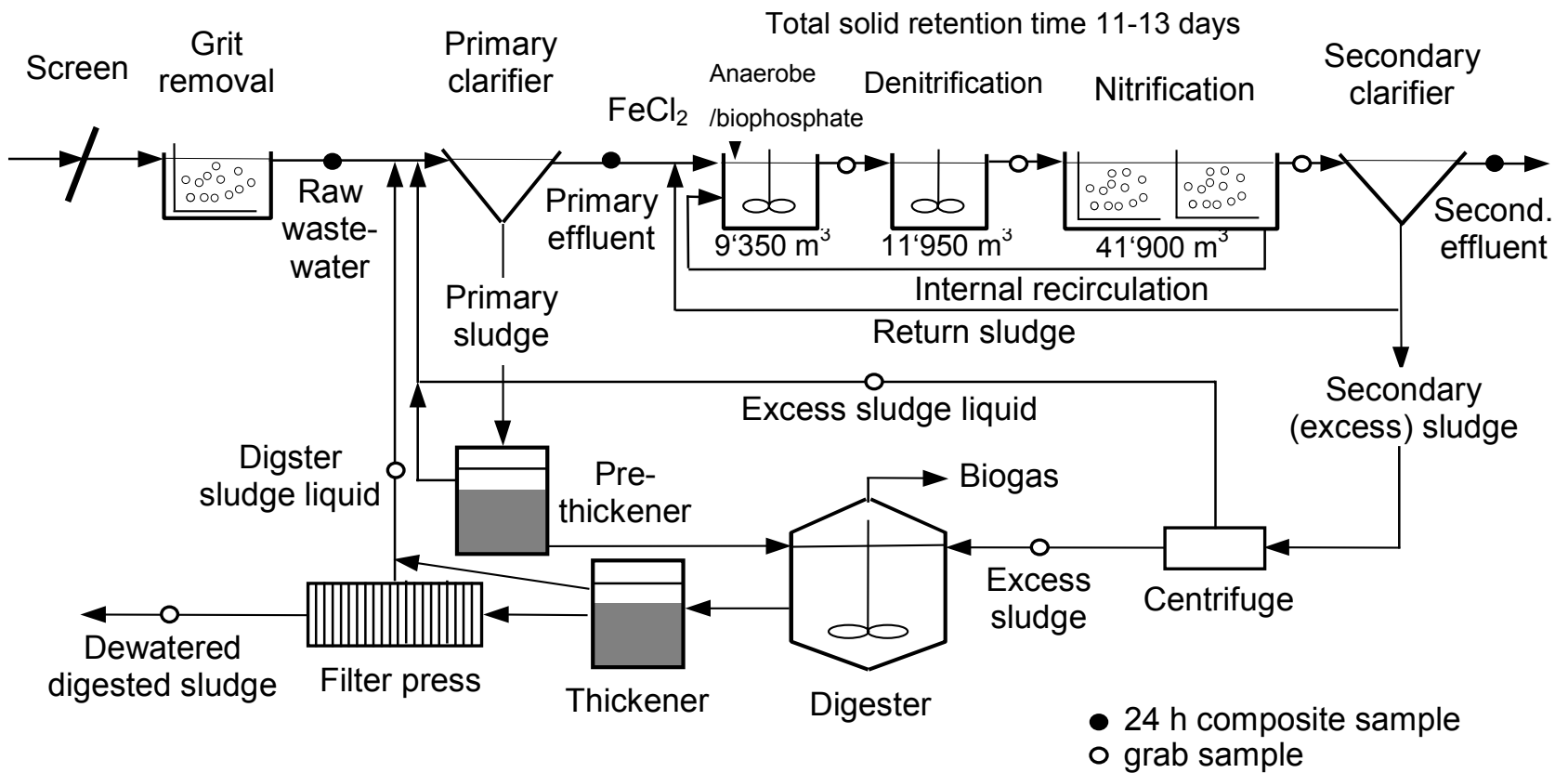


Figure from Andersen, H. et al., (In prep) Env. Sci. Tech.



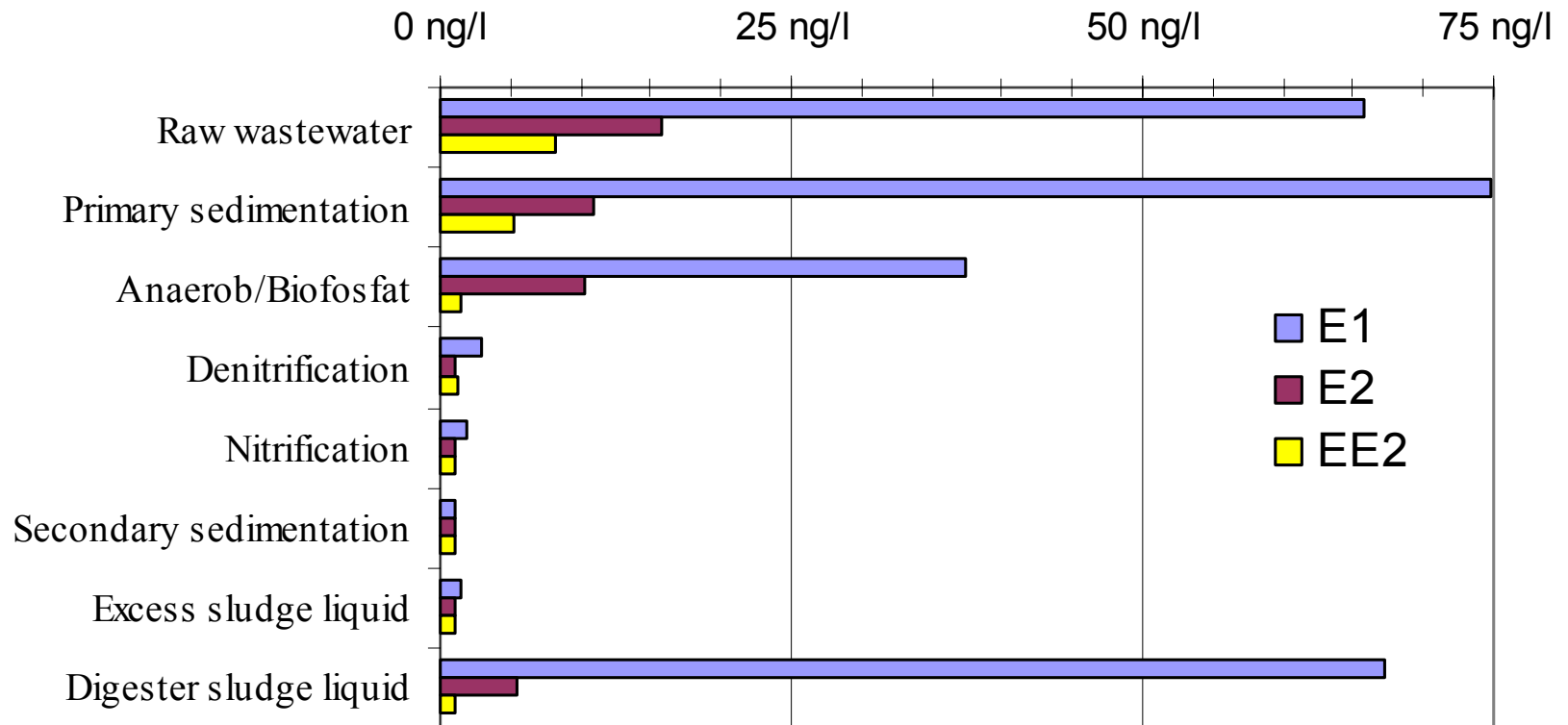
Analysemetoder

- Ekstraktion af 1 liter vandprøver med fastfase C18 og 0,5 g frysetørret slam ekstraheres (2x methanol + 2x acetone).
- Oprensning med preparativ størrelseschromatografi. (Hexan:Acetone)
- Oprensning med de-aktiveret silikatsøjle. (Hexan:Acetone)
- Derivatisering med MSTFA.
- Analyse GC-Iontrap-MS/MS

Vandprøver: Ternes, T. et al. (1999). Sci. Total Env. 222, 81-90.

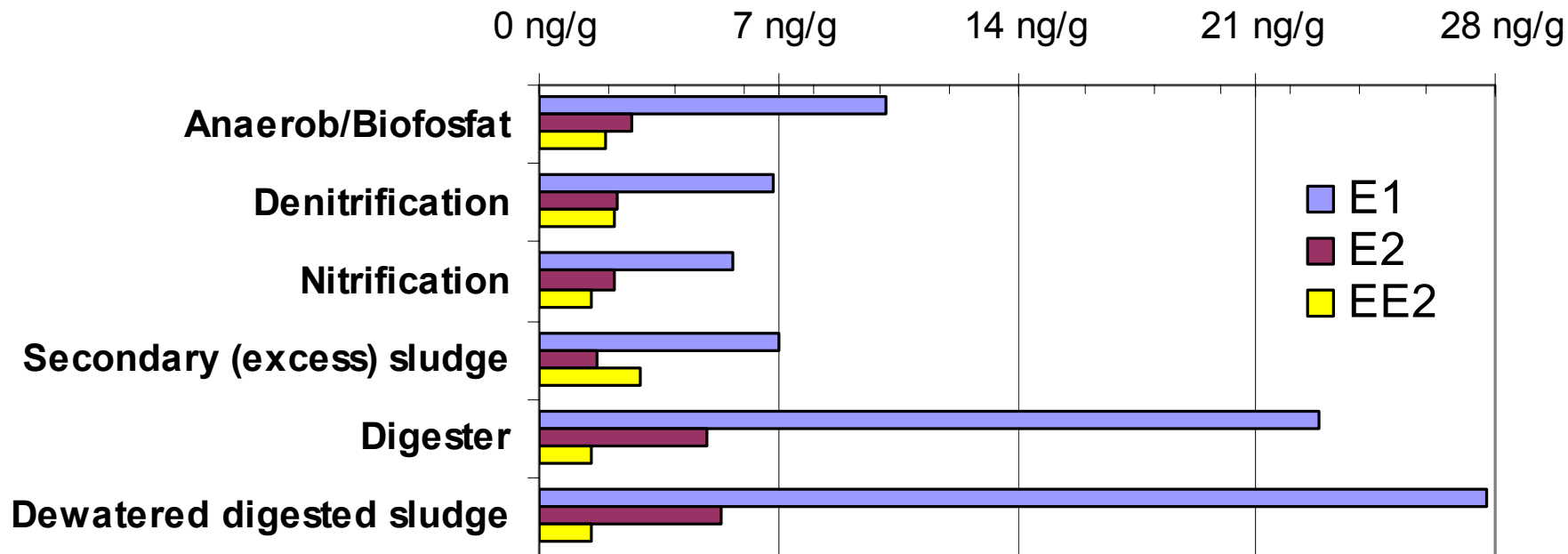
Slamprøver: Ternes, T. et al. (2002) Anal. Chem. 74, 3498-3504.

Steroidøstrogenprofil i vand



Figur fra Andersen, H. et al., (In prep) Env. Sci. Tech.

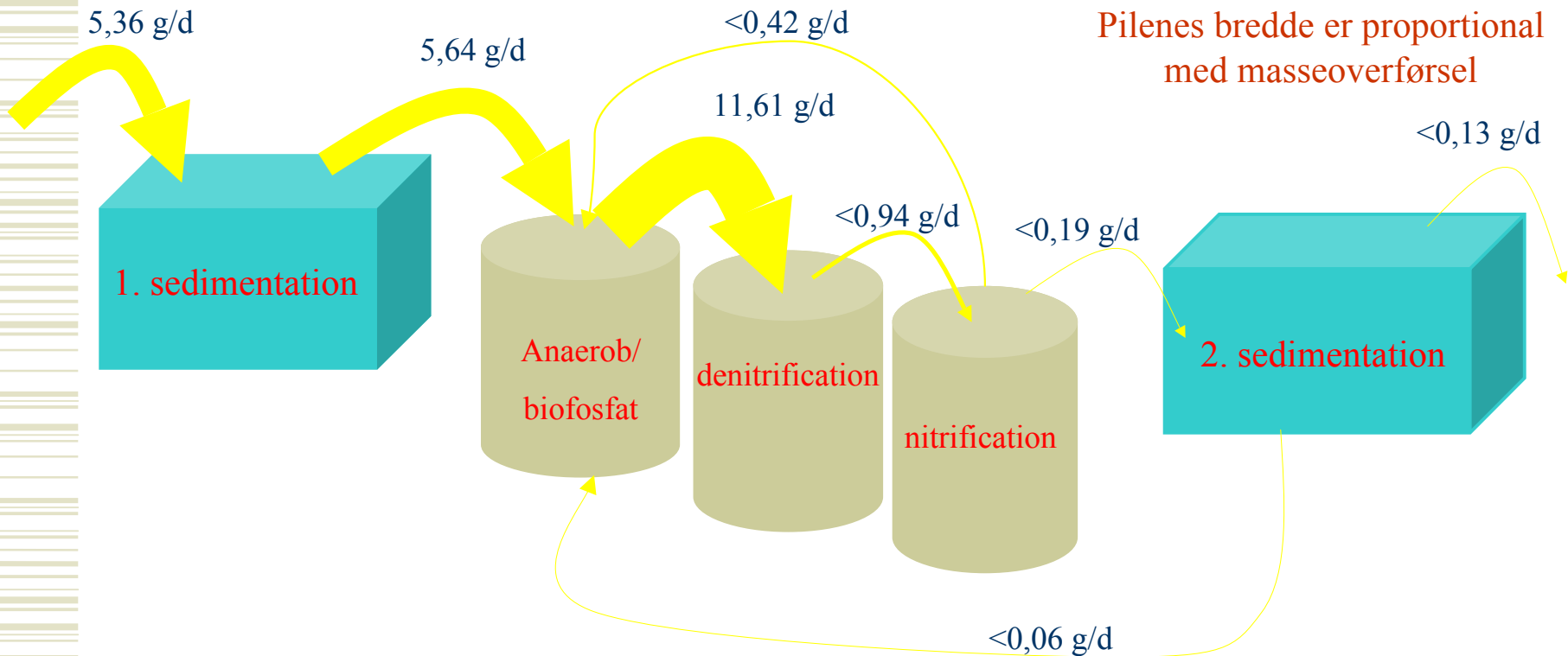
Steroidøstrogenprofil i slam



Figur fra Andersen, H. et al., (In prep) Env. Sci. Tech.



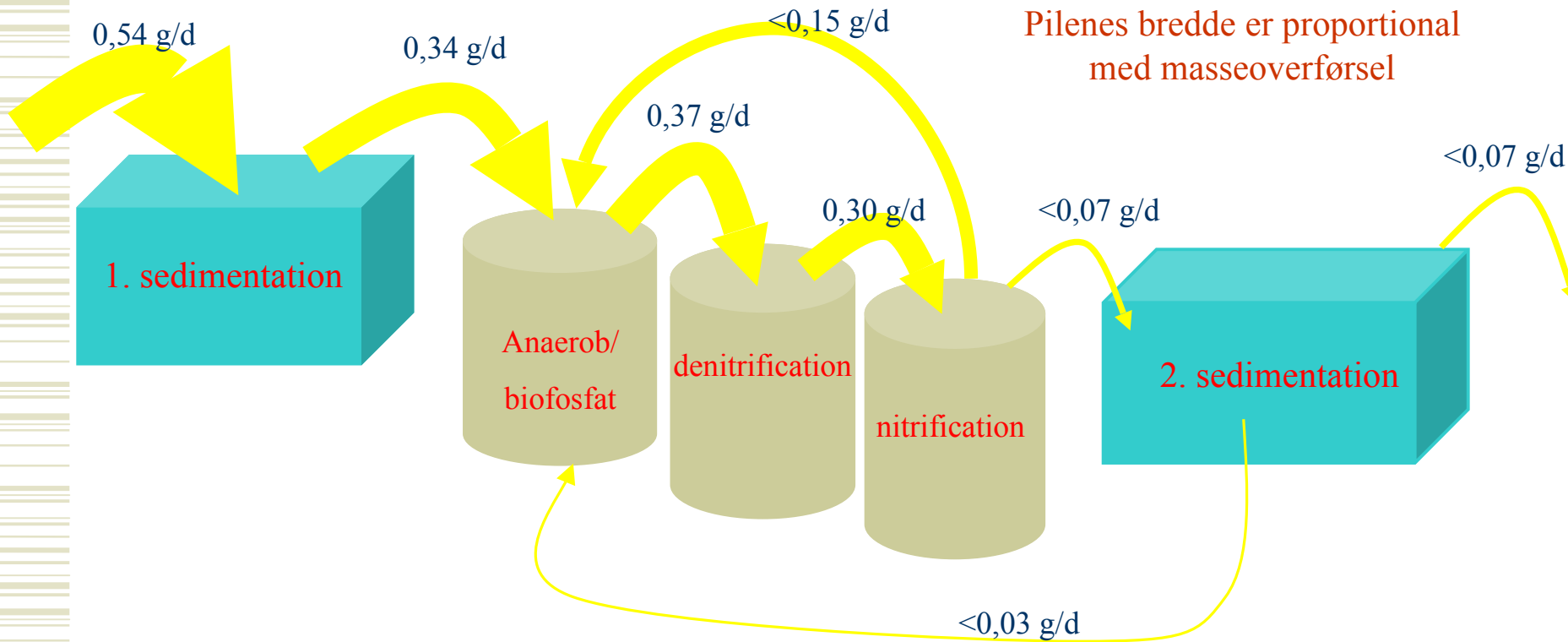
Massebalance - E1+E2



Figur fra Andersen, H. et al., (In prep) Env. Sci. Tech.



Massebalance - EE2



Figur fra Andersen, H. et al., (In prep) Env. Sci. Tech.

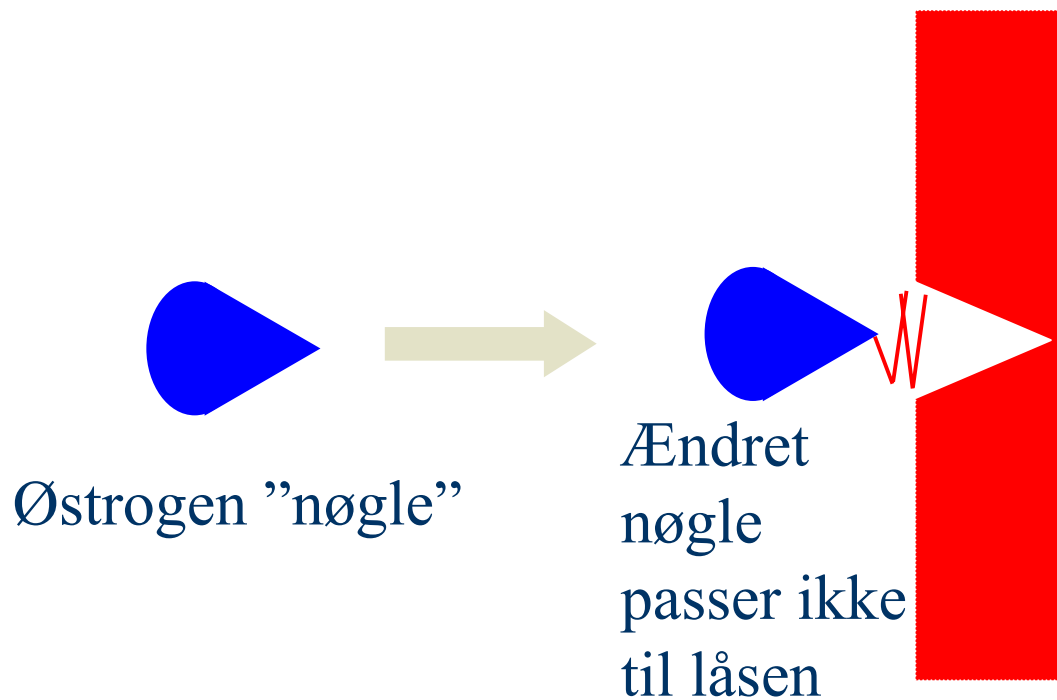


Konklusion

- ◆ I dette anlæg ender i størrelsesordenen 5% af steroidøstrogenene i slam og mindre udledes i effluenten. Hovedparten nedbrydes.
- ◆ Sorption, spaltning af glucoronid-østrogen og bionedbrydning er vigtige processer i steroidøstrogeners kemi i rensningsanlæg.
- ◆ Nedbrydning af steroidøstrogen sker i dette rensningsanlæg hovedsageligt i forbindelse med denitrifikation.
- ◆ Kan optimering af denitrifikationstrinnet være en renseteknik for steroidøstrogen på linie med ozon?



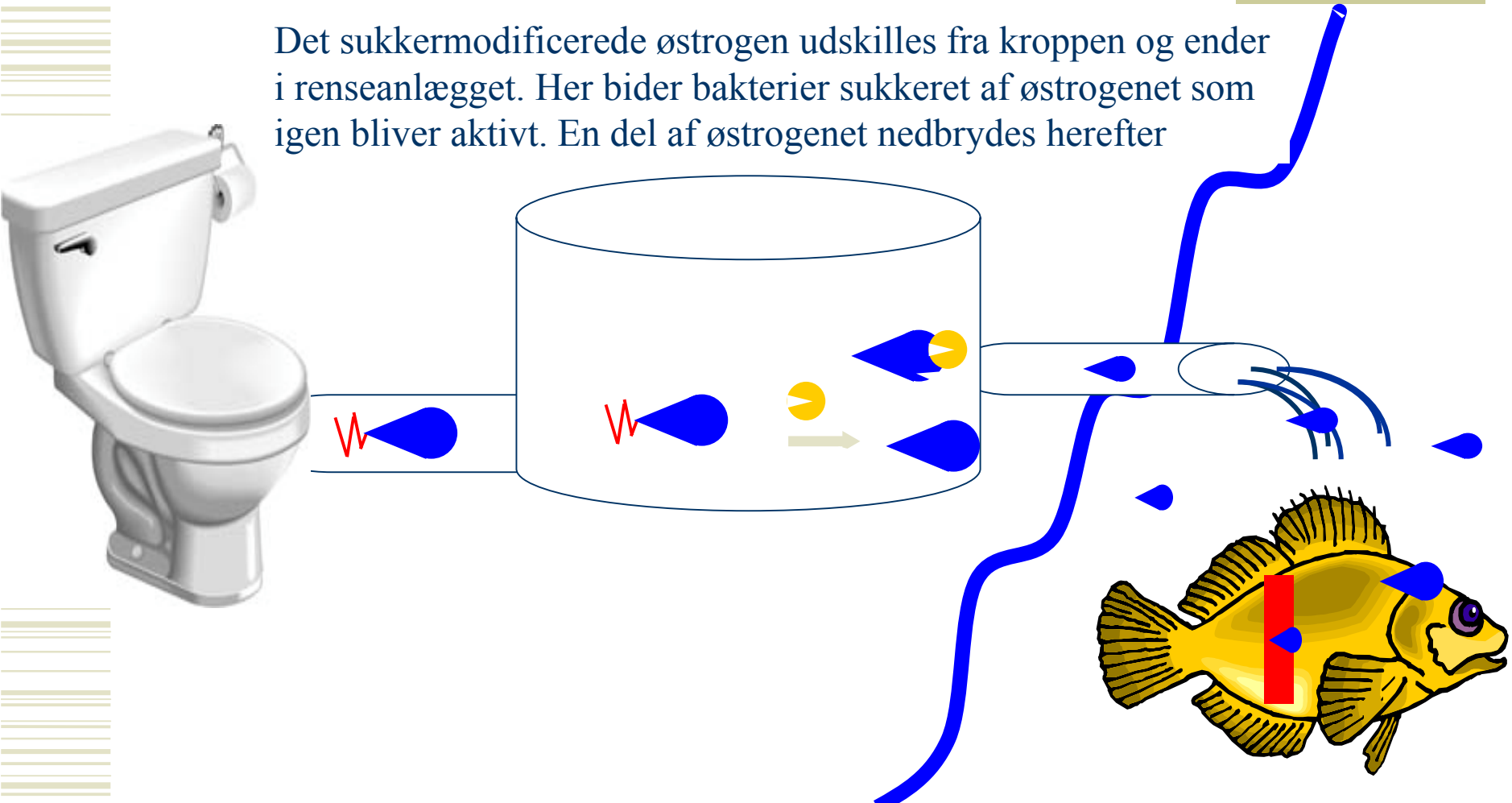
Østrogen de-aktiveres



Reaktivering af steroidøstrogener i renseanlæg



Det sukkermodificerede østrogen udskilles fra kroppen og ender i renseanlægget. Her bider bakterier sukkeret af østrogenet som igen bliver aktivt. En del af østrogenet nedbrydes herefter



Model Processor



17 α -Estradiol-glucuronide (E2_{gluc})

Cleavage:

$$k_{E2gluc} \cdot TSS \cdot C_{E2gluc}$$

$$k_{E2gluc} = 20 \text{ L}/(\text{gTSS} \cdot \text{d})$$



17 α -Estradiol (E2)

E2 oxidation:

$$\frac{k_{E2} \cdot TSS \cdot C_{E2}}{k_{E2} = 60 \text{ L}/(\text{gTSS} \cdot \text{d})}$$

$$k_{E2} = 60 \text{ L}/(\text{gTSS} \cdot \text{d})$$



Sorption:

$$k_{E2,sor} \cdot TSS \cdot (C_{E2} - x_{E2}/K_{D,E2})$$

$$k_{E2,sor} = 5 \text{ L}/(\text{gTSS} \cdot \text{d})$$

$$K_{D,E2} = 2 \text{ L/gTSS}$$

sorbed 17 α -Estradiol (x_{E1})

Estrone-glucuronide (E1_{gluc})

Cleavage:

$$k_{E1gluc} \cdot TSS \cdot C_{E1gluc}$$

$$k_{E1gluc} = 20 \text{ L}/(\text{gTSS} \cdot \text{d})$$



Estrone (E1)

E1 oxidation:

$$\frac{k_{E1} \cdot TSS \cdot C_{E2}}{k_{E1} = 20 \text{ L}/(\text{gTSS} \cdot \text{d})}$$

$$k_{E1} = 20 \text{ L}/(\text{gTSS} \cdot \text{d})$$



Sorption:

$$k_{E1,sor} \cdot TSS \cdot (C_{E1} - x_{E1}/K_{D,E1})$$

$$k_{E1,sor} = 5 \text{ L}/(\text{gTSS} \cdot \text{d})$$

$$K_{D,E1} = 1.5 \text{ L/gTSS}$$

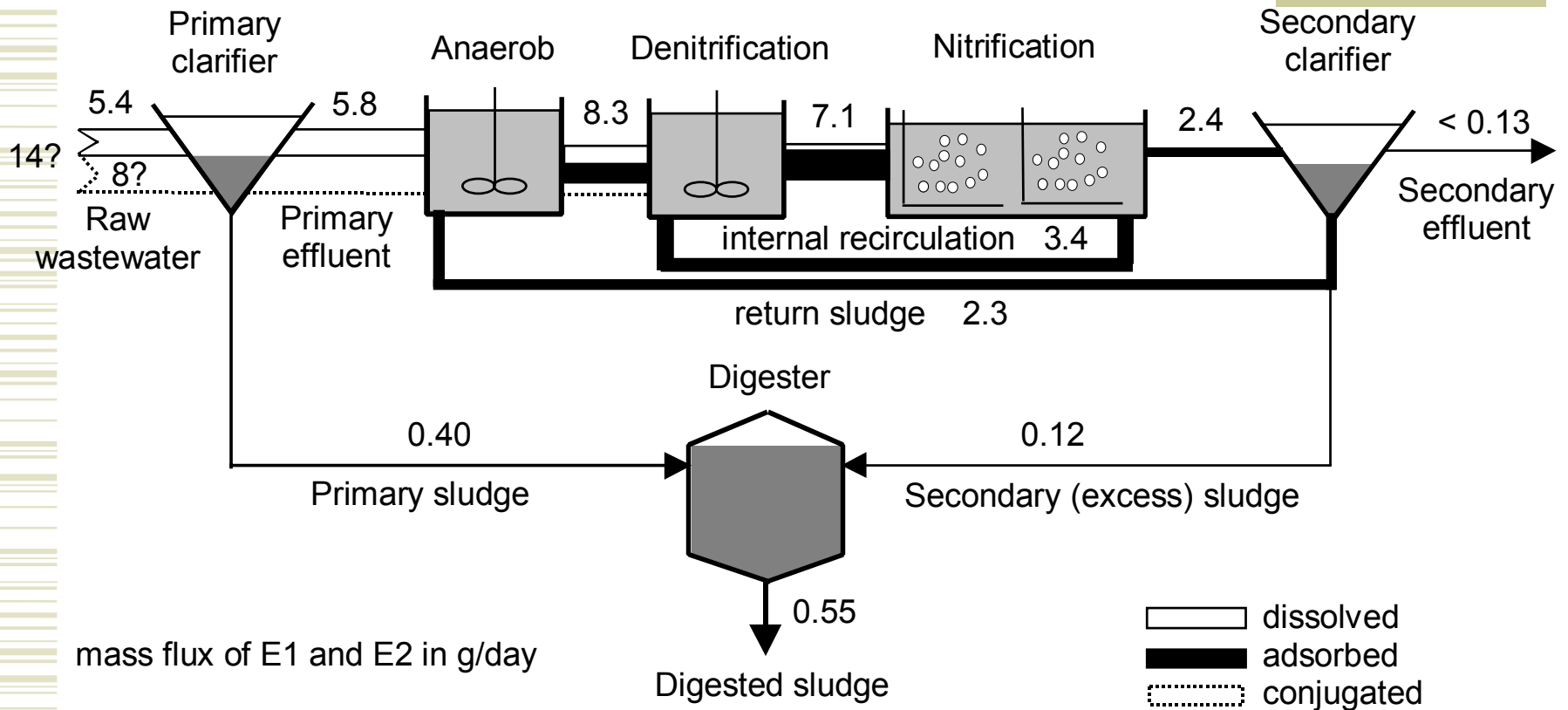
sorbed Estrone (x_{E2})

Figur fra Andersen, H. et al., (In prep) Env. Sci. Tech.



Model

Østron og 17β -østradiol

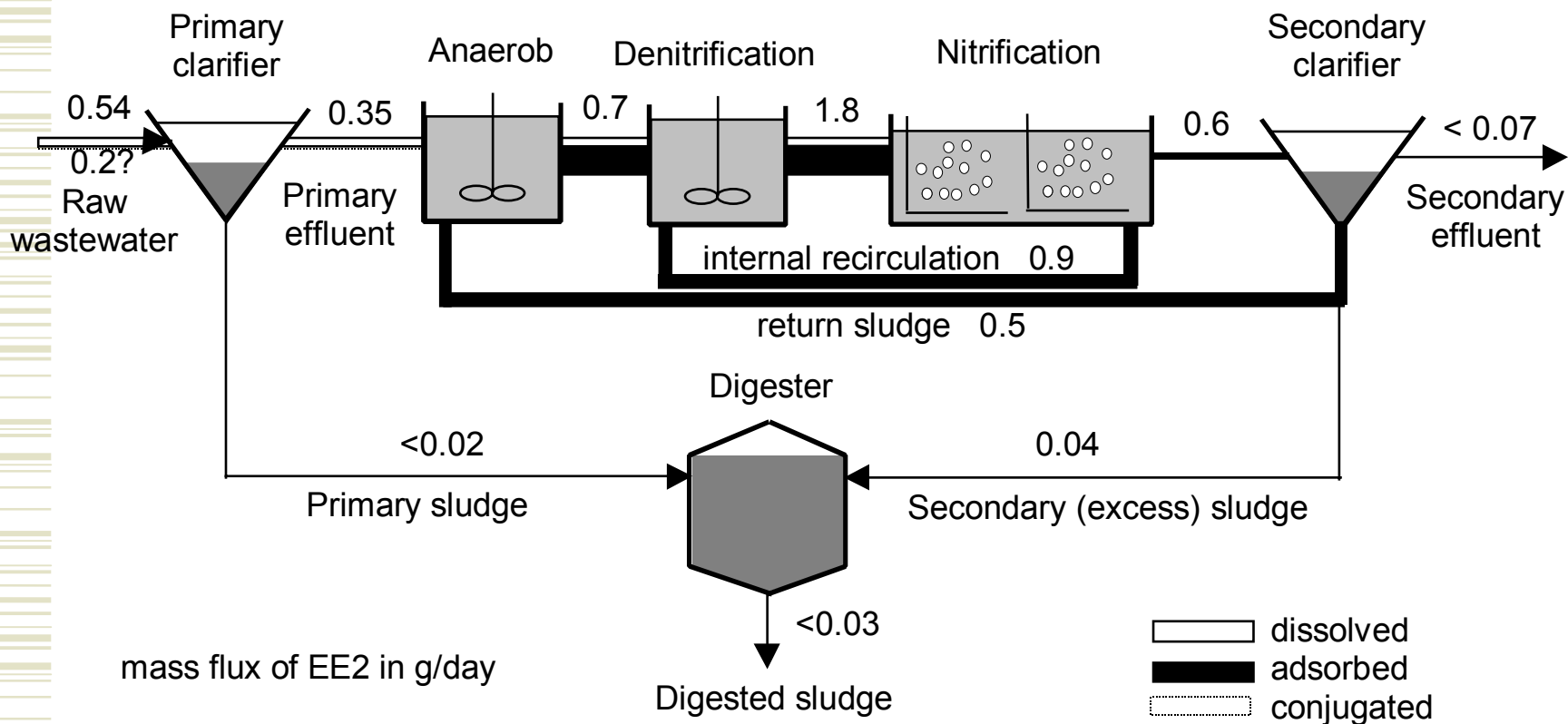


Figur fra Andersen, H. et al., (In prep) Env. Sci. Tech.



Model

17 α -ethinyloestradiol



Figur fra Andersen, H. et al., (In prep) Env. Sci. Tech.