

# RISK *Identifizieren | Bewerten*

# IDENT *Handeln | Kommunizieren*

## Verbleib anthropogener Spurenstoffe: Vergleich zwischen Labor und Umwelt

Dr. Anne Bayer, Bayerisches Landesamt für Umwelt  
Augsburg, 9.10.2014

gefördert vom:



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



Bayerisches Landesamt für  
Umwelt



HOCHSCHULE  
WEIHENSTEPHAN-TRIEDORF  
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES



Technische Universität München

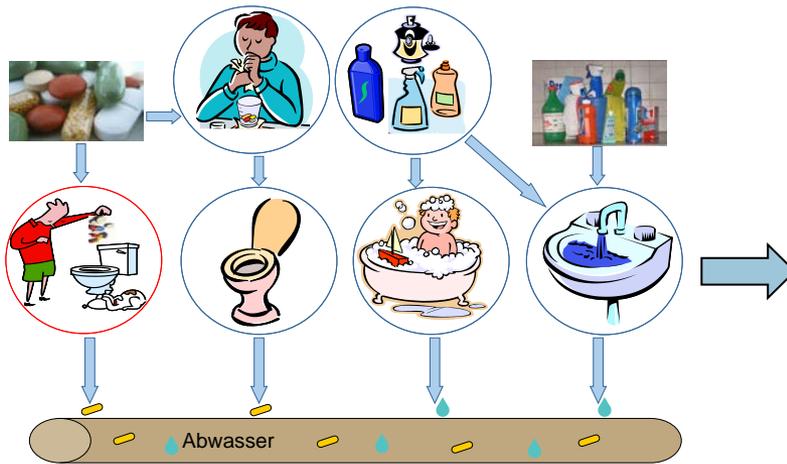
Zweckverband  
Landeswasserversorgung



CONDIAS  
CONDUCTIVE DIAMOND PRODUCTS



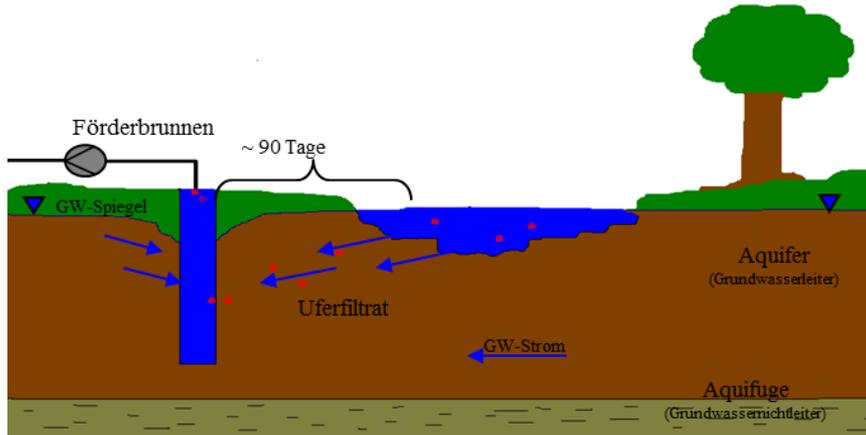
# Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf



ins Abwasser



in die Kläranlage



ins Rohwasser



in die Fließgewässer

Fotos: LfU

## Stoffauswahl

- Hohe Verbrauchszahlen bzw. Produktionsmengen, stark steigende Verbrauchsmengen in Deutschland
- Berechnete Umweltkonzentrationen (PEC) im KA-Ablauf sind  $>0,5 \mu\text{g/l}$
- Mittlere Wasserlöslichkeit
- Unbekannte Transformationsprodukte (TP)
- Keine Prodrugs (Arzneimittel)
- Nachweis in Umweltproben (Abwasser, Fließgewässer)



Foto: LfU

## Stoffauswahl

Beispiele:

- Blutdrucksenker: Valsartan, Irbesartan, Eprosartan, Candesartan, Olmesartan, Bisoprolol, Metoprolol
- Weitere Arzneimittel: Venlafaxin, Hydrochlorothiazid, Levetiracetam, Carbamazepin
- Antibiotika: Sulfamethoxazol, Clarithromycin
- Biozide: Cybutryn, Isothiazolinone (MIT, BIT & OIT)
- Pflanzenschutzmittel: Nicosulfuron, Metolachlor, Terbutylazin
- Duftstoffe: OTNE, Acetylcedrene, DHMOL, Hedion
- Weitere Stoffe: Benzotriazol



Fotos: LfU

## Kläranlagen im Labormaßstab

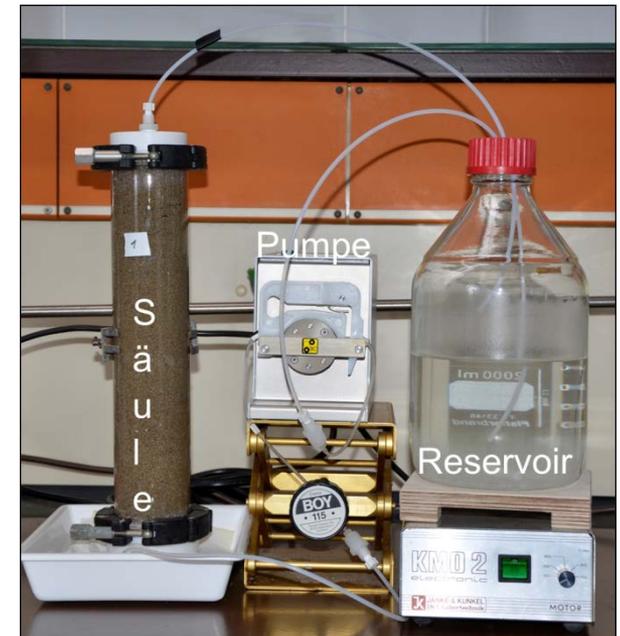
- Elimination bekannter Spurenstoffe
- Identifizierung von TP
- Im Durchfluss
- Dosierung 10 – 50 µg/l



Fotos: LfU

## Aquifersäulen

- Elimination bekannter Spurenstoffe
- Identifizierung von TP
- Anaerober und aerober Aufbau
- Aquifermaterial mit standorttypischem Wasser
- Kreislauf
- 50 Tage
- Dosierung 50 µg/l

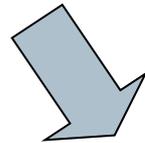


Fotos: LfU

## Identifizierung von Transformationsprodukten (TP)

Analyse der Kläranlagenabläufe & Säuleneluat  
mit hochauflösender LC-MS(/MS)

Computergestützte Vorhersage möglicher TP mit "pathway prediction system" (University of Minnesota) und leichte biologische Abbaubarkeit (BioWin, EpiSuite)



- **Suspected-target screening:** Nachverfolgung der exakten Masse der vorhergesagten TP
- **Non-target screening:** Identifizierung weiterer möglicher TP
- **Strukturaufklärung** über MS/MS
- **Validierung** der gefundenen TP durch 2. analytisches System
- **Relevanz:** Untersuchung von Umweltproben mit (3.) analytischem Routinesystem (LC-MS/MS)

## Beprobung von

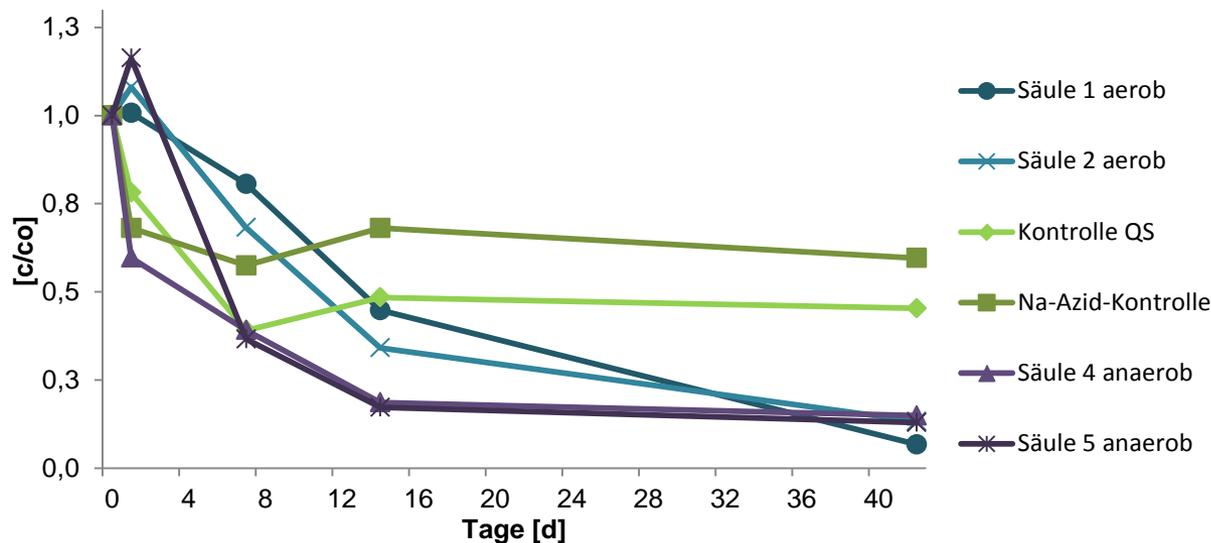
- Kommunalen Kläranlagen
- Fließgewässer (FG)
- Uferfiltratbrunnen (UF)
- korrespondierende Probenahme von FG und UF



Fotos: LfU

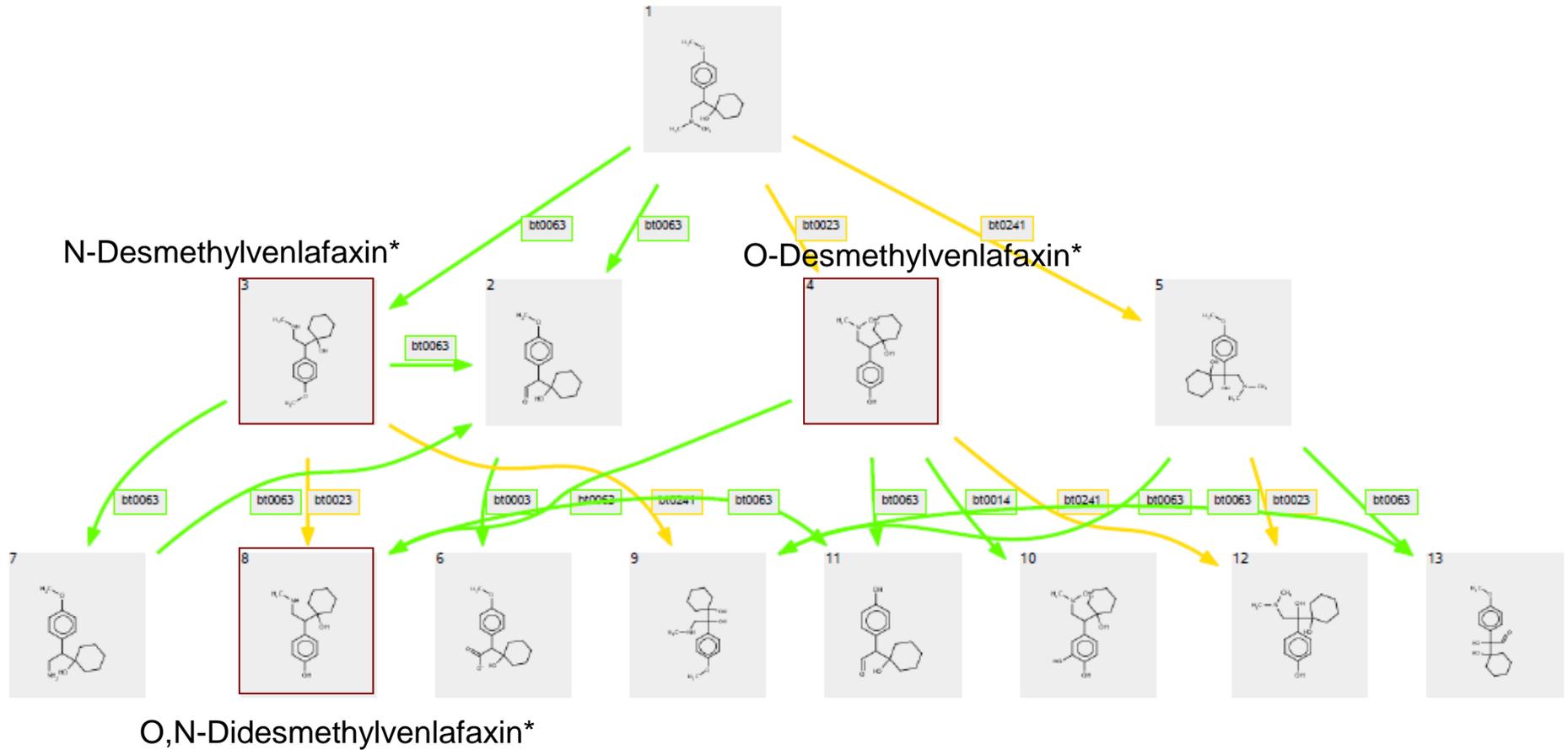
## Venlafaxin

- Elimination in LKA 19,3 %
- Elimination in den Säulen



- UM-PPS-Vorhersage: 27 TP davon 24 nicht-leicht biologisch abbaubar (bis 3. Generation)

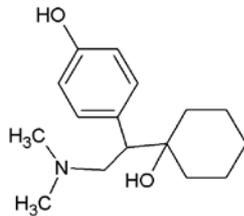
# UM-PPS: Venlafaxin



\* aus Kern et al. 2010

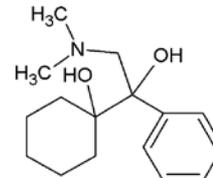
# Venlafaxin-TP in den LKA

## O-desmethylvenlafaxin



Venlafaxin 1.3.  $C_{16}H_{25}NO_2$   
Monoisotopic Mass = 263.188529 Da

## Venlafaxin\_1\_4

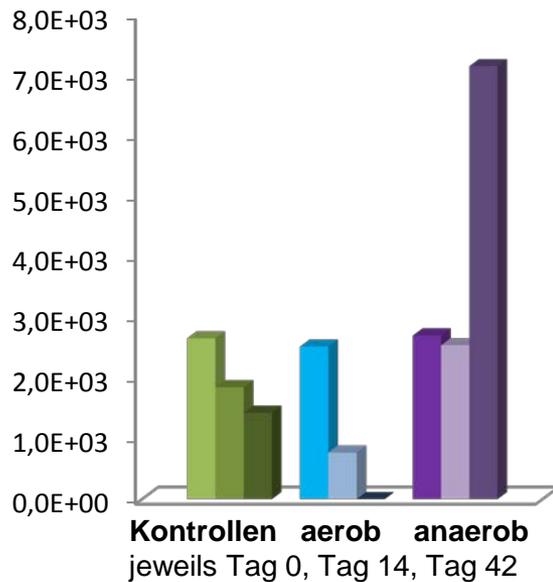


Venlafaxin 1.4.  $C_{17}H_{27}NO_3$   
Monoisotopic Mass = 293.199094 Da

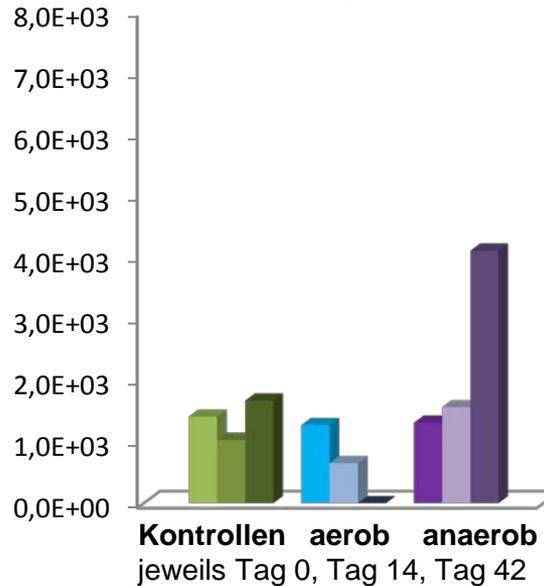


# Venlafaxin-TP in Säulen

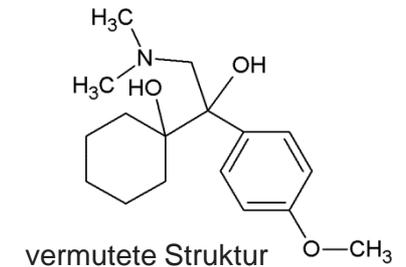
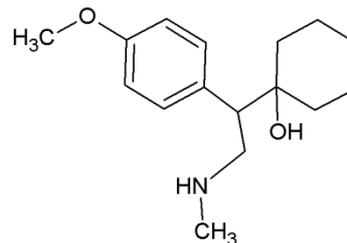
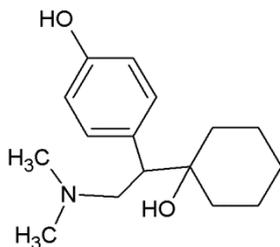
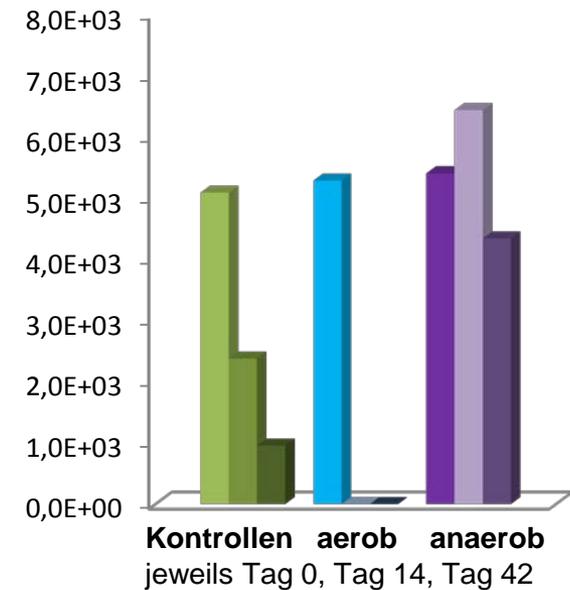
### O-Desmethylvenlafaxin



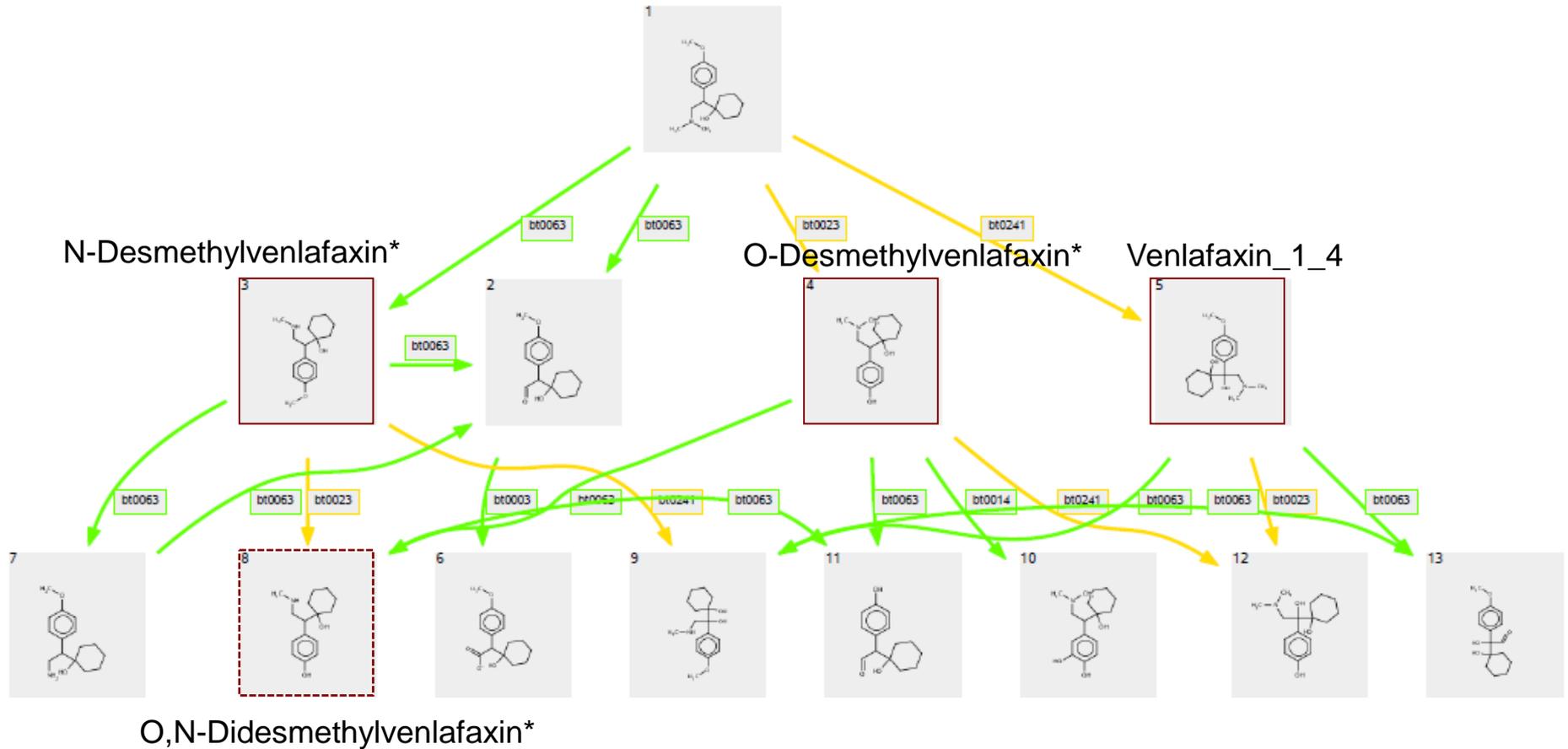
### N-Desmethylvenlafaxin



### Venlafaxin\_1\_4

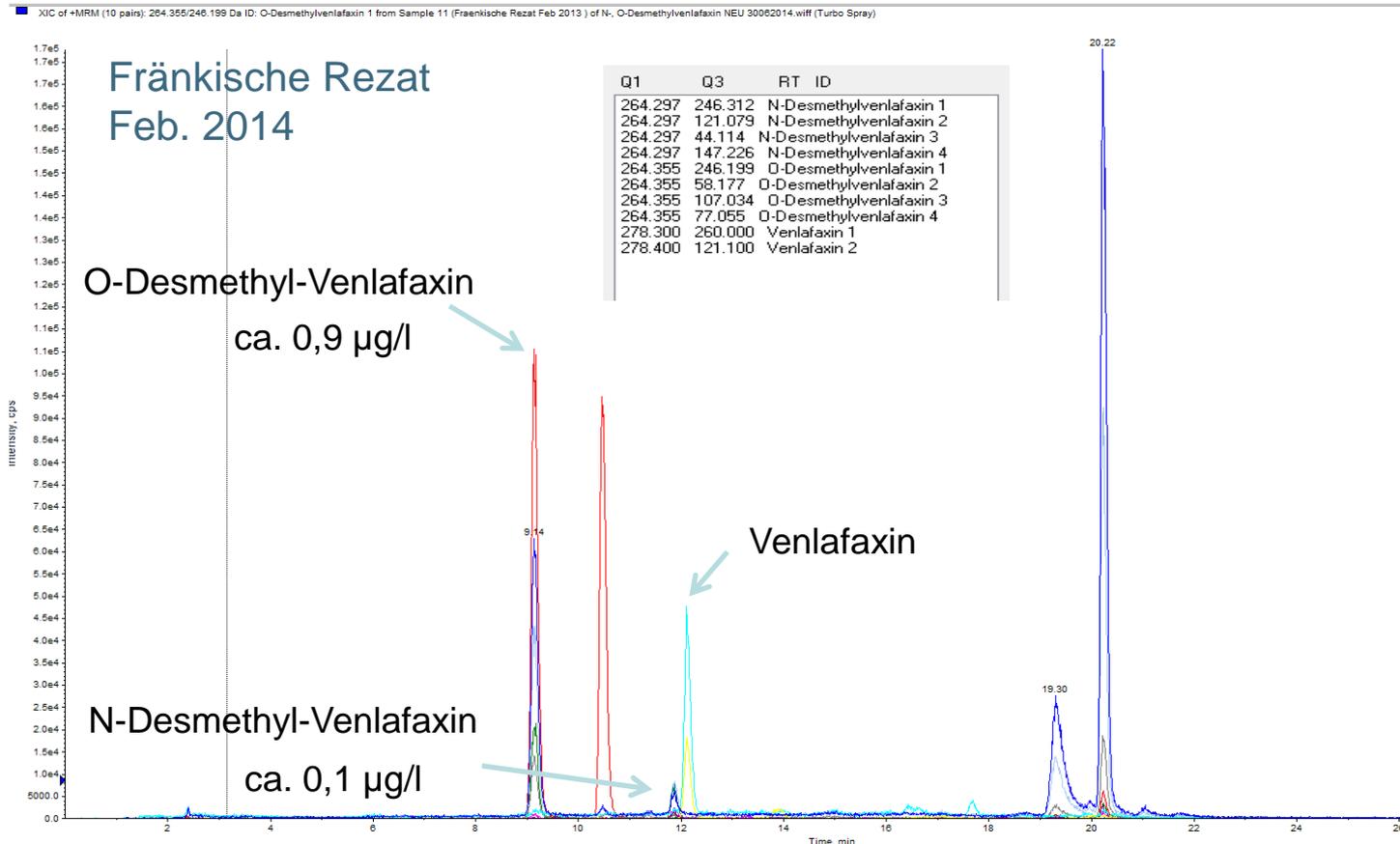


# UM-PPS: Venlafaxin



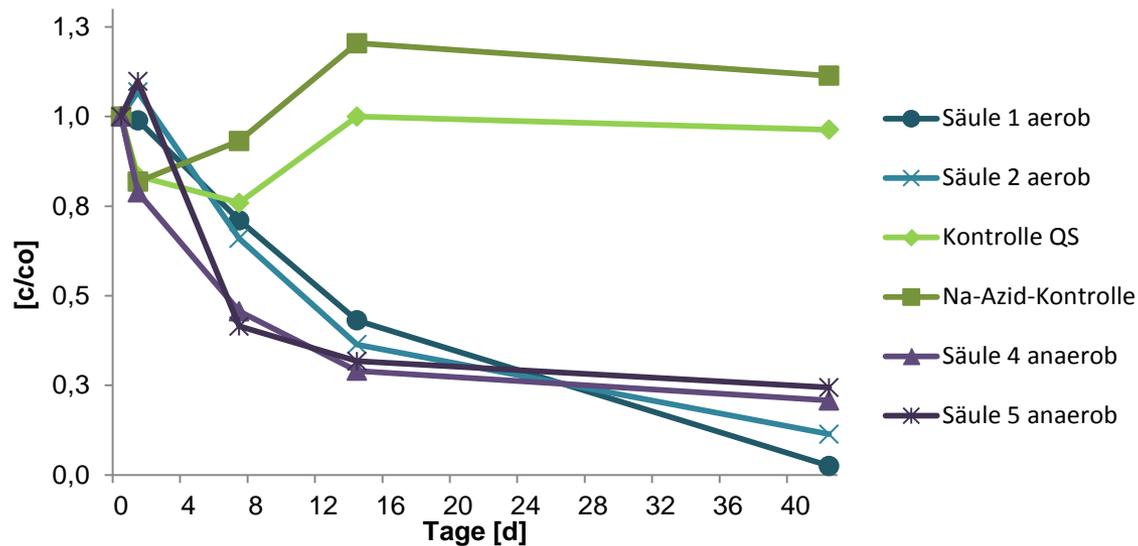
\* aus Kern et al. 2010

# Nachweis der TP von Venlafaxin in der Umwelt



# Bisoprolol

- LKA-Elimination 30 %
- Säulen Elimination



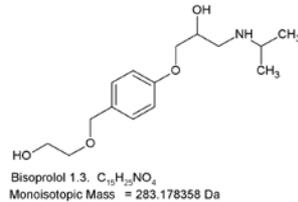
- UM-PPS-Vorhersage: 69 TP, davon 18 nicht leicht biologisch abbaubar

# Bisoprolol-TP in den LKA

## Name UM-PPS

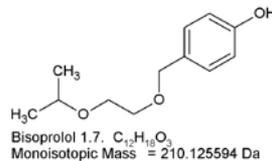
## Bemerkung

Bisoprolol\_15



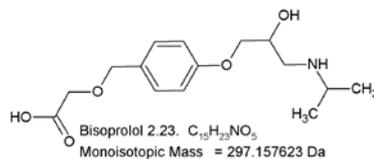
Bekannt als M4 (stabil)\*  
gleiche Intensität in Dosierlösung  
=> Verunreinigung?

Bisoprolol\_15\_30



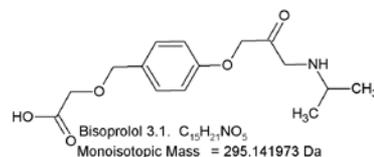
Bekannt als M3\*  
größere Intensität im LKA-Ablauf als in  
Dosierlösung

Bisoprolol\_15\_13



Bekannt als M1\*  
nur im LKA-Ablauf detektiert

Bisoprolol\_14\_7

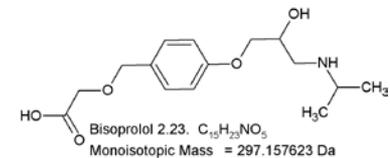
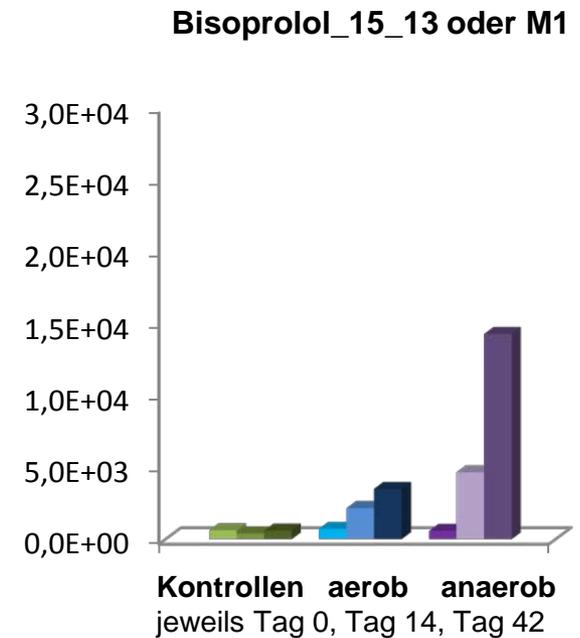
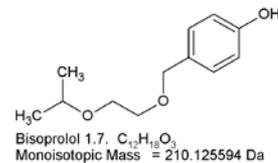
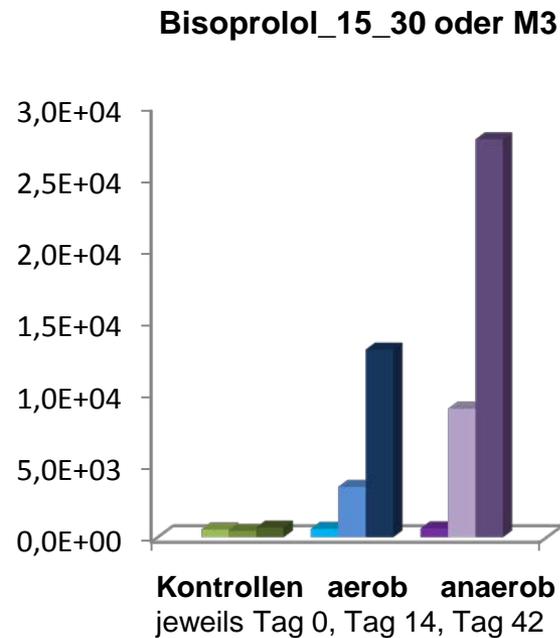
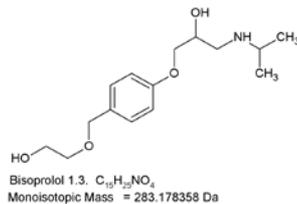
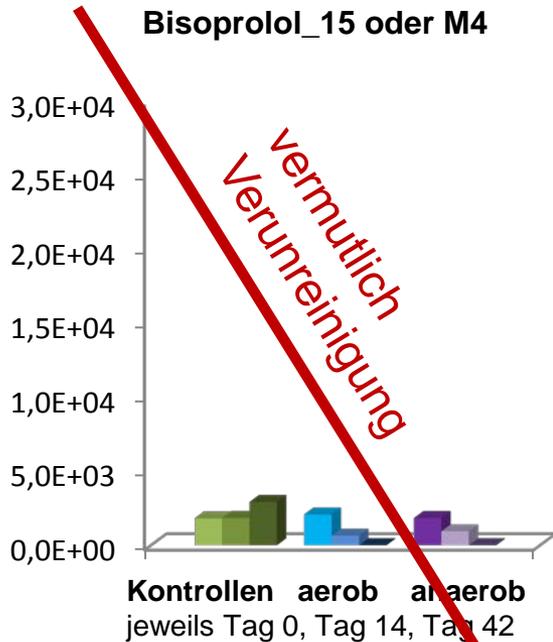


TP von 15\_13  
nicht in Wdh 2014 detektiert

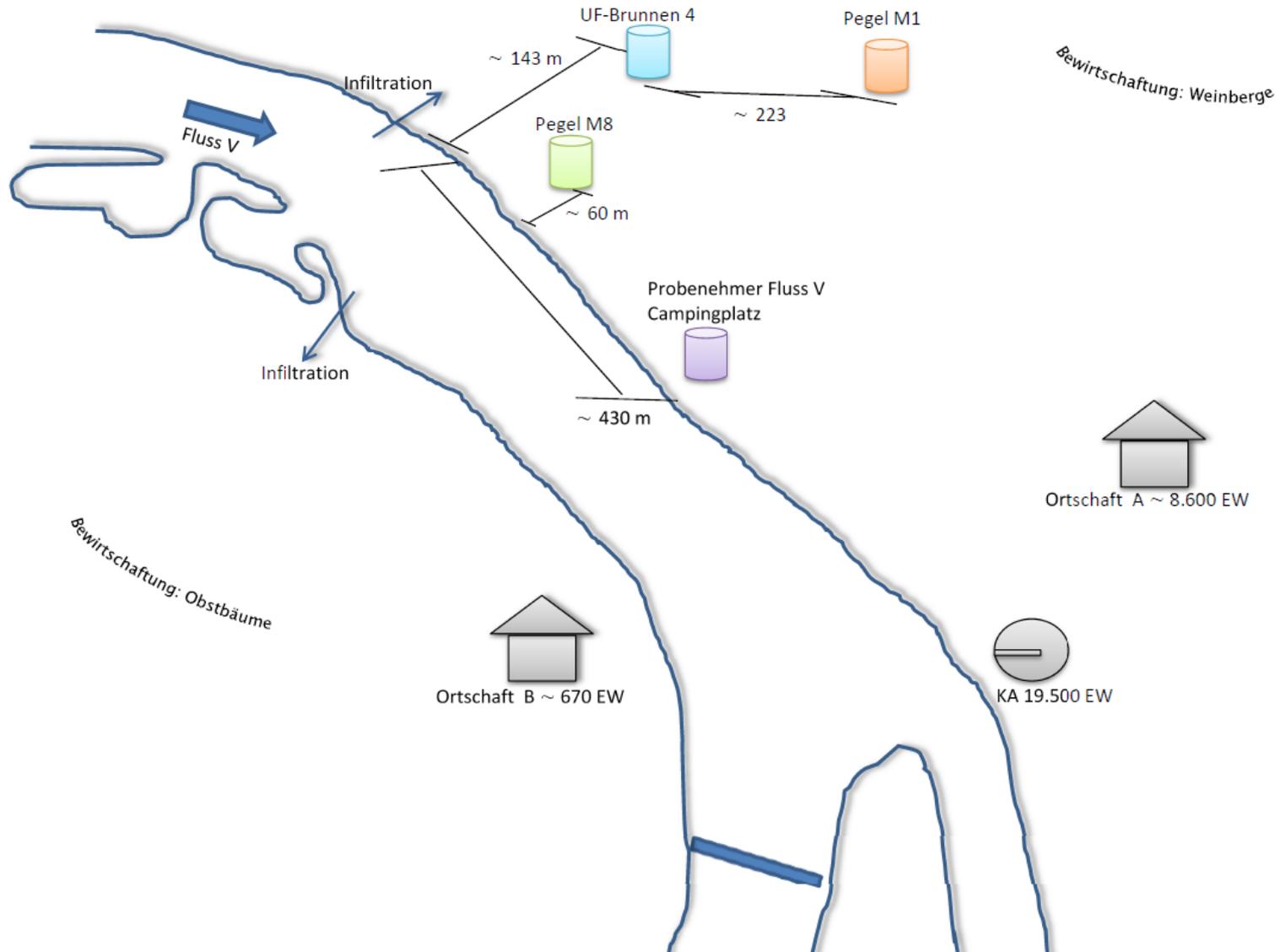


\*Bekannt aus Schwarz et al. 1993 (Studie mit Pilzen)

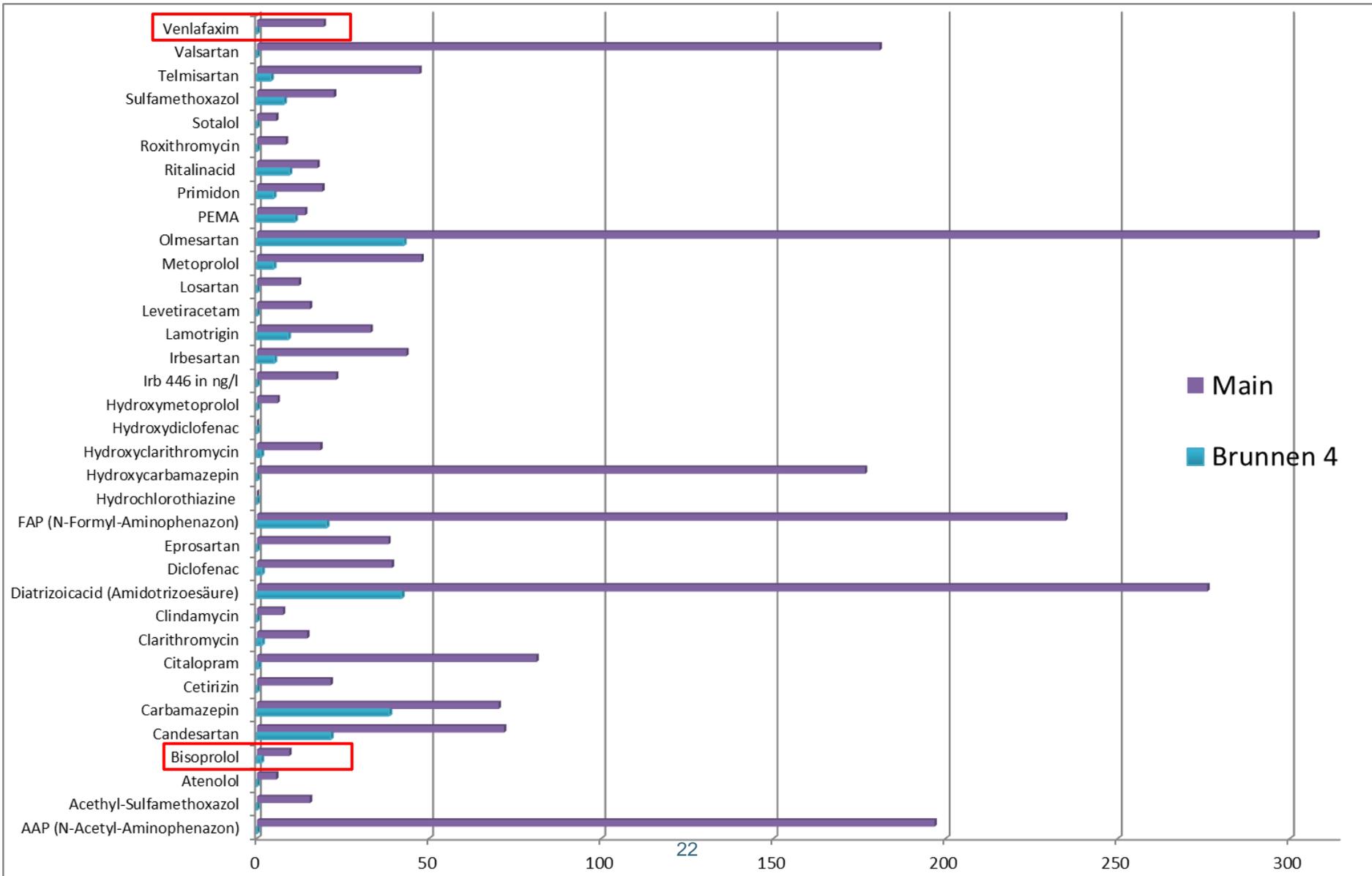
# Bisoprolol-TP in den Säulen



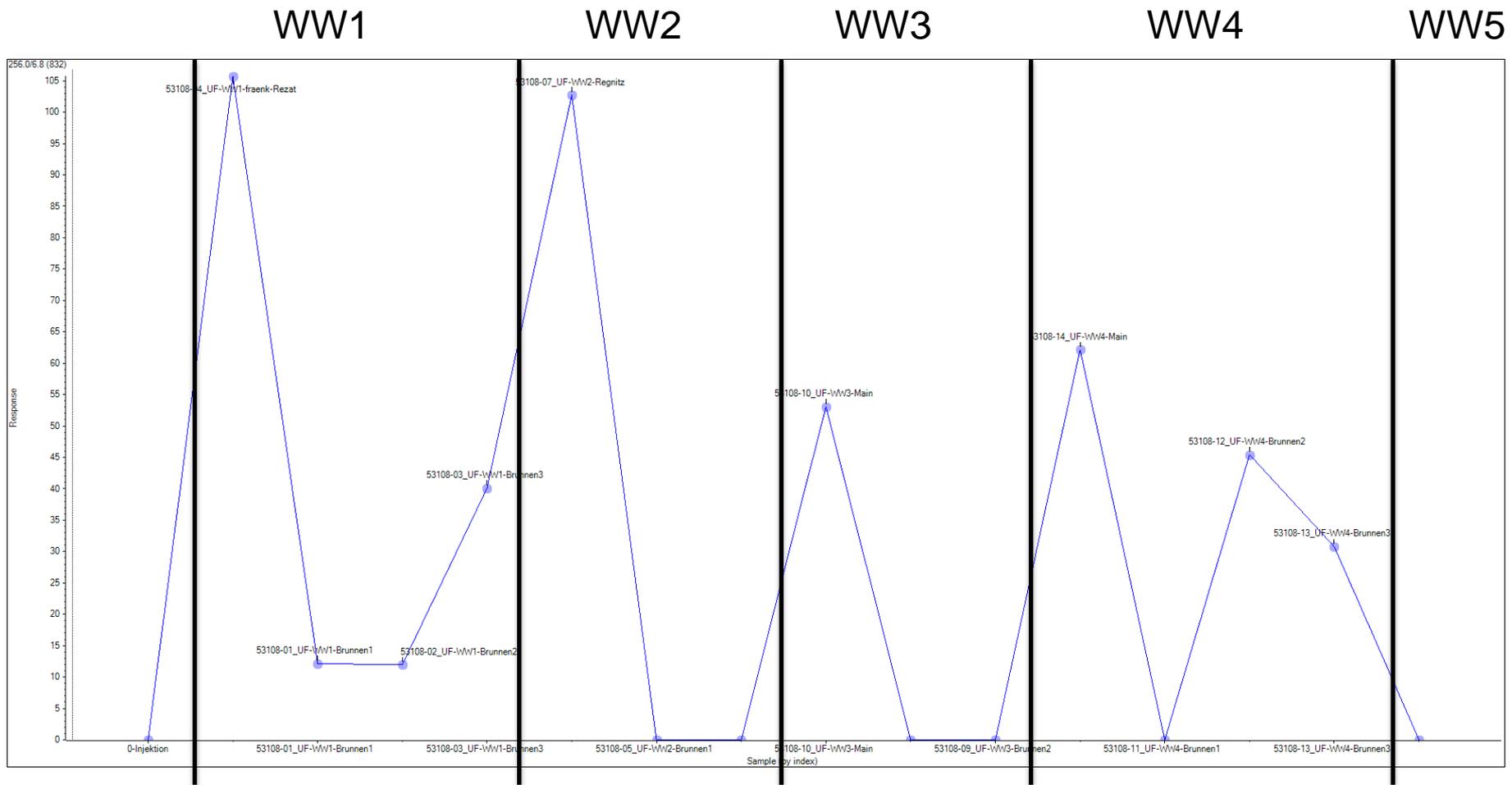
# Korrespondierende UF-Probenahme



# korrespondierende Uferfiltratprobenahme 2014: Mittelwerte



# Bislang unbekannte Spurenstoffe

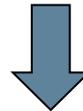


## Anwendung der STOFF-IDENT

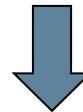
Signal in vielen Proben der UF-Probenahmekampagne 2013



Hinweis über STOFF-IDENT (monoisotopische Masse):



Lamotrigin?

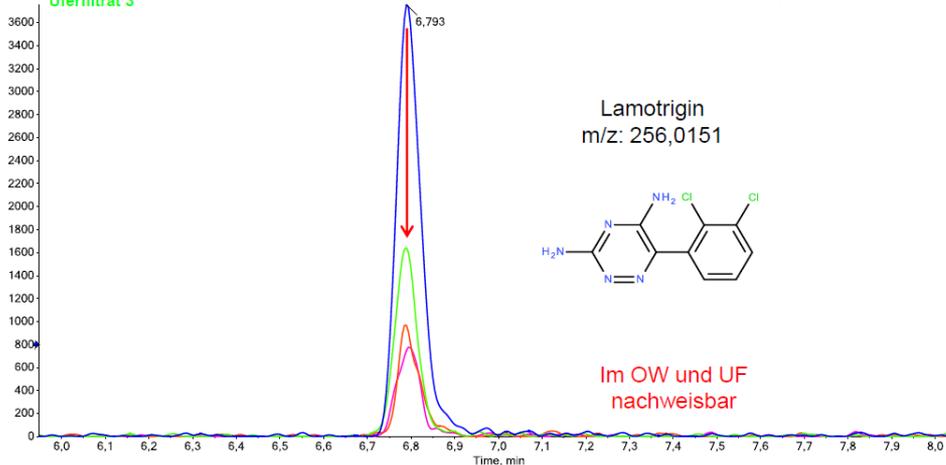


Besorgen der Referenzsubstanz



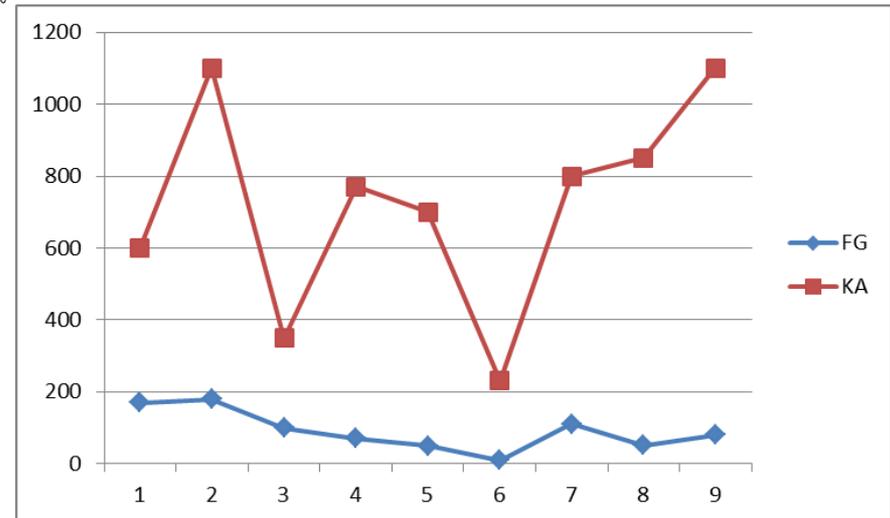
# Lamotrigin

Oberflächenwasser  
Uferfiltrat 1  
Uferfiltrat 2  
Uferfiltrat 3



In UF-Beprobung Mai 2013

- LfU-Monitoring
  - KA bis 1100 ng/l
  - FG bis 180 ng/l
- UF 2013
  - nicht quantifiziert
- UF 2014
  - FG bis 49 ng/l
  - Brunnen bis 18 ng/l



## Fazit

- Bekannte TP O- und N-Desmethylvenlafaxin bestätigt
- Hinweis für weitere TP Ven\_1\_4, Bis\_15\_30 (M3) und Bis\_15\_13 (M1)
- Bestätigung neuer TP nur über Referenzsubstanz
- Identifizierung eines „neuen“ Spurenstoffs: Lamotrigin
- Aufnahme von Lamotrigin ins Gewässermonitoring



## Ausblick

- Bestätigung der TP über Referenzsubstanzen
- Nachweis in Umweltproben
- Ökotoxikologische Wirktests
- Identifizierung weiterer „neuer“ Spurenstoffe



Fotos: LfU

# Projektteam



Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!



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



Foto: LfU



Bayerisches Landesamt für Umwelt



HOCHSCHULE  
WEIHENSTEPHAN-TRIESDORF  
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES



Technische Universität München

Zweckverband  
Landeswasserversorgung



CONDIAS  
CONDUCTIVE DIAMOND PRODUCTS

