

RISK *Identifizieren | Bewerten* *Handeln | Kommunizieren* IDENT

Strategien zur Identifizierung, Bewertung und Minderung von Spurenstoffen im Wasserkreislauf: Das Projekt RISK-IDENT

Dr. Marion Letzel/Dr. Manfred Sengl
Berlin, 11.02.2015

gefördert vom:



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Bayerisches Landesamt für
Umwelt



HOCHSCHULE
WEIHENSTEPHAN-TRIEDORF
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES



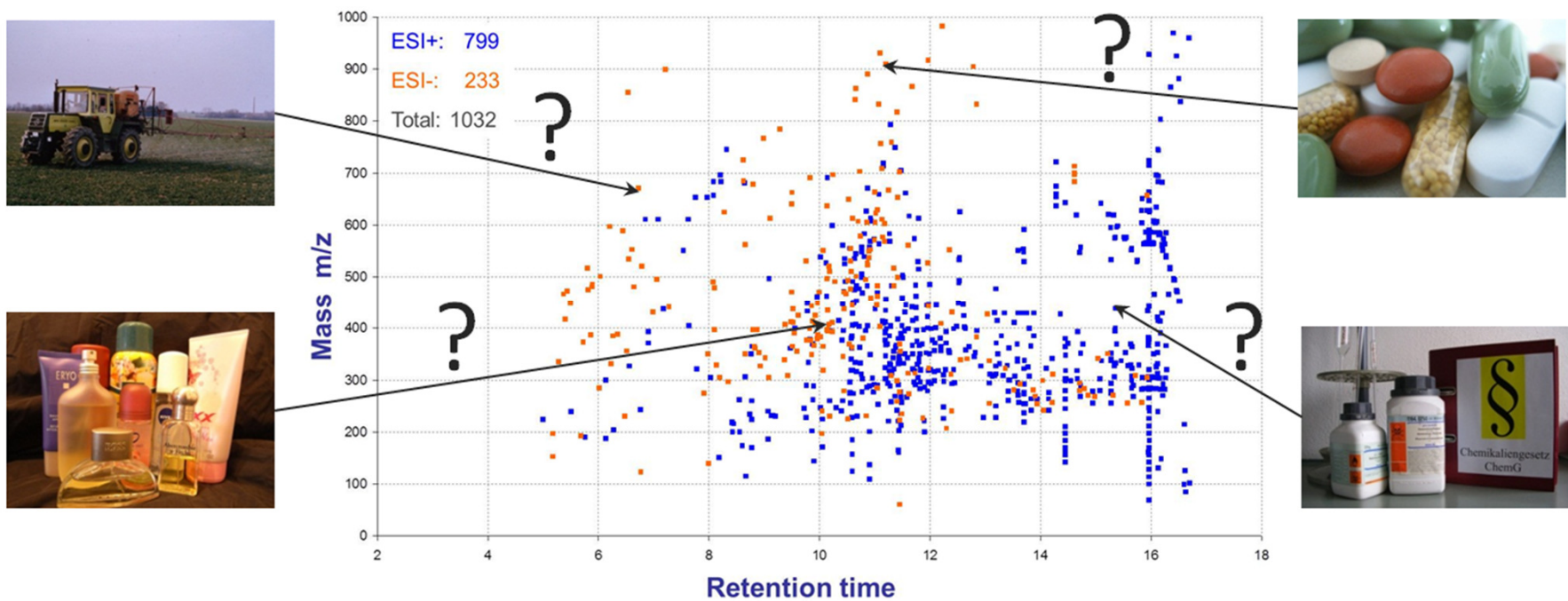
TUM
Technische Universität München

Zweckverband
Landeswasserversorgung



CONDIAS
CONDUCTIVE DIAMOND PRODUCTS

Anlass



Identifizieren

- Bislang unbekannte Spurenstoffe
- Abbauprodukte
- in Laborkläranlagen, Säulen, Abwässern, OW, Uferfiltraten mithilfe LC-MS/MS
- Aufbau einer Datenbank STOFF-IDENT

Bewerten

- Untersuchung von Persistenz, Mobilität und Rohwasserrelevanz
- Ökotoxikologische Wirktests
- Monitoring
- Bewertung des Risikos für die aquatische Umwelt

Minimieren

- Elimination von Spurenstoffen mit 4. Reinigungsstufe
- neues oxidatives Verfahren
- Handlungsanweisungen
- Wissenstransfer; => Kommune, Bürger, Wirtschaft

Identifizieren

- Bislang unbekannte Spurenstoffe
- Abbauprodukte
- in Laborkläranlagen, Säulen, Abwässern, OW, Uferfiltraten mithilfe LC-MS/MS
- Aufbau einer Datenbank STOFF-IDENT

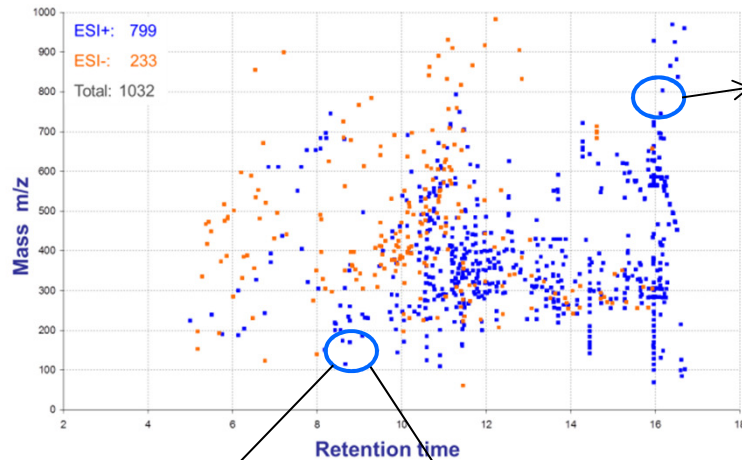
Bewerten

- Untersuchung von Persistenz, Mobilität und Rohwasserrelevanz
- Ökotoxikologische Wirtstests
- Monitoring
- Bewertung des Risikos für die aquatische Umwelt

Minimieren

- Elimination von Spurenstoffen mit 4. Reinigungsstufe
- neues oxidatives Verfahren
- Handlungsanweisungen
- Wissenstransfer; => Kommune, Bürger, Wirtschaft

Vorgehensweise Identifizierung



Masse

Ermittlung
Summenformel

Datenbankabfrage, z.B.
Chempider.com

viele Strukturvorschläge

Retentionszeit

Masse

Datenbankabfrage
STOFF-IDENT

wenige Struktur-
vorschläge

**Retentionszeit
-Index**

logD

Datenbankabfrage
STOFF-IDENT

ein Struktur-
vorschlag
(Priorisierung)

STOFF-IDENT: Datenbank gewässerrelevanter Stoffe

- Frei verfügbar
- Dauerhafte Weiterführung am Bayerischen Landesamt für Umwelt

8000 Stoffe, u.a.

- Industriechemikalien (v.a. REACH-registrierte Stoffe)
- Humane Arzneimittelwirkstoffe und bekannte Metabolite
- Pflanzenschutzmittel und -Metabolite
- Biozide
- Weitere (bisher nachgewiesene) Stoffe
- Transformationsprodukte



Fotos: LfU

Datenbankabfrage bei STOFF-IDENT

Gefunden: 22 Einträge - 13 sichtbar

Herunterladen

Filter Bereichsfilter (z.B. 1.45-2.54) Nur Beste

Target identifier	Best match	Monoisotopic mass	Δ mass	logP	Δ logP	Name	CAS	EC Number	Elemental formula	SMILES
436.2343 / 10.80	X	435.2270	0.0006	5.00	2.51	valsartan	137862-53		C24H29N5O3	CCCCC(=O)N(Cc1ccc(cc1)-
252.1230 / 11.59	X	251.1158	0.0006	2.71	-0.11	Dipropyl pyridine-2,5-dicarboxy	136-45-8	205-245-9	C13H17NO4	CCCOC(=O)c1ccc(nc1)C(=C
208.1333 / 4.83	X	207.1259	0.0004	2.22	2.09	Ciclopirox	29342-05-1		C12H17NO2	Cc1cc(C2CCCC2)n(O)c(=C
209.1174 / 7.05	X	208.1099	0.0003	1.82	0.44	[[p-(2-methoxyethyl)phenoxy]r	56718-70-1	260-353-3	C12H16O3	COCCc1ccc(OCC2CO2)cc1

Datei Details

Compounds for SI.xls

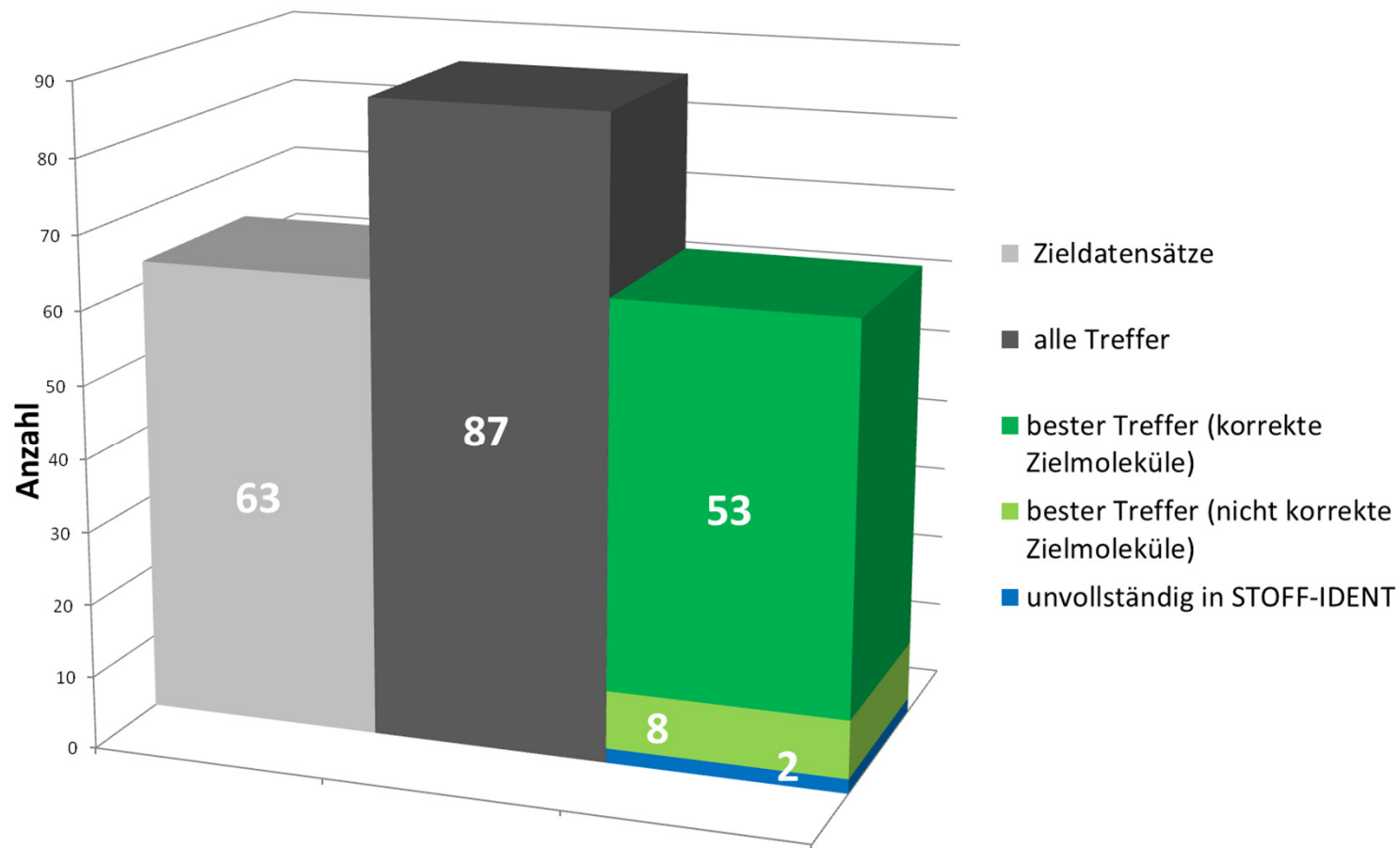
RTI Standard

RTI Berechnung für alle Komponenten

Stoffname	RTI	logP	RT Mittel	rt1	rt3	rt2
Metformin	50.0	-1.36	1.2	1.2		
Chloridazon	87.2	1.11	6.4	6.4		
Carbetamide	95.3	1.65	7.8	7.8		
Monuron	99.5	1.93	8.2	8.2		
Metobromuron	104.2	2.24	10.2	10.2		
Chlorbromuron	113.4	2.85	11.7	11.7		

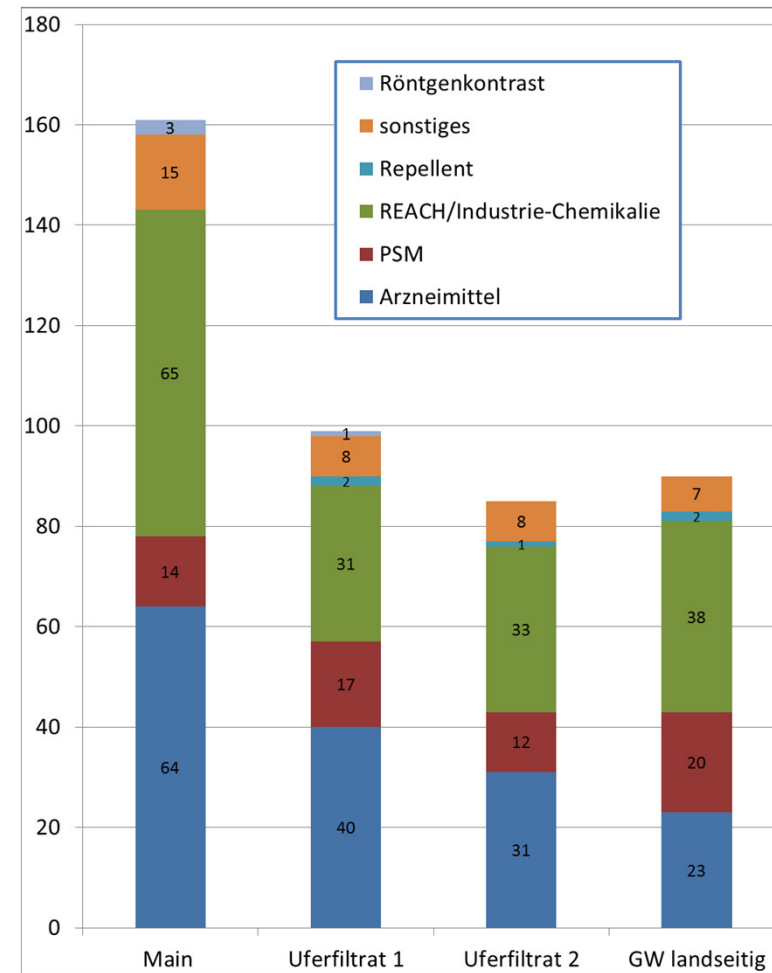
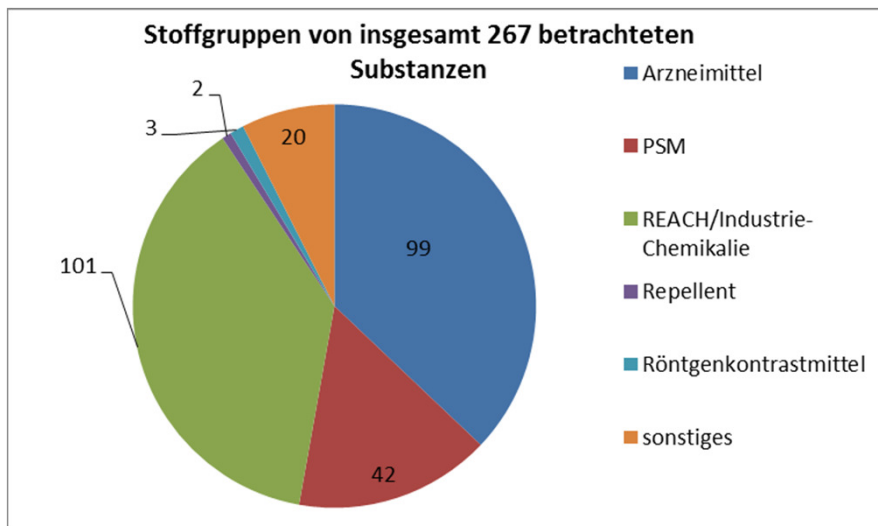
Identifer	RTI	logP	Exakte Masse	RT Mittel	rt1	rt3	rt2
252.1230 / 11.59	112.9	2.82	252.1230	11.6	11.6		
267.0878 / 7.27	92.3	1.45	267.0878	7.3	7.3		
336.1814 / 9.04	101.4	2.05	336.1814	9.0	9.0		
436.2343 / 10.80	107.9	2.49	436.2343	10.8	10.8		
207.1735 / 11.57	113.2	2.83	207.1735	11.6	11.6		
207.1735 / 4.19	70.6	0.01	207.1735	4.1	4.1		

Validierung STOFF-IDENT mit Standardsubstanzen

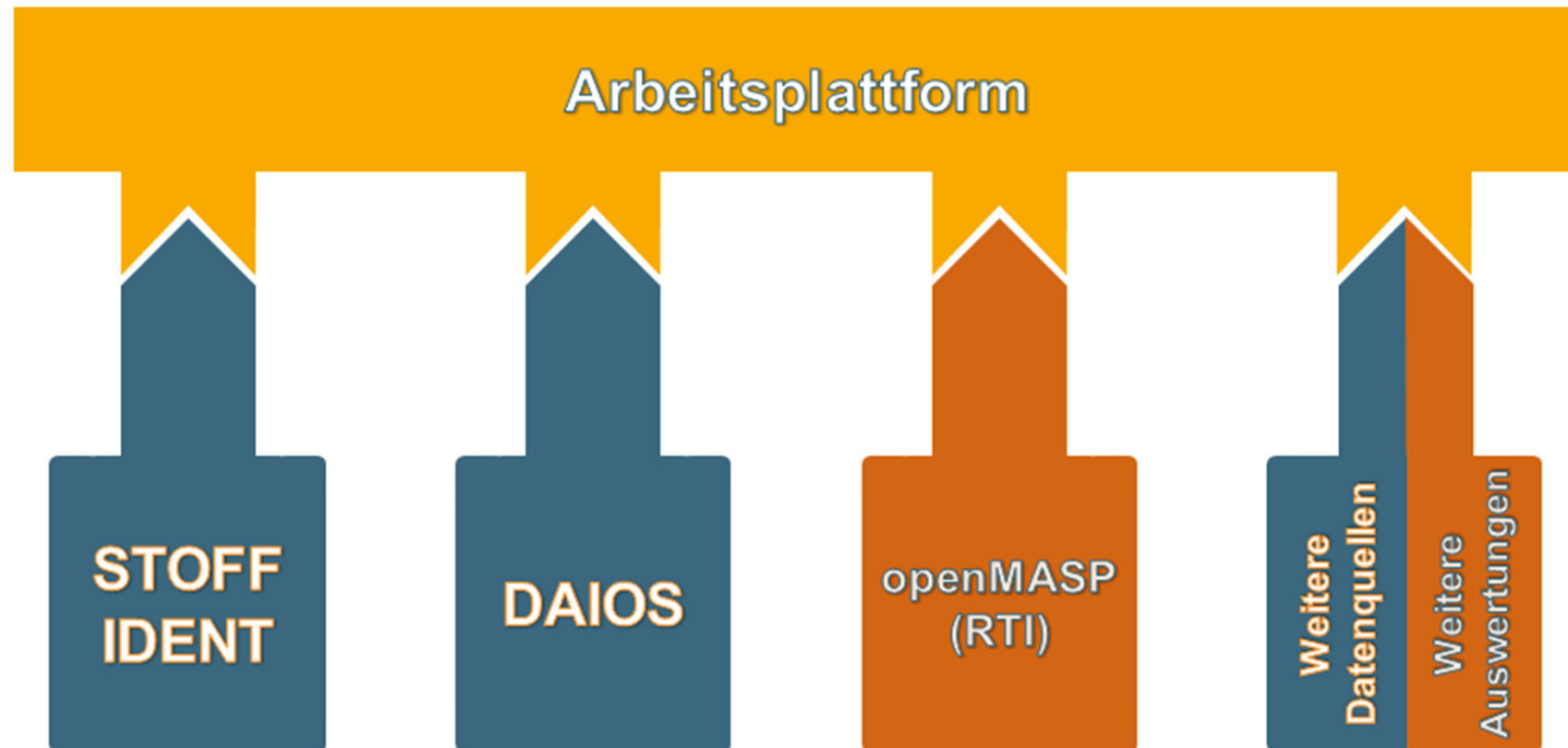


Stoffvorschläge in Oberflächengewässern/Uferfiltraten

Stoffvorschläge teilweise validiert (n=25)



Ausblick: Einbindung STOFF-IDENT in Arbeitsplattform



Identifizieren

- Bislang unbekannte Spurenstoffe
- Abbauprodukte
- in Laborkläranlagen, Säulen, Abwässern, OW, Uferfiltraten mithilfe LC-MS/MS
- Aufbau einer Datenbank STOFF-IDENT

Bewerten

- Untersuchung von Persistenz, Mobilität und Rohwasserrelevanz
- Ökotoxikologische Wirktests
- Monitoring
- Bewertung des Risikos für die aquatische Umwelt

Minimieren

- Elimination von Spurenstoffen mit 4. Reinigungsstufe
- neues oxidatives Verfahren
- Handlungsanweisungen
- Wissenstransfer; => Kommune, Bürger, Wirtschaft

Untersuchte Stoffgruppen, Versuchsstellungen



- Laborkläranlagen, Dosierung bis zu 50 µg/l, Laufzeit bis 6 Wochen
- Säulenversuche, reale Böden, aerobe und anaerobe Bedingungen
- Vorhersage möglicher Transformationsprodukte (EAWAG-PPS, Literatur)
- Monitoring von Kläranlagen, Oberflächengewässern und Uferfiltratbrunnen
- Einsatz von Biotestverfahren

Elimination in Laborkläranlagen

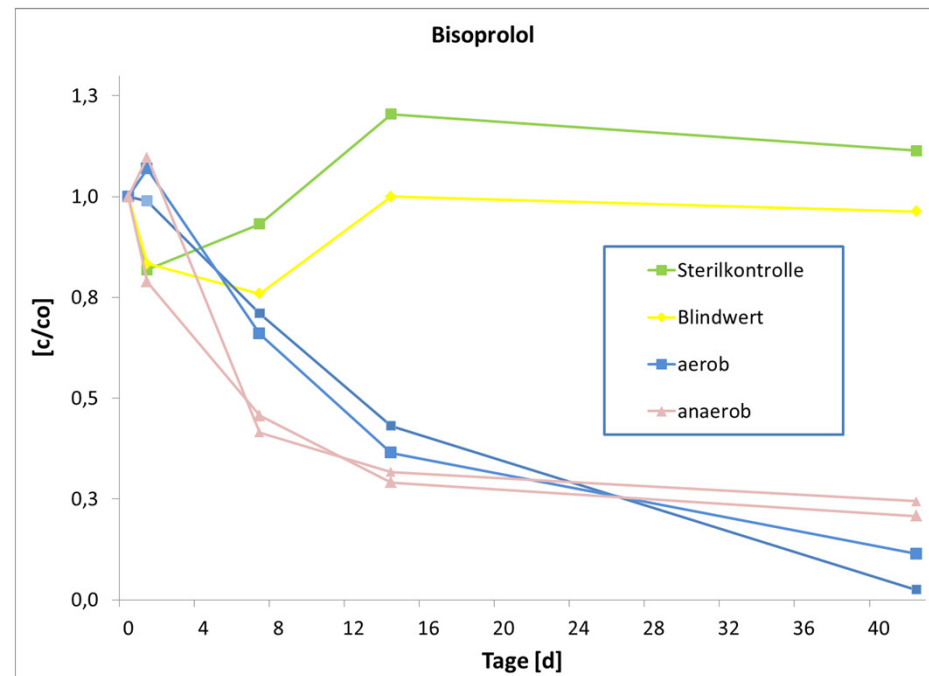
- Simulation der kommunalen Abwasserreinigung
- Elimination: Abbau, Sorption, Ausgasung
- Bildung Transformationsprodukte



Wirkstoff	Gruppe	Verbrauch in D	Elimination Labor	Elimination reale KA
Bisoprolol	Betablocker	7 t/a	30%	38%
Hydrochlorothiazid	Diuretikum	33 t/a	23%	Meist <10%
Levetiracetam	Antiepileptikum	72 t/a	99%	87-95%
Venlafaxin	Antidepressivum	15 t/a	19%	16-42%

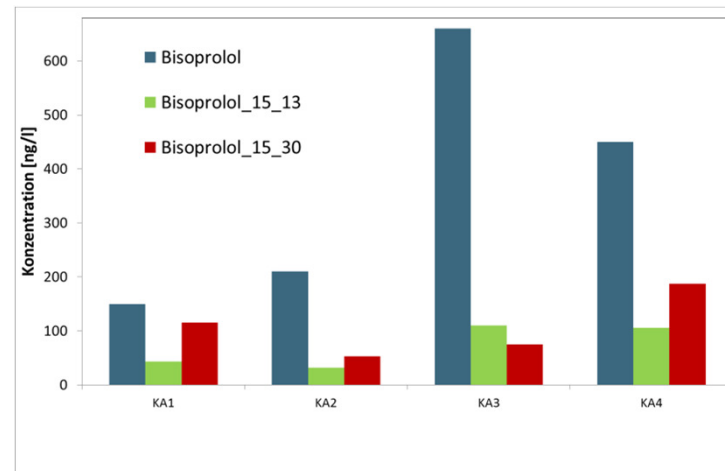
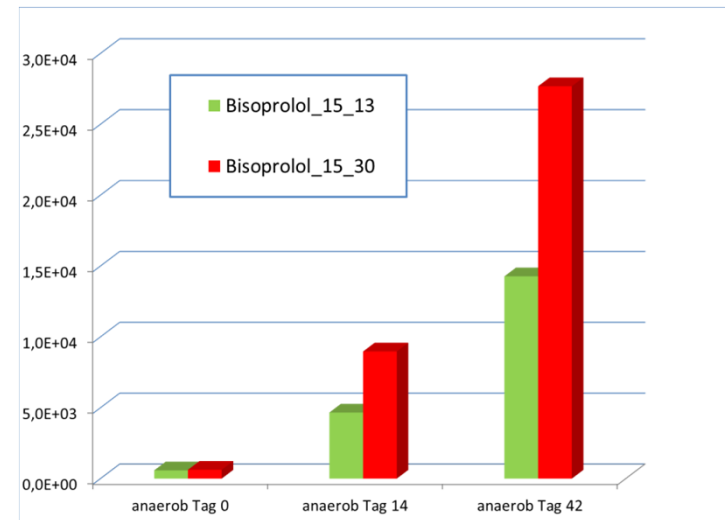
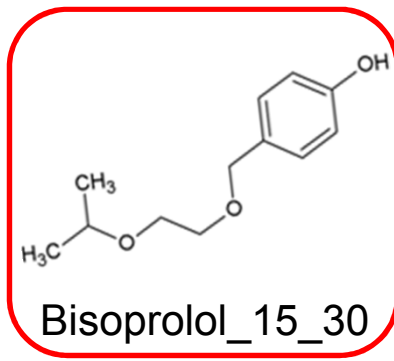
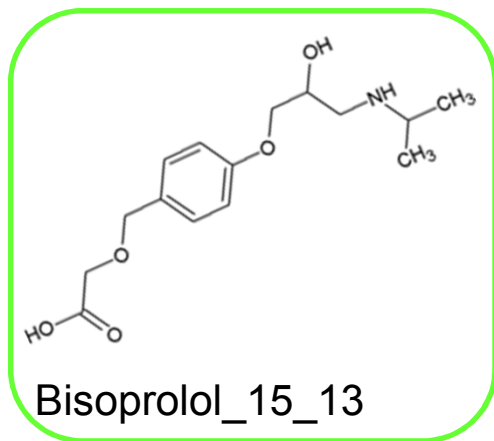
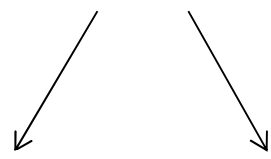
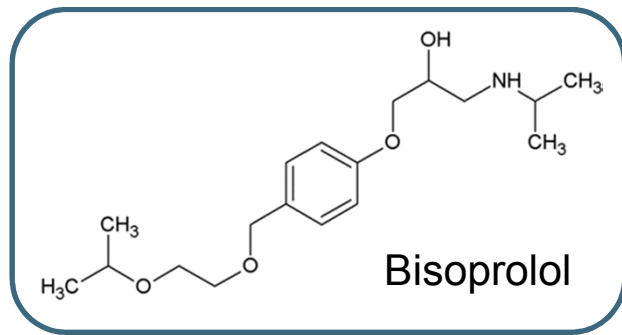
Elimination in Aquifersäulen

- Simulation der aerobe/anaeroben Uferfiltration
- Elimination: Abbau, Sorption
- Bildung Transformationsprodukte


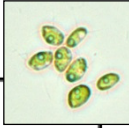

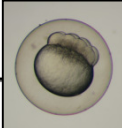
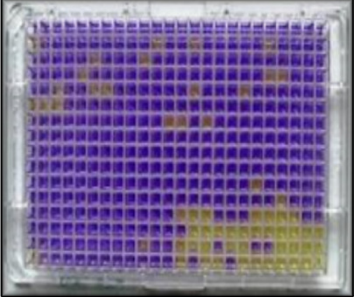





Fotos: LfU

Identifizierung Transformationsprodukte Bisoprolol



Ökotoxikologie: Standardisierte Tests mit Wasserorganismen

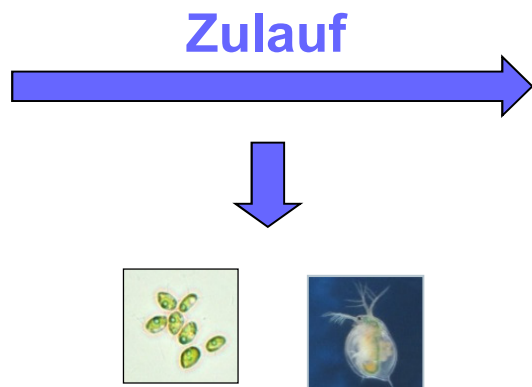
<p>Salmonella* typhim. TA 98/100</p> <p>*Foto: student.britannica.co</p> 	<p>Desmodesmus subspicatus</p> 	<p>Daphnia magna</p> 	<p>Danio rerio</p> 
			
<p>AMES-Flukt.-Test</p> <p>Gentoxizität - Mutation</p>	<p>Algen-Test</p> <p>Algen-Wachstums- Hemmtest akut/chronisch: 72h</p>	<p>Daphnien-Test</p> <p>akut: 48 h Immobilisierung chronisch: 21d- Reproduktions-Test</p>	<p>Fisch-Test</p> <p>akut: 48 h Fischei (Embryo)</p> <p>Fotos: LFU</p>
<p>ISO 11350</p>	<p>DIN/EN/ISO 8692</p>	<p>DIN/EN/ISO 6341 ISO 10706</p>	<p>DIN/EN/ISO 15088</p>

Fallbeispiel 1: Keine Toxizität im Zu- und Ablauf LKA

Substanz-Mischung: Sartane (Blutdrucksenker)

Modellsubstanzen je 40 µg/l:

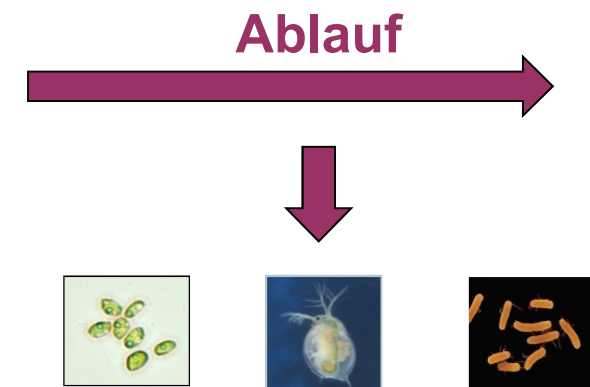
- Candesartan
- Eprosartan
- Irbesartan
- Olmesartan
- Valsartan



nicht toxisch



Restkonzentrationen 0,1-20 µg/l,
vier Transformationsprodukte (TP)
identifiziert



nicht toxisch

Fotos: LFU

Fallbeispiel 2: Toxizität durch Restkonzentrationen

Substanz-Mischung: Arzneimittel, Biozid

- Je 40 µg/l:
- Sulfamethoxazol
 - N4-Acetyl-SMX
 - Clarithromycin
 - 14-Hydroxy-Clarithromycin
 - Irgarol / Cybutryn

Zulauf

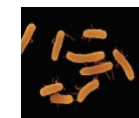
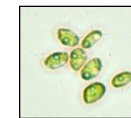


stark algentoxisch



Restkonzentrationen 2-25 µg/l

Ablauf



Algentoxisch

Fotos: LFU

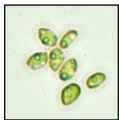
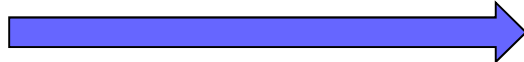
Fallbeispiel 3: Generierte Toxizität

Substanz-Mischung: Arzneimittel

Modellsubstanzen je 40 µg/l:

- Bisoprolol
- Hydrochlorothiazid
- Levetiracetam
- Venlafaxin

Zulauf

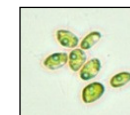


nicht toxisch



Restkonzentrationen 1-30 µg/l;
mehrere (TP)
teilw. detektiert und identifiziert

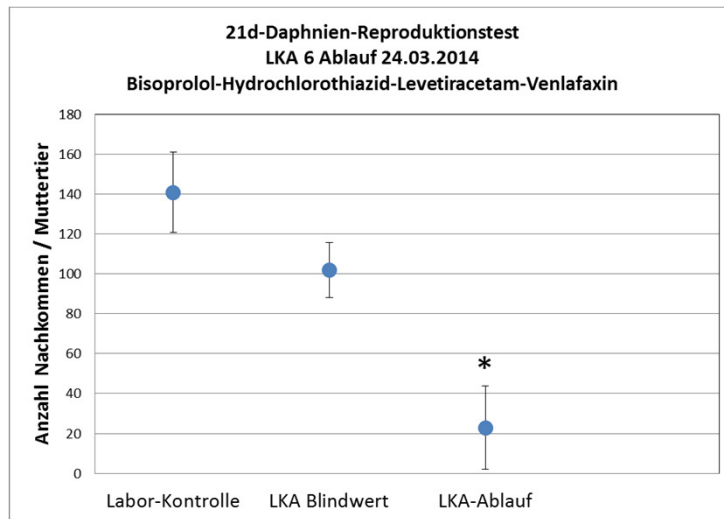
Ablauf



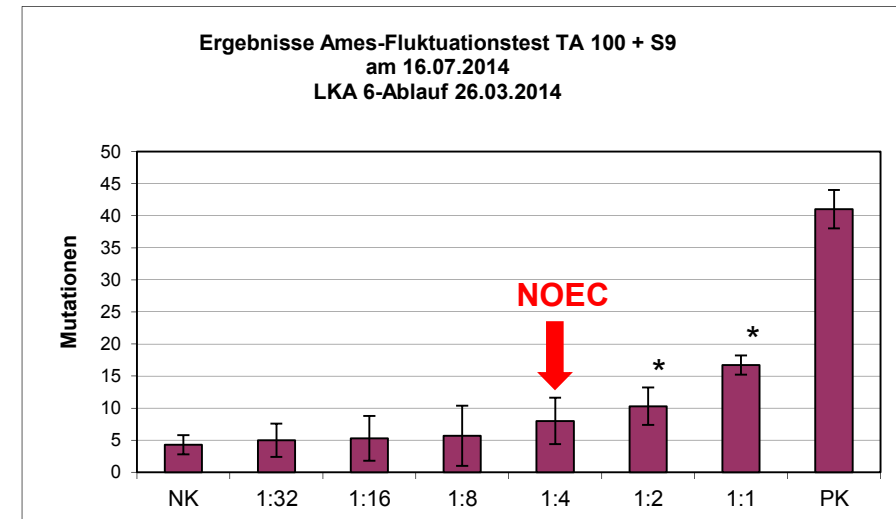
- gentoxisch
- reproduktionstoxisch

Fotos: LFU

Fallbeispiel 3: Ablauf ist reproduktionstoxisch und gentoxisch



21d-Daphnien-Reproduktion-Test:
Signifikant weniger Nachkommen



Gentoxizität (AMES-Flukt.-Test):
Signifikant erhöhte Mutationsrate
(bis Verdünnung 1:2)

Identifizieren

- Bislang unbekannte Spurenstoffe
- Abbauprodukte
- in Laborkläranlagen, Säulen, Abwässern, OW, Uferfiltraten mithilfe LC-MS/MS
- Aufbau einer Datenbank STOFF-IDENT

Bewerten

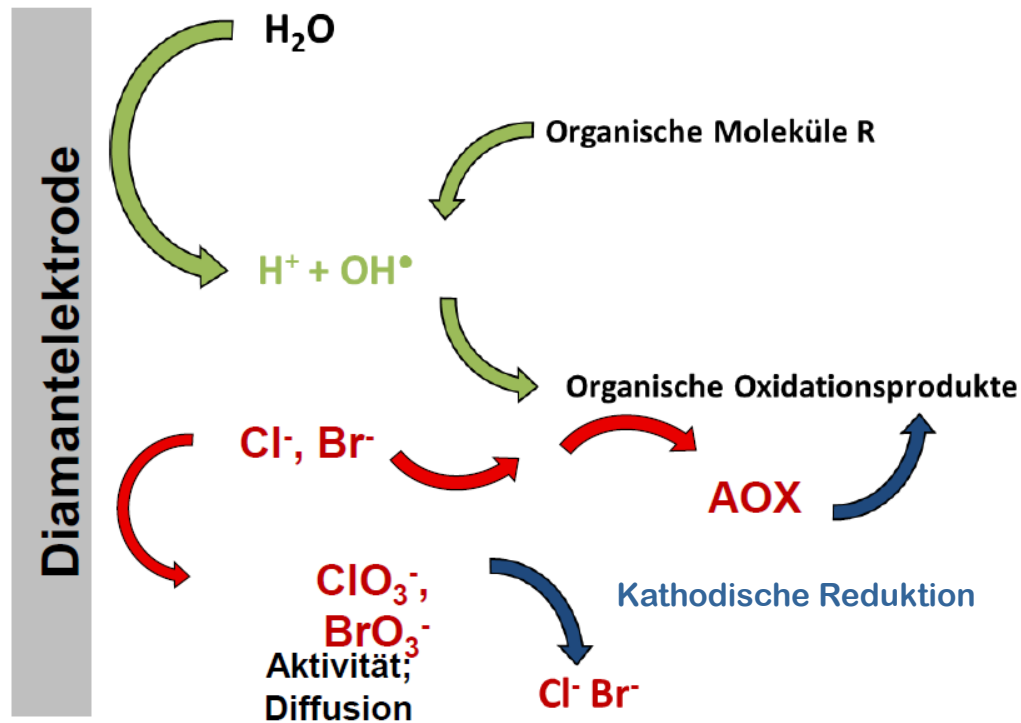
- Untersuchung von Persistenz, Mobilität und Rohwasserrelevanz
- Ökotoxikologische Wirktests
- Monitoring
- Bewertung des Risikos für die aquatische Umwelt

Minimieren

- Elimination von Spurenstoffen mit 4. Reinigungsstufe
- neues oxidatives Verfahren
- Handlungsanweisungen
- Wissenstransfer; => Kommune, Bürger, Wirtschaft

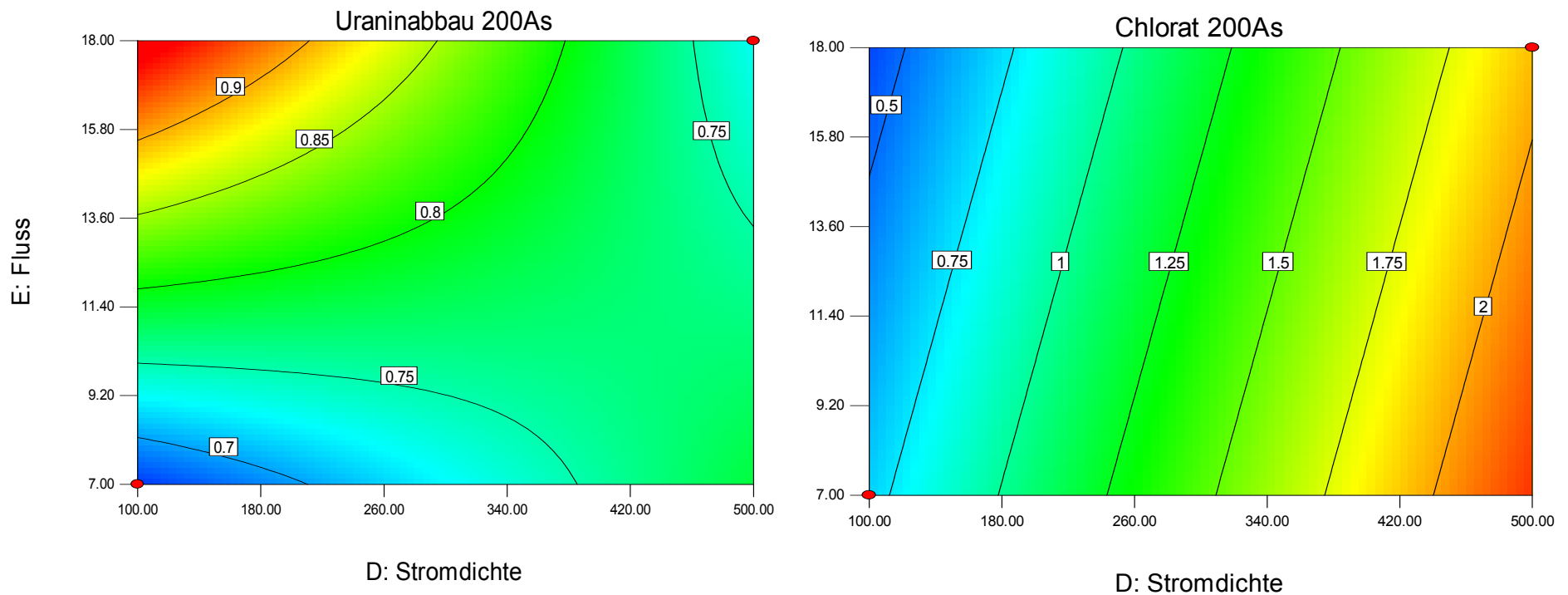
Minimieren: 4. Reinigungsstufe

- Einsatz von Diamantelektroden als 4. Reinigungsstufe
- EAOP-Prozess über Hydroxylradikale

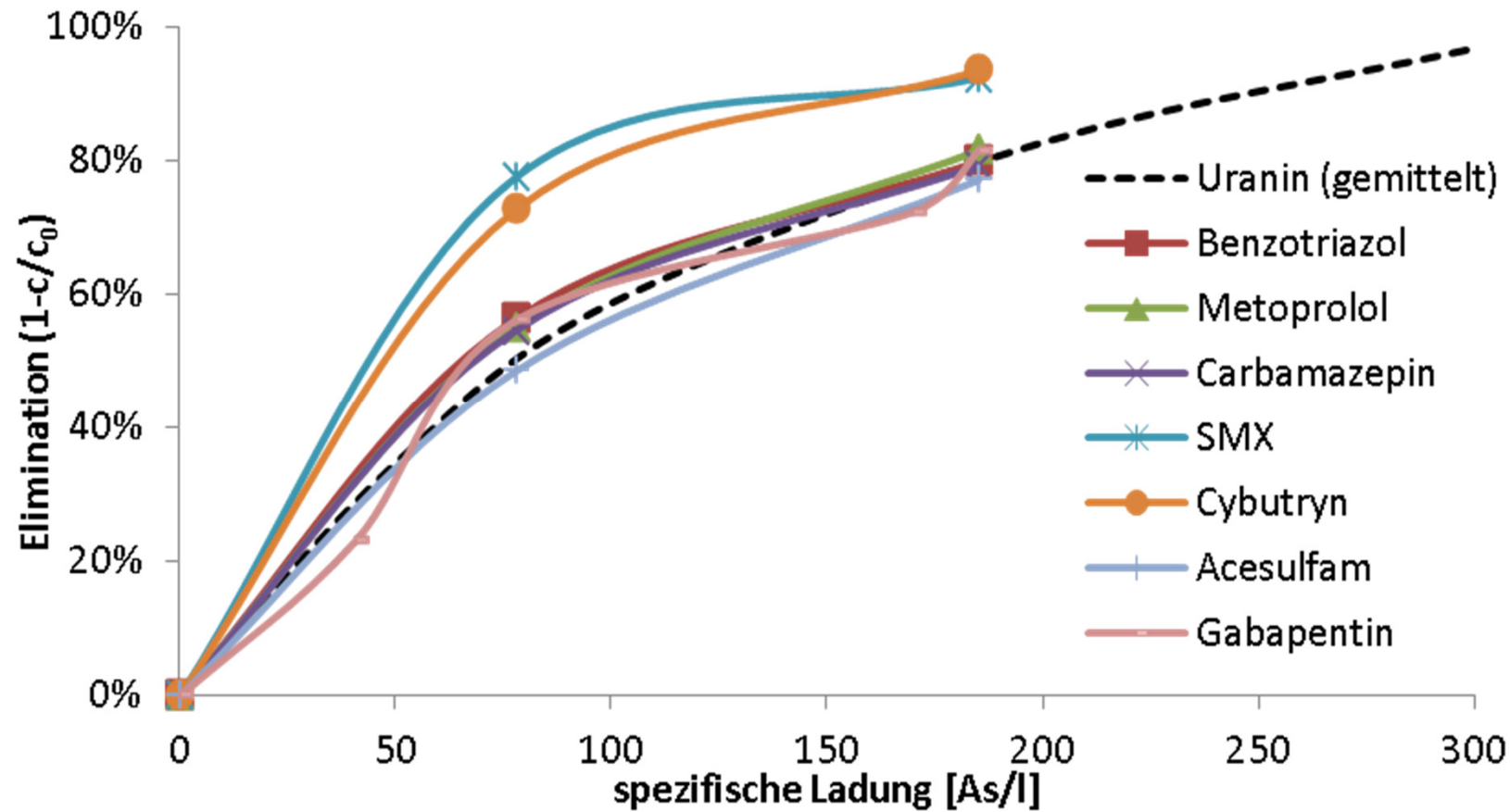


Optimierung: Auswertung statistischer Versuchsplan

Einfluss des Elektrodentyps, Elektrodenabstand, Durchfluss, spezifischer Ladung und Stromdichte

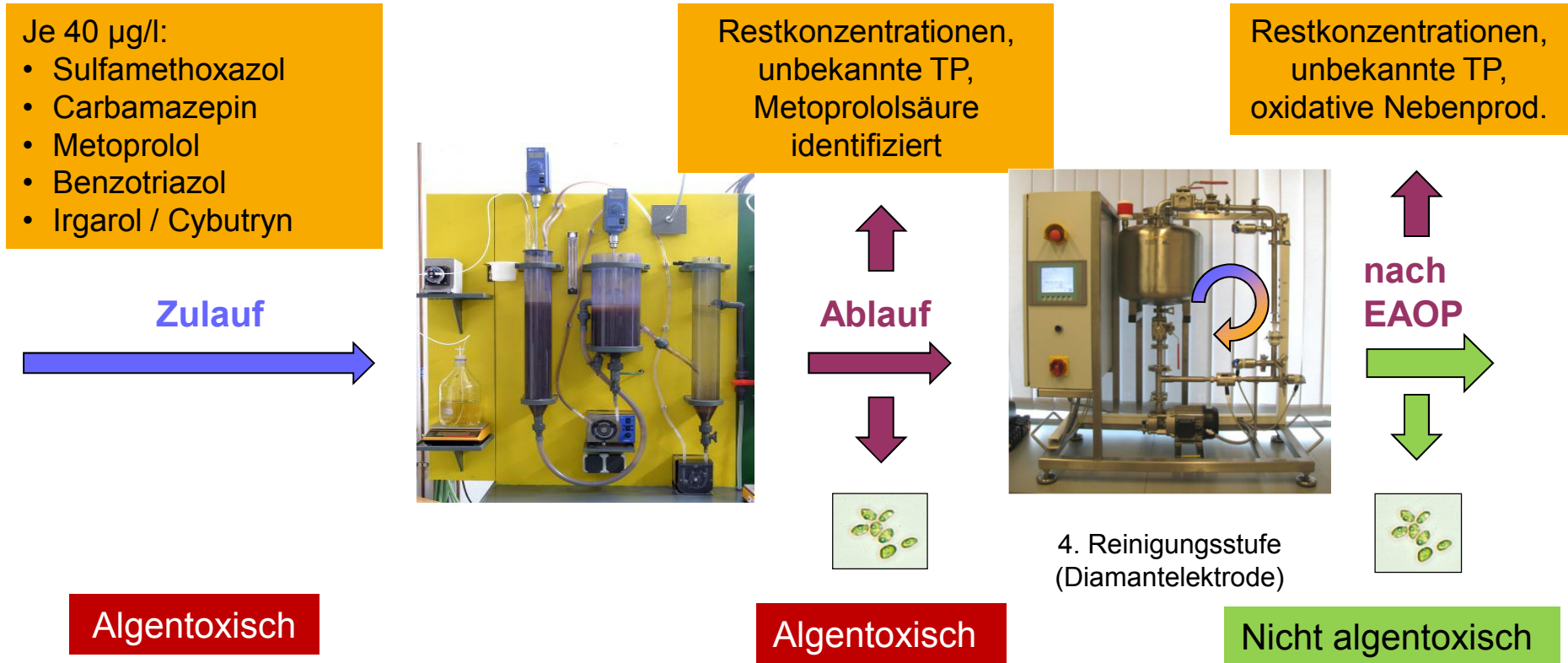


Diamantelektrode: Abbau Spurenstoffe



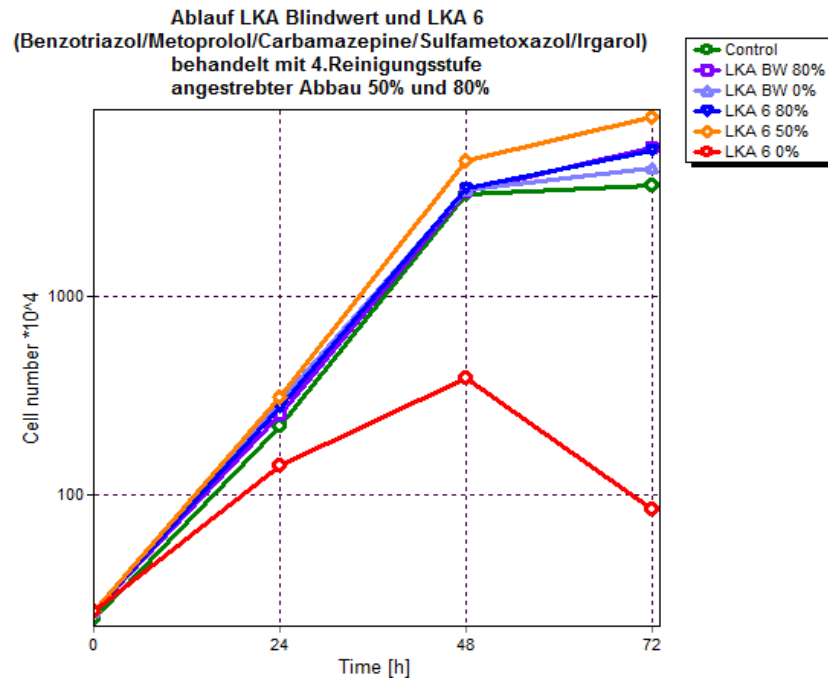
Fallbeispiel 4: Vierte Reinigungsstufe - Diamantelektrode

Substanz-Mischung: Indikatorsubstanzen



Fotos: LFU

Hemmung des Algenwachstums nach Diamantelektrode



Wachstumskurven Desmodesmus subspicatus nach DIN/EN/ISO 8692

LKA-Ablauf mit Indikatorsubstanzen nach Behandlung des Abwassers mittels Diamantelektrode

- 0 % (unbehandelt): rote Linie → 78 % H_r
- 50 % Standard-Abbau: braun → keine H_r
- 80 % Standard-Abbau: d-blau → keine H_r

Wegen der möglichen Bildung oxidativer Nebenprodukte u.a. Chlorat/Bromat wurde auch ein LKA-Blindwert (nur Abwasser) mittels EAOP behandelt

- 0 % (unbehandelt) → keine H_r
- 80 % Standard-Abbau → keine H_r

Die Algen-Toxizität im LKA-Ablauf wurde durch EAOP eliminiert.

Kommunikation & Öffentlichkeitsarbeit

Zielgruppenorientierte Aufbereitung der Projektergebnisse

- Interessierte Öffentlichkeit:
 - Homepage, Projektsteckbrief
 - Flyer: Entsorgung von Altmedikamenten
 - Infobroschüre Spurenstoffe
- Wasserwirtschaft:
 - 2 Analytische Fachtagungen (4/2013+3/2014)
 - Fachtagung „Anthropogene Spurenstoffe zwischen wissenschaftlicher Erkenntnis und praktischem Handlungsbedarf“
- Wissenschaft:
 - Publikationen



Fazit

- STOFF-IDENT hilft, „neue“ Spurenstoffe und TP zu identifizieren.
- Persistenz, Mobilität und Bildung TP sollten bei der Bewertung berücksichtigt werden.
- Zur Untersuchung und Bewertung der Ökotoxizität von mehreren Stoffen hat sich der systemspezifische Ansatz bewährt.
- Auch stabile Spurenstoffe lassen sich mit Hilfe bordotierter Diamantelektroden erfolgreich eliminieren.

Nur durch Zusammenwirken vieler Labors, Wasserwirtschaft und Wissenschaft sowie durch Nutzung frei zugänglicher Tools kann die Relevanz der vielen Spurenstoffe und ihrer TPs im Wasser rasch und kompetent bewertet werden.

Projektteam



Bayerisches Landesamt für Umwelt



HOCHSCHULE
WEIHENSTEPHAN-TRIESDORF
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES



Technische Universität München

Zweckverband
Landeswasserversorgung



CONDIAS
CONDUCTIVE DIAMOND PRODUCTS



gefördert vom:



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Bayerisches Landesamt für Umwelt



HOCHSCHULE
WEIHENSTEPHAN-TRIESDORF
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES



29

Technische Universität München



Zweckverband
Landeswasserversorgung



CONDIAS
CONDUCTIVE DIAMOND PRODUCTS



Ansprechpartner auf der Veranstaltung



M. Sengl
Gesamtprojekt
Analytik



T. Letzel
STOFF-IDENT
Polare Moleküle



A. Bayer
Kläranlagen
TP



W. Kopf
Ökotoxikologie
Bewertung



M. Fryda
Abwasserreini-
gung, EAOP

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!