

5

UNTERSUCHUNGEN ZUR ENTFERNUNG VON IODIERTEN RÖNTGENKONTRAST- MITTELN DURCH ELEMENTARES EISEN – EIN BEITRAG ZUR VERBESSERUNG DER RHEINWASSERBESCHAFFENHEIT

Karsten Nödler und Heinz-Jürgen Brauch

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)

Karlsruher Straße 84

76139 Karlsruhe

Carsten K. Schmidt

Arbeitsgemeinschaft

Rhein-Wasserwerke e.V. (ARW)

Parkgürtel 24

50823 Köln

5.1 Einleitung

Iodierte Röntgenkontrastmittel (IRKM) stellen bedeutende Hilfsmittel in der bildgebenden Diagnostik dar. Sie werden meist intravaskulär oder oral appliziert und dienen der Differenzierung zwischen einzelnen Gewebestrukturen bei der Computertomographie (CT) [1]. Aufgrund der für Arzneimittel relativ hohen verabreichten Dosen (30 - 100 g pro Anwendung) [2] und einem sehr geringen Metabolisierungsgrad werden in Urin nicht selten IRKM-Konzentrationen im 2-stelligen g/L-Bereich nachgewiesen [3]. Bei der herkömmlichen Abwasserbehandlung ist ihre Elimination nur unzureichend, weshalb IRKM zu den am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen nachgewiesenen Arzneimitteln in Kläranlagenabläufen zählen [4]. Infolgedessen werden sie in Fließgewässern [5] und in jüngster Zeit auch in Küstengewässern in Konzentrationen $> 1 \mu\text{g/L}$ gefunden [6]. Aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit, Persistenz und Mobilität ist diese Stoffklasse als potentiell trinkwasserrelevant einzustufen und ihre Präsenz in Grund- und Trinkwasser konnte bereits in mehreren Studien gezeigt werden [z. B. 5, 7]. Nach momentanem Wissensstand wird ein Risiko der über das Trinkwasser eingenommenen Substanzmengen für die menschliche Gesundheit als vernachlässigbar angesehen [7]. Vergleichbares gilt auch hinsichtlich einer ökotoxikologischen Betrachtung [8]. Nichtsdestotrotz sollten Einträge persistenter anthropogener Substanzen in Trinkwasserressourcen und Umwelt bereits aus Gründen der Vorsorge und dem Gebot der Minimierung vermieden und Strategien zur Emissionsverringering entwickelt werden.

Die Eliminationshalbwertszeit bei Patienten mit normaler Nierenfunktion beträgt $\approx 2 \text{ h}$ [1]. Demzufolge werden $> 70 \%$ der intravaskulär verabreichten Dosis bereits innerhalb von 4 h nach Applikation über den Urin ausgeschieden und stark ausgeprägte an die unregelmäßige Anwendung (d. h. werktags) gekoppelte Konzentrationsprofile in Kläranlagenabläufen spiegeln diesen Umstand sehr gut wider [9]. Vor diesem Hintergrund erscheint eine Separation des Patientenurins vom allgemeinen Abwasserstrom als effektive wie attraktive Möglichkeit der Emissionsverringering von IRKM in die Umwelt. Der auf diese Weise gesammelte Urin könnte unabhängig vom kommunalen Abwasser behandelt bzw. gesondert entsorgt werden. Aufgrund logistischer Vorteile ist diese Praxis insbesondere bei stationär betreuten Patienten als sehr aussichtsreich anzusehen. Da aber in etwa die Hälfte aller IRKM-Applikationen in ambulanten Röntgenpraxen durchgeführt wird, müsste dieser Anteil dezentral beim Patienten zu Hause gesammelt und anschließend an eine zentrale Sammelstelle transportiert werden. Die Deutsche

Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. stellte allerdings fest, dass dieses Vorgehen als hygienisch und logistisch problematisch einzustufen ist [10]. Eine vollständig dezentrale Lösung erscheint vor diesem Hintergrund als eindeutig sinnvoller.

In einigen Studien wurde die Behandlung von Urin (belastet mit den IRKM Amido-trizoesäure (ATZ) und Iopromid) mit nullwertigem Eisen (ZVI) untersucht [2, 11, 12]. Die Umsetzung von IRKM mit ZVI beinhaltet eine schnelle abiotische Dehalogenierung der Verbindungen. Dieses Prinzip wird erfolgreich bei der Sanierung von mit halogenierten Methanen, Ethanen und Ethenen kontaminierten Grundwässern angewendet [13, 14]. Da ein dehalogeniertes Transformationsprodukt üblicherweise eine im Vergleich zur Ausgangsverbindung geringere Toxizität bei gleichzeitig verbesserter Abbaubarkeit aufweist, wird dieser Reaktionsschritt als sehr erfolgversprechende initiale Sanierungsstrategie angesehen [15]. Die Behandlung des Patientenurins könnte entweder zentral (vorwiegend interessant für Patientenurin aus Krankenhäusern (Verfahren erprobt von Stieber et al. [12])) oder dezentral, indem die Reaktion direkt in einem geeigneten Sammelbehälter beim Patienten zu Hause durchgeführt wird, erfolgen. Vor einer tatsächlichen Einführung eines solchen Verfahrens müssen jedoch einige Details geklärt werden.

Für die hier vorgestellte Arbeit wurden Laborversuche mit Modellwässern und Urin durchgeführt. Mithilfe dieser Versuche sollten insbesondere die folgenden Fragen beantwortet werden:

- Sind die aus anderen Forschungsprojekten vorliegenden Ergebnisse (Deiodierung von ATZ, Iopromid) auf weitere gewässerrelevante IRKM übertragbar?
- Bietet bei der Deiodierung von IRKM die Verwendung von nanoskaligem ZVI einen Vorteil gegenüber herkömmlichem ZVI-Pulver?
- Was sind wesentliche Randbedingungen der zugrunde liegenden Reaktionen und welche Relevanz besitzen Säuredosierung und ZVI-Dosis für eine erfolgreiche dezentrale Urinbehandlung?

Anhand der ermittelten Ergebnisse wurde eine optimierte Versuchsdurchführung für die erfolgreiche Umsetzung abgeleitet und diese mit Alternativansätzen hinsichtlich Kostenaufwand, Praktikabilität und Umweltverträglichkeit verglichen.

5.2 Optimale vs. reale Randbedingungen der Reaktion von IRKM mit ZVI

Triebkraft der reduktiven Dehalogenierung mit ZVI ist die Korrosion von ZVI in wässriger Umgebung. Die Teilreaktionen der Eisenkorrosion kann nach den in Tabelle 1 gezeigten Reaktionsgleichungen (1) bis (4) beschrieben werden [16, 17]. Die jeweilige individuelle Bedeutung der in Reaktionsgleichungen (5) bis (7) beschriebenen Prozesse für die Reaktion einer organischen Halogenverbindung ist wiederum stark abhängig von der Art der zu dehalogenierenden Verbindung [18]. Unter der Annahme, dass ausschließlich Gleichungen (5) und (6) für die Dehalogenierung verantwortlich sind, werden für die Freisetzung von 1 g organischen Iods (OI) ca. 0,3 g ZVI benötigt. Für eine typische OI-Konzentration von 18 g/L in Patientenurin [12] würde demnach eine ZVI-Dosierung von 5,4 g/L benötigt. Aus den Reaktionsgleichungen der Eisenkorrosion wird ersichtlich, dass die eigentlich gewünschte Dehalogenierung nur eine von mehreren parallel im System ablaufenden Reaktionen ist. Dies muss hinsichtlich einer ZVI-Dosierung beachtet werden. Erschwerend hinzu kommt der Umstand, dass das für diese Zwecke kommerziell erhältliche herkömmliche ZVI-Pulver zumindest teilweise oxidisch vorliegt und die Reaktion mit ZVI als Grenzflächenprozess verstanden werden muss.

Die von Schmid et al. [19] mit nanoskaligem ZVI (nZVI) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind zwei Größenordnungen höher als die, die Stieber et al. [11] bei der Reaktion mit granuliertem ZVI beobachteten. Im Vergleich mit synthetischem Wasser (HEPES-Puffer, eingestellt auf pH 7,2 mit NaOH) konnten für die Umsetzung von Iopromid mit nZVI in Leitungswasser durchschnittlich 1,5-fach niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt werden [19]. Versuche zur Umsetzung von ATZ und Iopromid mit ZVI-Pulver und granuliertem Eisen zeigten ebenfalls wesentlich niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten in komplexer Matrix (hier: Urin) als in deionisiertem Wasser [2, 11, 12]. Die Gegenwart natürlicher organischer Substanzen im Urin (z. B.: Harnstoff) ist sehr wahrscheinlich von größerer Bedeutung auf die Reaktionsgeschwindigkeit als die der anorganischen Matrix [12]. Bei chemischen Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens der beteiligten Reaktionspartner. Dies gilt umso mehr für mehrphasige Systeme, da die Reaktion maßgeblich von Grenzflächenprozessen gesteuert wird. Daher ist es wenig verwunderlich, dass höhere Rührgeschwindigkeiten mit höheren Reaktionsraten einhergehen [11]. Im

Hinblick auf das Projektvorhaben kann eine optimale und vor allem permanente Durchmischung der Reaktionsmischung durch den Patienten allerdings nicht realisiert werden.

Tabelle 5.1: Reaktionsgleichungen der Eisenkorrosion

Reaktion/ Randbedingung	Chemische Reaktion	
Anodische Teilreaktion	$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$	(1)
Saure Bedingungen	$\text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	(2)
In Gegenwart von O2	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$	(3)
In Abwesenheit von O2	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	(4)
Eine Dehalogenierung mit direkter Eisen-Beteiligung in Eisen/Wasser-Systemen lässt sich prinzipiell mit den folgenden Mechanismen beschreiben:		
Direkter Elektronentransfer an der ZVI Oberfläche	$\text{Fe}^0 + \text{RX} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{RH} + \text{X}^-$	(5)
Reduktion durch das in Reaktion (5) gebildete Fe2+	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{RX} + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + \text{RH} + \text{X}^-$	(6)
Ergänzend dazu findet eine indirekte Dehalogenierung über den gebildeten Wasserstoff (siehe Reaktionen (2) und (4)) statt:		
	$\text{H}_2 + \text{RX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{X}^-$	(7)

Diese Gesamtbetrachtung veranschaulicht, dass die vorliegenden Randbedingungen der dezentralen Urinbehandlung mit ZVI suboptimal sind und daher deutlich mehr als die stöchiometrisch benötigten 0,3 g ZVI pro 1 g OI sowie eine Eisen-Spezies mit möglichst großer ZVI-Oberfläche bereitgestellt werden muss, um eine schnelle Reaktionskinetik sowie einen im Sinne des Projektvorhabens ausreichend hohen Stoffumsatz zu generieren.

5.3 Material und Methoden

Verwendete Materialien

Für die hier präsentierten Versuche wurden die fünf IRKM ATZ, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol und Iopromid ausgewählt. Im Jahre 2009 stellte die Summe der Verbrauchsmenge dieser fünf Stoffe ≈ 90 % der in Deutschland insgesamt verbrauchten Menge an IRKM dar [20]. ZVI-Pulver (< 0,1 mm) wurde bei iPutec GmbH & Co. KG (Rheinfelden, Deutschland) erworben. Das nZVI-Material (Nanofer Star

powder) wurde von NANO IRON, s.r.o. (Rajhrad, Tschechische Republik) zur Verfügung gestellt. Der ZVI-Anteil an diesem Produkt liegt lt. Herstellerangaben bei 65 - 80 % (20 - 35 % Oxide).

Versuche zur Deiodierung von IRKM mit (n)ZVI

Zum Vergleich der Performance von ZVI-Pulver und nZVI wurde eine Iohexol-Lösung mit einer OI-Konzentration von 1 g/L in Leitungswasser (eingestellt auf pH 6,5) hergestellt und mit ZVI inkubiert. Dafür wurden 2,5 g ZVI-Pulver bzw. nZVI in 100-mL Weithals-Schraubdeckelflaschen vorgelegt und mit 50 mL der Iohexol-Lösung versetzt (entspricht 50 g/L ZVI). Nach einem initialen und intensiven Schütteln (manuell für 5 s) wurden die Ansätze liegend gelagert (Raumtemperatur 20 - 23 °C) und in regelmäßigem Abstand (alle 80 min für die ersten zehn Stunden) kurz durch manuelles Aufschütteln homogenisiert. Der Versuch wurde bei initialen pH-Werten von 6,5 (typischer pH-Wert von frischem Urin) und pH 2 (eingestellt mit HCl) durchgeführt.

Eine weitere Versuchsreihe wurde in synthetischem Urin (Herstellungsvorschrift angelehnt an Amstutz et al. [21]) durchgeführt. Diese Reaktionsmatrix wurde mit NaOH-Lösung (2 M) auf pH 6,5 eingestellt und darin eine OI-Konzentration von 20 g/L durch Auflösen des jeweiligen IRKM generiert. Bei diesem Versuch wurden alle unter 3.1 aufgeführten IRKM getestet. Aufgrund der verminderten Löslichkeit der freien Säure der ATZ wurde diese zuerst unter Zugabe von NaOH gelöst und der ursprüngliche pH-Wert von 6,5 wiederhergestellt. Die Deiodierungsversuche wurden mit nZVI analog den Versuchen in Leitungswasser durchgeführt. Ein zusätzlicher Versuch mit Iohexol (20 g/L OI) mit unterschiedlichen nZVI-Dosen wurde in realem Urin durchgeführt. Alle Versuche wurden bei initialem pH-Wert von 6,5 sowie nach Zugabe verschiedener Dosen Amidosulfonsäure (ASA) durchgeführt.

Probenahme der Ansätze fand nach ≈ 10 h und ≈ 24 h statt. Zuvor wurden die Wasserphasen aller Ansätze durch vorsichtiges Schwenken homogenisiert. Die Probenahme der Reaktionslösungen erfolgte jeweils mittels Kunststoff-Einwegspritze. In den Proben wurde Iodid als definierter Deiodierungsendpunkt mit Ionenchromatographie (IC)-UV (230 nm) bestimmt. Für die Analyse wurden den Reaktionsmischungen Aliquote von 1 mL entnommen und mittels 0,45- μ m Spitzenvorsatzfilter (0,2 μ m Porengröße im Falle von nZVI) in ein 2-mL Kunststoff-

Autosamplerfläschchen für die IC filtriert. Die Filtrate wurden bei 5 °C bis zur Analyse gelagert. Vor der Analyse wurden die Filtrate in IC-Eluent (1,1 mM Natriumhydrogencarbonat und 1,1 mM Natriumcarbonat) entsprechend des kalibrierten Arbeitsbereiches verdünnt und erneut über einen 0,45-µm Spritzenvorfilter zur Abtrennung des gebildeten Fe-Niederschlags filtriert.

Versuch zur Entwicklung von H₂-Gas

In einer Enghals-Braunglasflasche mit 200 mL Nennvolumen wurden 100 mL einer synthetischen Urinlösung mit 2 g ASA vorgelegt und nach Auflösen der Säure mit 5 g nZVI versetzt. Die Flasche wurde unmittelbar nach Zugabe des nZVI mit einem Deckel mit Septum verschlossen, geschüttelt und die entwickelte Menge H₂-Gas nach 24 h mittels Glasspritze als Volumenzuwachs der Gasphase bestimmt.

5.4 Ergebnisse und Diskussion

Deiodierungsversuche

Die Versuche mit 1 g/L OI (als Iohexol) in Leitungswasser und 50 g/L ZVI-Pulver bzw. nZVI zeigten, dass trotz gleichem Stoffmengenverhältnis unter identischen Expositionsbedingungen mit nZVI deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als mit ZVI-Pulver erzielt werden ($\approx 80\%$ vs. $< 50\%$). Auffällig ist zudem die pH-Unabhängigkeit der Iodidfreisetzung mit nZVI innerhalb der gewählten Untersuchungsintervalle. Aufgrund dieser günstigen Ergebnisse wurden die Versuche mit synthetischem und realem Urin ausschließlich mit nZVI durchgeführt.

In Bild 1 ist die Iodidfreisetzung aus 20 g/L OI (alle untersuchten IRKM) in synthetischem Urin mit nZVI unter verschiedenen Startbedingungen dargestellt. Prinzipiell lassen sich alle untersuchten IRKM mit nZVI deiodieren. Im Gegensatz zu den Versuchen mit 1 g/L OI in Trinkwassermatrix zeigten die Ergebnisse mit 20 g/L OI in synthetischem Urin allerdings eine deutliche Abhängigkeit von der initialen Säuredosierung. Verantwortlich sind vermutlich die Matrixveränderung und das deutlich ungünstigere Stoffmengenverhältnis von nZVI zu OI. Eine Säuredosierung beugt möglicherweise der Ausbildung passivierender Oxidschichten vor, weshalb reaktives ZVI für die Reaktion über einen längeren Zeitraum als ohne Säuredosierung zur Verfügung steht. Innerhalb von 24 h wird ein akzept-

bler Deiodierungsgrad realistischer IRKM-Mengen in Urin ohne pH-Modifikation nicht erreicht.

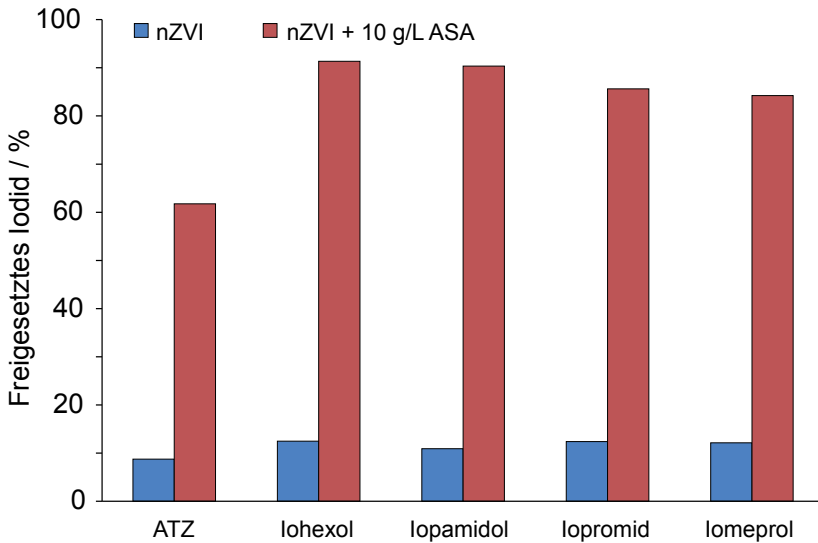


Bild 5.1: Iodidfreisetzung aus 20 g/L organisch gebundenem Iod in synthetischem Urin mit 50 g/L nZVI bei initialem pH-Wert 6,5 und nach Säuredosierung; Iodidfreisetzung nach 24 h.

Die Ergebnisse der Versuche mit realem Urin sind in Bild 2 dargestellt. Der pH-Wert des nativen Urins betrug 6,9. Auffällig ist, dass die Iodid-Freisetzung stärker von der Dosis der Säure als von der des nZVI abhängig zu sein scheint. Der pH-Wert aller angesäuerten Ansätze betrug nach 24 h 6,8 - 7,0. Ob störende Matrixbestandteile durch die erhöhte Säuredosis vorteilhaft beeinflusst (z. B. Proteinausfällung) oder lediglich die Deiodierungsreaktion selbst länger in einem günstigeren pH-Bereich gehalten wird (z. B. Verminderung passivierender Oxidschichten, zusätzliche IRKM-Reduktion mit H_2), kann nicht abschließend beurteilt werden. Im Sinne des Projektvorhabens ist eine Erhöhung der nZVI-Dosis über 50 g/L hinaus bei einer OI-Konzentration ≤ 20 g/L offensichtlich nicht notwendig bzw. nur wenig effektiv. Aufgrund möglicherweise höherer anzutreffender OI-Konzentrationen sollte die Dosis allerdings auch nicht weiter verringert werden. Es bleibt festzuhalten: Trotz suboptimaler Reaktionsbedingungen (keine permanente Durchmischung, keine pH-Kontrolle) ist bei Einsatz von 50 g/L nZVI nach einer

entsprechenden Säuredosierung eine Iodid-Freisetzung von > 50 % aus einer realistischen IRKM-Konzentration in Urin innerhalb von 24 h erreichbar.

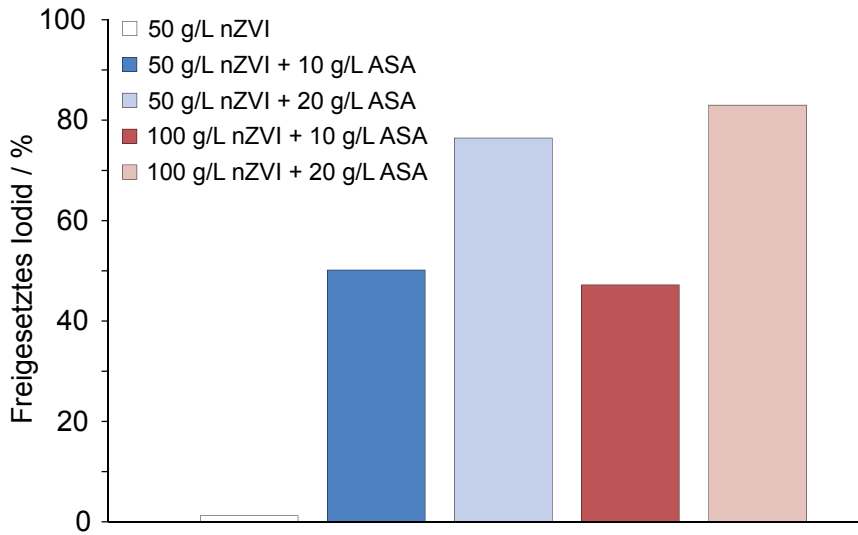


Bild 5.2: Iodidfreisetzung aus 20 g/L organisch gebundenem Iod (als Iohexol) in Urin nach 24 h in Abhängigkeit von Säure- und nZVI-Dosis.

Entwicklung von H_2 -Gas

Bei dem Versuch zur Ermittlung der H_2 -Entwicklung wurde eine Menge von 1,8 L H_2 -Gas pro Liter behandelter Lösung bestimmt. Der initiale pH-Wert betrug ≈ 1 und stieg auf ≈ 7 an. Beim Endanwender werden sehr wahrscheinlich Kunststoffbehälter zum Einsatz kommen, so dass ein Bersten des Reaktionsgefäßes auch aufgrund schneller Diffusion des Gases durch die Behälterwand nicht sehr wahrscheinlich ist. Eine Empfehlung, die Behandlung nicht in Gegenwart von Zündquellen durchzuführen, muss allerdings aus Sicherheitsgründen ausgesprochen werden. Ein derartiger Hinweis wird bei der Verwendung von ZVI-Pulver und nZVI ohnehin notwendig sein und ist auch bei der Anwendung einiger Haushaltschemikalien (z. B. Spiritus, aluminiumhaltige Rohrreiniger) üblich.

Abgeleitete Durchführungsvorschrift

Die durchgeführten Versuche konnten zeigen, dass eine dezentrale Deiodierung von IRKM mit ZVI möglich und auch für den Laien durchführbar ist. Folgende Empfehlungen für eine erfolgreiche Durchführung können gegeben werden:

1. Urin im Reaktionsgefäß sammeln (bis 8 - 10 h nach IRKM-Applikation).
2. Nach abgeschlossener Sammlung 20 g Amidosulfonsäure zugeben, für eine kurze Zeit (10 s) kräftig schütteln und etwa 15 min warten.
3. Die gesamte nZVI-Dosis (50 g) hinzugeben und das Reaktionsgemisch erneut für eine kurze Zeit (10 s) kräftig schütteln.
4. Das Gefäß über den Zeitraum von 24 h unter Ausnutzung der größten Gefäßoberfläche positionieren (Behälter hinlegen), wenn möglich hin und wieder schütteln.
5. Nach Ablauf der Reaktionszeit aufschütteln und das nZVI für 10 min sedimentieren lassen (Behälter aufrecht), Überstand über die Toilette und Behälter zusammen mit dem Bodensatz über den Hausmüll entsorgen.

Die abgeleitete Vorschrift geht von einer maximalen Urinsammelmenge von 1 L aus. Die Wartezeit unter 2. dient der Denaturierung von Proteinen bei stark saurem pH-Wert. Reaktionsgemisch sowie das native nZVI müssen unbedingt von Zündquellen ferngehalten werden.

Vergleich des abgeleiteten Verfahrens mit dezentralen Alternativen hinsichtlich Kostenaufwand, Praktikabilität und Umweltverträglichkeit

Im noPills-Projekt wurde der Ansatz einer Urinverfestigung mittels eines Superadsorbers und anschließender Entsorgung über den Hausmüll auf seine Anwendbarkeit geprüft [22]. Bei dieser Variante wurde die Eignung kommerziell erhältlicher Urinbeutel getestet, die bereits das Adsorbermaterial enthalten (Roadbag® für Männer und Ladybag® für Frauen; siehe Bild 3). Bei einer Verwendung von 3 - 4 Beuteln pro Patient (bei 8 - 10 h Sammelzeit) und einem durchschnittlichen Nettopreis von ca. 1,70 € pro Beutel (Herstellerangaben) werden Materialkosten von etwa 5 - 7 € pro Patient ermittelt. Die anfallenden Netto-Materialkosten für nZVI und ASA betragen zum Vergleich ca. 5 € pro Patient (nZVI: 100 €/kg und ASA < 10 €/kg). Hinzu kommen noch die Kosten für den Reaktionsbehälter sowie der Bereitstellung der exakten Dosen der Reagenzien, die dem Patienten

ausgehändigt werden, und deren Umverpackung. Die anfallenden Materialkosten für die Deiodierung liegen damit sehr wahrscheinlich in einer ähnlichen Größenordnung wie für den Ansatz im noPills-Projekt. Der Aufwand für Aufklärung des Patienten (medizinisches Personal, Handzettel) ist aufgrund der deutlich höheren Komplexität der Deiodierung sicherlich höher, während eine vergleichsweise geringere Kooperationsbereitschaft des Patienten zu befürchten ist.



Bild 5.3: Ladybag® links und Roadbag® rechts [22]

In vielen Europäischen Ländern darf praktisch kein unbehandelter Hausmüll (Restabfall) mehr deponiert werden, da die Grenzwerte für organische Bestandteile (ausgedrückt als Glührückstand und TOC) kaum eingehalten werden können [23]. Der Großteil des Restabfalls wird thermisch beseitigt bzw. verwertet. Beim Verbrennungsprozess in Restabfall- und Sonderverbrennungsanlagen wird organisch gebundenes Iod in anorganische Spezies, die über die Rauchgasreinigungsanlage zurückgehalten werden, überführt. Dieses Prinzip wird in einer speziell für Abfälle aus der IRKM-Produktion konzipierten Verbrennungsanlage zur Iod-Rückgewinnung genutzt [3]. Im Falle einer Kapazitätsüberschreitung der Rauchgasreinigung kann elementares Iod allerdings nicht vollständig zurück gehalten werden: So geschehen im Mai 2014 bei einer zu hohen Iod-Fracht in der

Beschickung einer Baseler Sonderabfallverbrennungsanlage, deren Rauchgasfahne temporär eine deutliche Rotfärbung aufwies [24]. Bei jährlich etwa 740.000 ambulant durchgeführter IRKM-Anwendungen in Deutschland (Zahlen von 2009; [25]) ist eine Kapazitätsüberschreitung bei der Mitverbrennung über den Restabfall vermutlich nicht zu befürchten. Ob eine Iod-Rückgewinnung bei Restabfallverbrennungsanlagen realistisch ist, ist aufgrund des geringen individuell anfallenden Anteils pro Verbrennungsanlage äußerst zweifelhaft. Bei einer geplanten Iod-Rückgewinnung bietet die Deiodierung der IRKM bereits das Vorliegen von Iod als anorganische Spezies. Damit entfielen die vorherige Verbrennung der Lösung. Ohne zusätzlichen logistischen Aufwand ist eine Iod-Rückgewinnung bei dezentralen Verfahren allerdings nicht zu bewerkstelligen.

Bei der genannten Anzahl ambulanter Untersuchungen mit IRKM-Beteiligung würde in Deutschland unter Berücksichtigung einer nZVI-Dosis von 50 g pro Anwendung und deren (im ungünstigsten Fall) vollständiger Überführung in das Abwassersystem eine zusätzliche Eisenfracht von 37 t pro Jahr in den Abwasserbehandlungsanlagen anfallen. Partikuläres Eisen wird höchstwahrscheinlich bereits in der Sedimentationsstufe zurückgehalten. Gelöstes Fe(II) wird spätestens in der Belebungsstufe oxidiert und ausgefällt. Eisen ist kein Parameter der Klärschlammverordnung [26], womit eine Zulassung zur Aufbringung auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Flächen (in Deutschland derzeit ~ 30 % des Klärschlammes; Quelle: Statistisches Bundesamt) davon unbeeinflusst bliebe. Möglicherweise könnte die Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor beeinträchtigt werden [27]. Nach vorheriger Sedimentation der Reaktionsmischung und Entsorgung des sedimentierten Eisens über den Restabfall würde dieses der Restabfallverbrennung zugeführt werden. Eisen aus diesen Schlacken zurückzugewinnen ist bereits Stand der Technik [28]. Relevante Effekte von nZVI auf die belebte Umwelt sind nicht zu erwarten [29], weshalb auch im Falle eines unvollständigen Rückhalts in der Abwasserbehandlungsanlage kein Grund zur Besorgnis gegeben ist. Die hier verwendete Dosis Amidosulfonsäure (20 g pro Anwendung) liegt im Bereich einer üblichen Verbrauchsmenge für die Entkalkung von Haushaltsgeräten und ist als umweltverträglich einzustufen.

Der Energieaufwand für die Verbrennung wässriger Abfälle (Urin auf Adsorbentmaterial) ist höher als für die Behandlung der Äquivalentmenge in einer kommunalen Abwasserreinigungsanlage. Zusätzlich muss hinterfragt werden, inwiefern

eine Behandlung der noch in der Röntgenpraxis abgegebenen Urinfraktion mit nZVI realistisch durchgeführt werden kann. Dass der Patient bereits in der Praxis mit der Urinsammlung beginnt und den Heimweg mit der ersten Fraktion antritt, ist sicherlich unrealistisch. Hier ist die Verwendung der erwähnten Adsorberbeutel sicherlich deutlich sinnvoller. Alternativ dazu könnten in den Röntgenpraxen Sammelgefäße verwendet werden, in denen das medizinische Personal am Ende des Praxistages eine entsprechende Urinbehandlung durchführt.

5.6 Schlussfolgerungen und Ausblick

In der hier vorgestellten Arbeit konnte gezeigt werden, dass Ergebnisse früherer Studien zur Deiodierung von ATZ und Iopromid mit ZVI prinzipiell auf weitere gewässerrelevante IRKM übertragen werden können. Aufgrund der anspruchsvollen Reaktionsmatrix (Urin) und Anforderungen an die Reaktionsbedingungen (Durchmischung, initiale pH-Einstellung vs. pH-kontrollierte Prozessführung) für einen optimalen Stoffumsatz scheidet herkömmliches ZVI-Pulver für eine dezentrale Urinbehandlung praktisch aus. Die Eignung von nZVI konnte wiederum demonstriert werden, so dass auch bei einer Durchführung durch Laien hohe Umsatzraten mit praktikablen nZVI-Mengen erreicht werden können.

Der übergreifende Vergleich mit dem Alternativverfahren der Urinverfestigung über Adsorbermaterialien, Entsorgung über den Restabfall und anschließender Verbrennung zeigt, dass das hier abgeleitete Verfahren zwar umsetzbar ist, aber aus praktischen und wirtschaftlichen Gründen nicht vorzuziehen ist. Die höhere Komplexität und die Notwendigkeit einer Gefahrenkennzeichnung von Reagenzien (reizend, entzündlich) und dem Reaktionsnebenprodukt H_2 -Gas (hochentzündlich) resultieren zwangsläufig in einer tendenziell geringeren Akzeptanz beim Patienten. Die dezentrale Alternative mit Urinbeuteln und Superadsorbern ist hier bei etwa gleichen Kosten einfacher und praktikabler und sollte in der Praxis als präferierter Ansatz entsprechend weiterverfolgt werden.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können aber für die zentrale Urinbehandlung z. B. in Krankenhäusern mit getrennter Behandlung von Abwasserteilströmen genutzt werden. Die Arbeiten haben gezeigt, dass durch die Verwendung von nZVI mit optimierter Prozessführung (permanente Durchmischung, pH-kontrolliert, Vorbereitung des nZVI nach Herstellerangaben) noch wesentlich verbesserte Umsatzraten erreicht werden können, als in der Literatur unter Ver-

wendung von herkömmlichen ZVI-Pulver und granuliertem Eisen beschrieben wurde. Möglicherweise bietet sich eine zentrale Deiodierung mit nZVI unter optimierten Prozessbedingungen in Krankenhäusern auch als geeignete Vorstufe der Iod-Rückgewinnung an.

5.7 Danksagung

Die Autoren danken der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR) für die Finanzierung dieser Studie. Für die Bereitstellung von Iomeprol, Iopamidol und Iopromid bedanken wir uns bei PD Dr. Tobias Licha (Abteilung Angewandte Geologie der Georg-August-Universität Göttingen). Bei Firma NANO IRON, s.r.o. (Rajhrad, Tschechische Republik) bedanken wir uns für die Bereitstellung von nZVI.

5.8 Literatur

- [1] Thomsen, H.S., Morcos, S.K.: Radiographic contrast media. BJU Int. 86 Suppl. 1 (2000), 1 - 10.
- [2] Putschew, A., Miehe, U., Tellez, A.S., Jekel, M.: Ozonation and reductive deiodination of iopromide to reduce the environmental burden of iodinated X-ray contrast media. Water Science & Technology 56 (2007), 159 - 165.
- [3] Schuster, P., Heinzmann, B., Schwarz, R.-J., Wiemann, M., Schulz, C.: Getrennte Erfassung von jodorganischen Röntgenkontrastmitteln in Krankenhäusern, Phase 2: Praktische Durchführung. Abschlussbericht (2006).
- [4] Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G. et al.: EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. Water Research 47 (2013), 6475 - 6487.
- [5] Ternes, T., Hirsch, R.: Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. Environmental Science & Technology 34 (2000), 2741 - 2748.
- [6] Nödler, K., Voutsas, D., Licha, T.: Polar organic micropollutants in the coastal environment of different marine systems. Marine Pollution Bulletin 85 (2014), 50 - 59.

- [7] Simazaki, D., Kubota, R., Suzuki, T., Akiba, M., Nishimura, T. et al.: Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. *Water Research* 76 (2015), 187 - 200.
- [8] Steger-Hartmann, T., Länge, R., Schweinfurth, H.: Iodinated X-ray contrast media in the aquatic environment: Fate and Effects. In: *Pharmaceuticals and Care Products in the Environment*. Kapitel 13, pp. 230 - 243, American Chemical Society (2001).
- [9] Nödler, K., Licha, T., Fischer, S., Wagner, B., Sauter, M.: A case study on the correlation of micro-contaminants and potassium in the Leine River (Germany). *Applied Geochemistry* 26 (2011), 2172 - 2180.
- [10] ATV-DVWK (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.): Merkblatt M 775: Abwasser aus Krankenhäusern und anderen medizinischen Einrichtungen. DWA (2001).
- [11] Stieber, M., Putschew, A., Jekel, M.: Reductive dehalogenation of iopromide by zero-valent iron. *Water Science & Technology* 57 (2008), 1969 - 1975.
- [12] Stieber, M., Putschew, A., Jekel, M.: Treatment of urine with zero-valent iron to minimize the aquatic pollution with compounds emitted by hospitals. Bericht, (2011).
- [13] Cundy, A.B., Hopkinson, L., Whitby, R.L.D.: Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the Total Environment* 400 (2008), 42 - 51.
- [14] Raychoudhury, T., Scheytt, T.: Potential of zerovalent iron nanoparticles for remediation of environmental organic contaminants in water: A review. *Water Science & Technology* 68 (2013), 1425 - 1439.
- [15] Mohn, W.W., Tiedje, J.M.: Microbial reductive dehalogenation. *Microbiological Reviews* 56 (1992), 482 - 507.
- [16] Matheson, L.J., Tratnyek, P.G.: Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environmental Science & Technology* 28 (1994), 2045 - 2053.

- [17] Farrell, J., Melitas, N., Kason, M., Li, T.: Electrochemical and column investigation of iron-mediated reductive dechlorination of trichloroethylene and perchloroethylene. *Environmental Science & Technology* 34 (2000), 2549 - 2556.
- [18] Guan, X., Sun, Y., Qin, H., Li, J., Lo, I.M.C. et al.: The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014). *Water Research* 75 (2015), 224 - 248.
- [19] Schmid, D., Micić, V., Laumann, S., Hofmann, T.: Measuring the reactivity of commercially available zero-valent iron nanoparticles used for environmental remediation with iopromide. *Journal of Contaminant Hydrology* 181 (2015), 36 - 45.
- [20] Bergmann, A., Fohrmann, R., Weber F.-A.: Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. Abschlussbericht zum UBA-Forschungsvorhaben 360 14 013 (2011).
- [21] Amstutz, V., Katsaounis, A., Kapalka, A., Comninellis, C., Udert, K.M.: Effects of carbonate on the electrolytic removal of ammonia and urea from urine with thermally prepared IrO₂ electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 42 (2012), 787 - 795.
- [22] Emschergenossenschaft: Interreg IV B NWE project partnership 2012 - 2015 noPILLS report. Abschlussbericht (2015).
- [23] CEWEP, Confederation of European Waste-to-Energy Plants, Landfill Taxes & Bans: <http://cewep.eu/information/data/landfill/index.html> (2015, letzter Zugriff: 03. November 2015).
- [24] Europaticker, http://www.umweltruf.de/2014_Programm/news/news_druck.php3?nummer=3554 (2014, letzter Zugriff: 04. November 2015).
- [25] Brauch, H.-J., Sacher, F., Thoma, A.: Beeinträchtigung der Rheinwasserbeschaffenheit durch iodierter Röntgenkontrastmittel in Zahlen – Daten, Fakten und Strategien für Lösungsansätze. Bericht zu einer IAWR-Studie (2014).

- [26] Klärschlammverordnung vom 15. April 1992 (BGBl. I S. 912), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 12 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist.
- [27] Umweltbundesamt: Klärschlamm als Düngemittel. <http://www.bmub.bund.de/detailansicht/artikel/klaerschlamm-als-duengemittel/> (2007, letzter Zugriff: 04. November 2015).
- [28] Deike, R., Ebert, D., Warnecke, M., Vogell, M.: Abschlussbericht zum Projekt „Recyclingpotenziale bei Rückständen aus der Müllverbrennung“ (2012).
- [29] Umweltbundesamt: Einsatz von Nanoeisen bei der Sanierung von Grundwasserschäden. Langfassung (2012).

