

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

BMBF-Verbundprojekt RISK-IDENT

Bewertung bislang nicht identifizierter
anthropogener Spurenstoffe sowie
Handlungsstrategien zum Risikomanagement
im aquatischen System

Dr. Manfred Sengl

gefördert vom: **openMASP-Workshop, Freising, 18.04.2013**



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Bayerisches Landesamt für
Umwelt



HOCHSCHULE
WEIHENSTEPHAN-TRIESDORF
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES



TUM
Technische Universität München

Zweckverband
Landeswasserversorgung



CONDIAS
CONDUCTIVE DIAMOND PRODUCTS

Projektpartner

- Landeswasserversorgung Stuttgart,
Dr. Walter Weber/Dr. Wolfgang Schulz 
- Technische Universität München – Analytische Forschergruppe,
Dr. Thomas Letzel 
- Hochschule Weihenstephan-Triesdorf – Fakultät Biotechnologie und Bioinformatik,
Prof. Dr. Frank Leßke, Marco Luthardt 
- LfU, Organische Analytik (Dr. Manfred Sengl), Stoffbewertung (Dr. Anne Bayer, Dr. Marion Letzel), Ökotoxikologie (Willi Kopf), Kommunikation (Dr. Stefan Glaser) 
- CONDIAS GmbH Itzehoe, Dr. Barbara Fryda-Behrendt
Dr. Matthias Fryda 

Die Koordination des Verbundprojektes liegt beim LfU (Dr. Marion Letzel und Dr. Manfred Sengl)

identifizieren

- **Bislang unbekannte Spurenstoffe**
- **Abbauprodukte**
- **in Laborkläranlagen, Säulen, Abwässern, OW, Uferfiltraten mittels 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**

handeln & kommunizieren

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

STOFF-IDENT

Datenbank **potenziell gewässerrelevanter Stoffe**

- Stoffe, die bis Ende November 2010 im Rahmen von **REACH** registriert werden mussten (Stoffe über 1000 t/a; R50/53-Stoffe über 100 t/a sowie CMR-Stoffe über 1 t/a)
- **Duftstoffe** (Liste des internationalen Duftstoffverbands)
- Wirkstoffe + Formulierungsmittel zugelassener **Pflanzenschutzmittel**
- **Human- und Tierarzneimittel**
- **Biozide**
- bisher in der EU nachgewiesene Stoffe (z.B. **NORMAN-list** of emerging pollutants)
- **Abbauprodukte**
 - bereits nachgewiesen, z.B. BVL-Liste der PSM-Metaboliten
 - vorhergesagt, z.B. mit UM-PPS

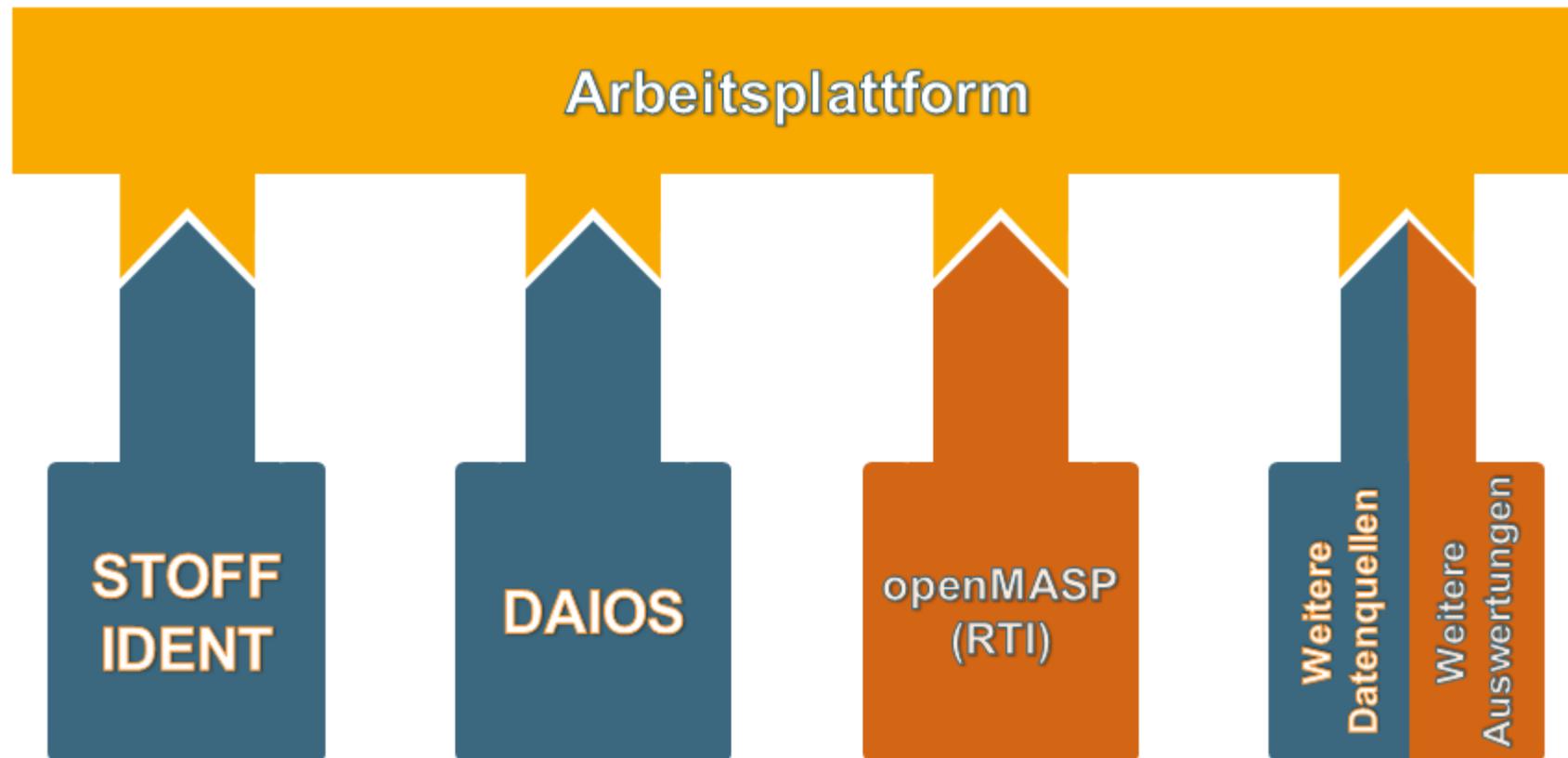


Fotos: LfU

STOFF-IDENT

Stoffbezeichnung	Abbauprodukte Verhalten bei Prozessen	Eigenschaften		
Name: IUPAC CAS-Nr. EC-Nr. Summenformel / exakte Masse Struktur (mol-File, Smiles code)	Bildung von Abbauprodukten in der aquatischen Umwelt: Vorhersage aus Pathway-Prediction System der University Minnesota	physikalisch	(Fragmente)	Toxizität
		Dampfdruck Wasserlöslichkeit Henrykonstante Kow , Dow pKa Kd	MetFrag	Hinweise auf Gewässer-gefährdung (R50/53)
Anwendung technischer Einsatz	(Auftreten im Gewässer)	Bemerkung Herkunft der Daten		
Gruppe: Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel, Biozid, Metaboliten, ... REACH: ERC (environmental release category), SU (sector of enduse)	bereits erfolgter Nachweis	z.B. aus REACH, Datenbank, Vorgehensweise beschreiben		

Einbindung der Datenbank STOFF-IDENT



» HOME » SEARCH » INDEX » NEW SUBSTANCE » ADMIN

DAIOS ONLINE

» LOGOUT » EDIT USER

1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazide (AMDOPH)

Main Secondary Data MISC MS/MS Chromatography Transformation Tree

Warning: changes take effect immediately, a save is performed automatically

<p>Precursor to 1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazide (AMDOPH) ADD NEW</p>	<p>Dimethylaminoantipyrine (DMAA) 231.137162 C13H17N3O remove</p>
<p>(4-(1-Hydroxy-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazide-1,2-Dihydro-4-amino-1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazide-2,4,5-T 2,4,5-TB 2,4,7,9-Tetramethyl-5-2,4-D</p>	<p>1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazide (AMDOPH) 263.126991 C13H17N3O3</p>
<p>ADD NEW Decompositions of 1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazide (AMDOPH)</p>	<p>1-Acetyl-1-methyl-2-phenylhydrazide (AMPH) 164.094963 C9H12N2O remove</p>

» HOME » SEARCH » INDEX » NEW SUBSTANCE » ADMIN

LOGOUT EDIT USER

GABAPENTIN

MAIN SECONDARY DATA MISC MS/MS CHROMATOGRAPHY TRANSFORMATION TREE

Save changes Reset

Name: Gabapentin Exact Mass: 171.1259
 IUPAC: [1-(Aminomethyl)cyclohexyl]acetic acid Molare Mass: 171.24
 Status: orange - partly complete Nominal Mass: 171

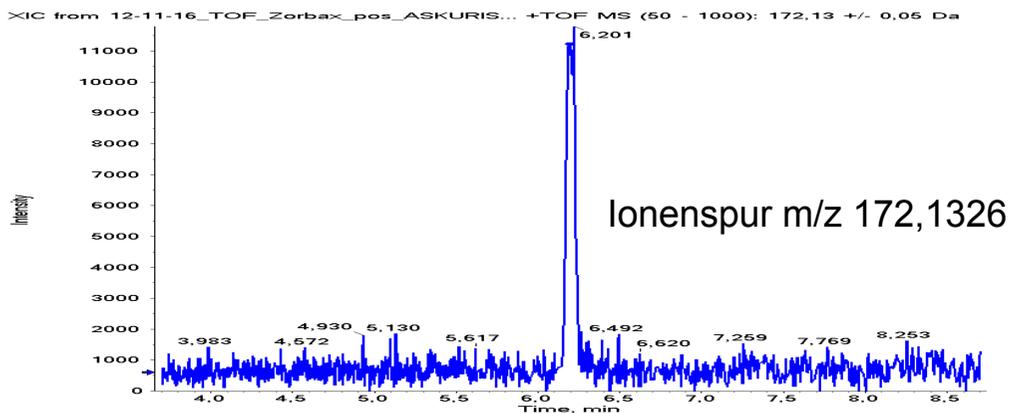
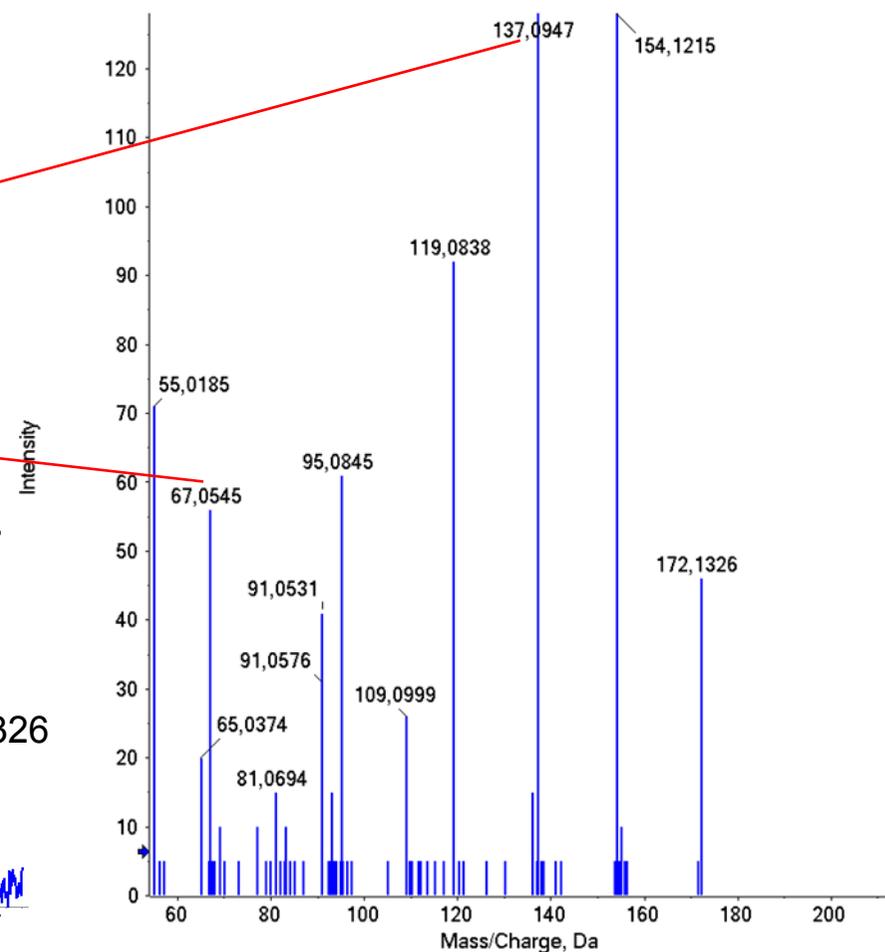
Chemical Formula: C9H17NO2 Calculate Masses from Chemical Formula
 CAS-Nr.: 60142-96-3
 Synonym:

Fragment Mass: 0.0 add fragment delete fragment

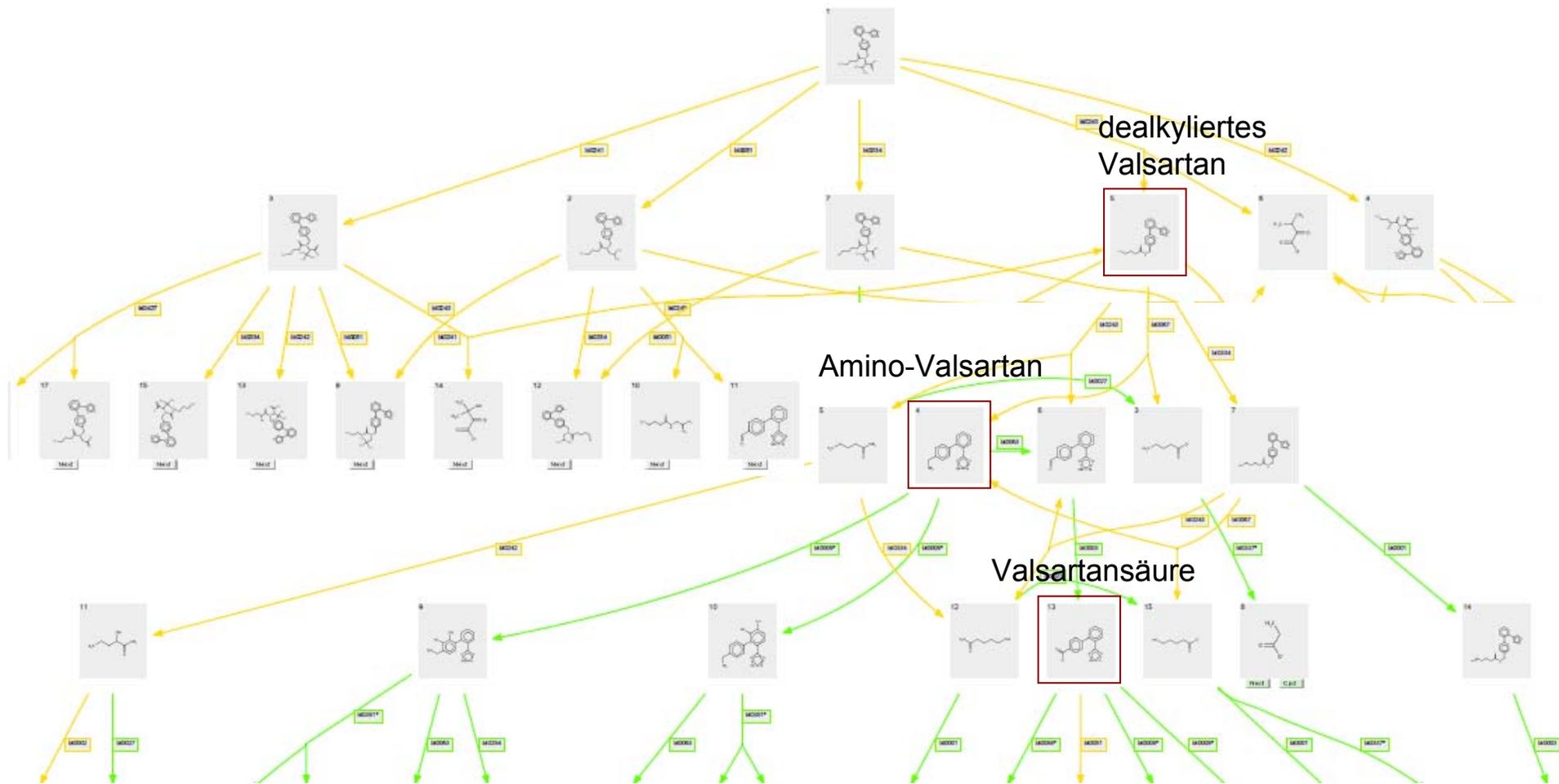
172.0 [M+H]⁺ 154.0 137.0 67.0 91.0
 95.0 119.0

MS/MS von m/z 172,1326

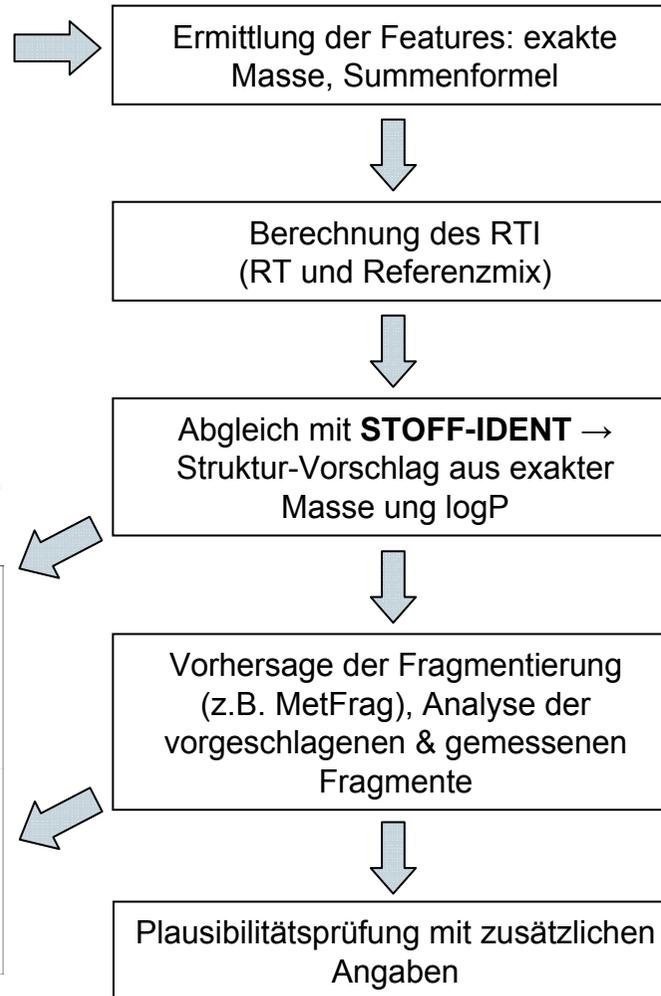
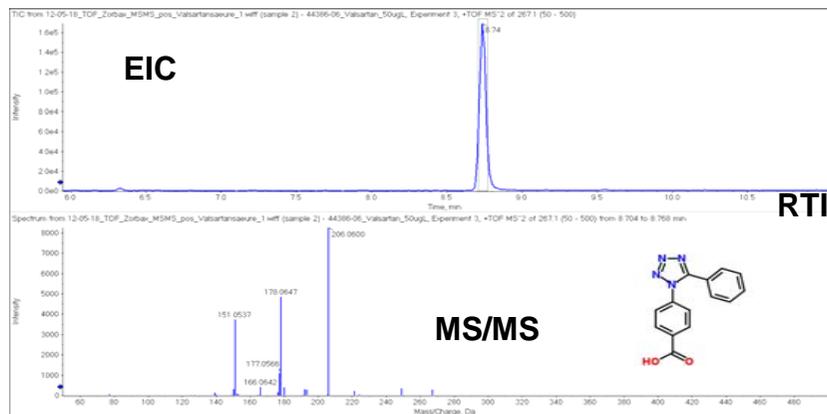
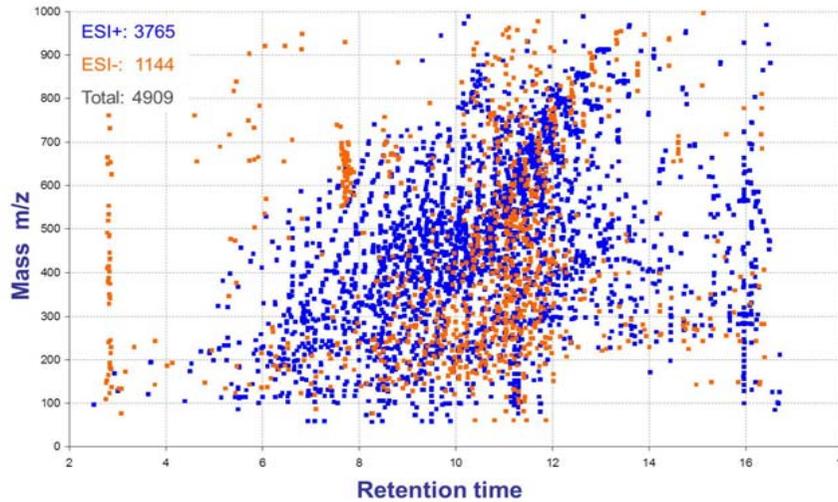
Spectrum from 12-11-16_TOF_Zorbax_pos_AS... 2, +TOF MS² (50 - 1000) from 6,200 min
 Precursor: 172,1 Da, CE: 35,0



Pathway-Prediction System der University of Minnesota (UM-PPS): Valsartan



Vorgehen bei der Identifizierung



Zusammenarbeit der Laboratorien im Projekt RISK-IDENT

- Es stehen drei verschiedene Gerätekombinationen zur Verfügung
 - LC-QTOF
 - LC-TOF
 - LC-MS/MS
- Ziel: Bestätigung der Identifizierung neuer Spurenstoffe, Absicherung auch über den RTI an bis zu drei Systemen
- Quantifizierung in Umweltproben über MS-MS-Analytik im MRM-Modus
- Problem: unterschiedliche Nachweisempfindlichkeit der Messgeräte

Kläranlagen

- Elimination ausgewählter Spurenstoffe in Laborkläranlagen (ggf. Einsatz weiterer Testsysteme)
- Identifizierung von Abbauprodukten
- Überprüfung an realen Kläranlagen, Ermittlung PEC_{KA}

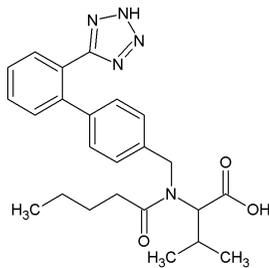


Laborkläranlage

Foto: LfU

Beispiel: Abbau der blutdrucksenkenden Arzneimittel aus der Gruppe der Sartane

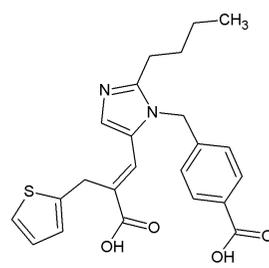
- stark steigende Verbrauchsmengen
- Vorkommen: Kläranlagenabläufen, Fließgewässer



Valsartan

56 t/a 2009

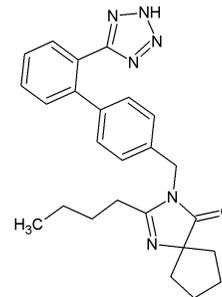
96% Elimination



Eprosartan

33,7 t/a 2009

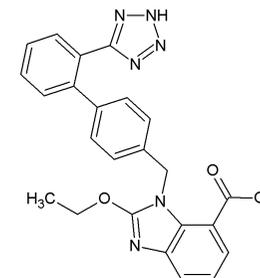
43% Elimination



Irbesartan

12,6 t/a 2009

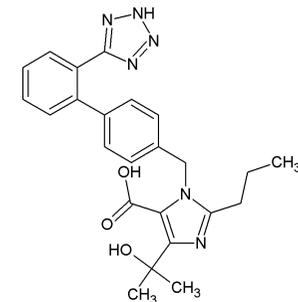
29% Elimination



Candesartan

8,3 t/a 2009

19% Elimination



Olmesartan

2,6 t/a 2009

17% Elimination

Ökotoxikologie: Geplante Untersuchungen

- Abwässer aus Laborkläranlagen
 - Bestimmung der aquatischen Toxizität
 - Gefährdungsabschätzung
 - Abbauprodukte werden miterfasst
- neu identifizierte Spurenstoffe / Abbauprodukte
 - Literaturrecherche zu ökotoxikologischen Wirkdaten
 - Bestimmung der Toxizität gegenüber Wasserorganismen
 - Ableitung von PNEC's
 - Risikoabschätzung für die Umwelt (PEC / PNEC)
 - Priorisierung der Stoffe im Hinblick auf Risikomanagement



Versuche jeweils mit chemischer Begleitanalytik

Mobilität und Rohwasserrelevanz

- Ermittlung der Bodengängigkeit ausgewählter Spurenstoffe und insbesondere deren Abbauprodukte an Boden- und Aquifersäulen im Labor.
- Ermittlung der Bodengängigkeit neu identifizierter Spurenstoffe.
- Verifizierung des Mobilitätsverhaltens an realen Standorten; Ermittlung des PEC / MEC im Uferfiltrat sowie im zugehörigen Oberflächengewässer.
- Schaffung einer Datengrundlage zum Stofftransport im Boden für die Bewertung von Grund- und Trinkwasserkontaminationen.



Foto: LfU

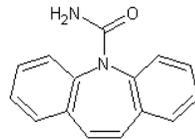
- aerobes/anaerobes Grundwasser & Boden
- Temp. ~ 19°C
- Stoffgemische
- Konz. 5-50 µg/l
- Aufenthaltszeit ~ 50d



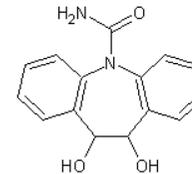
Säulenaufbau Stand 01.06.2012

Stoffauswahl 1. Lauf Arzneimittel

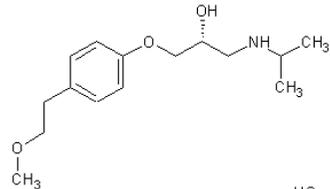
- Carbamazepin



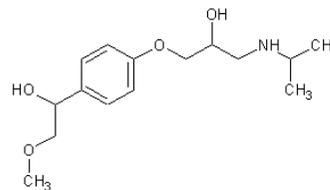
- 10,11-dihydro-10,11-dihydroxy-Carbamazepin



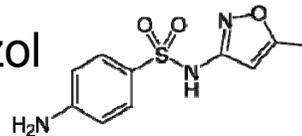
- Metoprolol



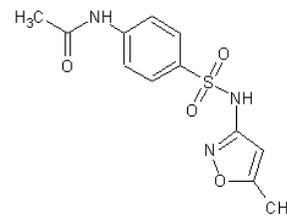
- α -Hydroxymetoprolol



- Sulfamethoxazol

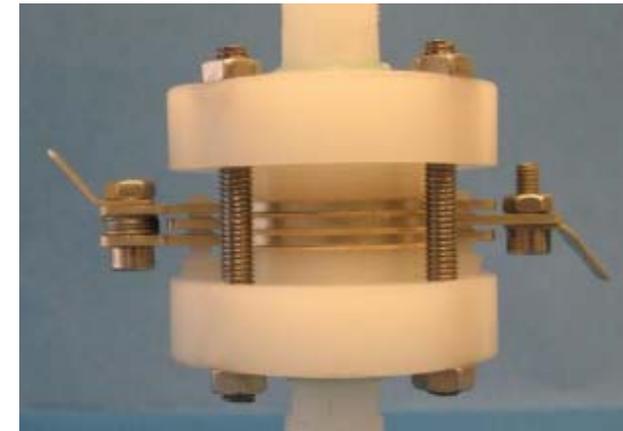


- N4-Acetyl-Sulfamethoxazol



→ Endkonzentration im System 5 $\mu\text{g/l}$

Zusätzliche Reinigungsstufe – CONDIAS GmbH



Reaktor: Durchflusszelle



Kommunikation

- Zielgruppenorientierte Aufbereitung der Projektergebnisse in etablierten Informationsplattformen (UmweltWissen, UmweltKommunal, UmweltWirtschaft)
- Meldung neu identifizierter Spurenstoffe und deren ermittelten Stoffeigenschaften an nationale und internationale Gremien zur Priorisierung im Risikomanagement.
- Erstellung von Handlungsanweisungen zur Identifizierung und zum Risikomanagement bisher unbekannter Spurenstoffe
- Publikation der Projektergebnisse, Durchführung von Fachtagungen



Projektteam



Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

gefördert vom:



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Bayerisches Landesamt für Umwelt



HOCHSCHULE
WEIHENSTEPHAN-TRIESDORF
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES



TUM
Technische Universität München

Zweckverband
Landeswasserversorgung



CONDIAS
CONDUCTIVE DIAMOND PRODUCTS