

# 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  
Augsburg, 09.10.2104

gefördert vom:



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



Bayerisches Landesamt für  
Umwelt



HOCHSCHULE  
WEIHENSTEPHAN-TRIEDSDORF  
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES



TUM  
Technische Universität München

Zweckverband  
Landeswasserversorgung



CONDIAS  
CONDUCTIVE DIAMOND PRODUCTS

## Projektpartner

- Landeswasserversorgung Stuttgart
- Technische Universität München –  
Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft
- Hochschule Weihenstephan-Triesdorf –  
Fakultät Biotechnologie und Bioinformatik
- Bayerisches Landesamt für Umwelt
- CONDIAS GmbH
- Laufzeit: 01.11.2011 – 28.02.2015



Technische Universität München



## 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

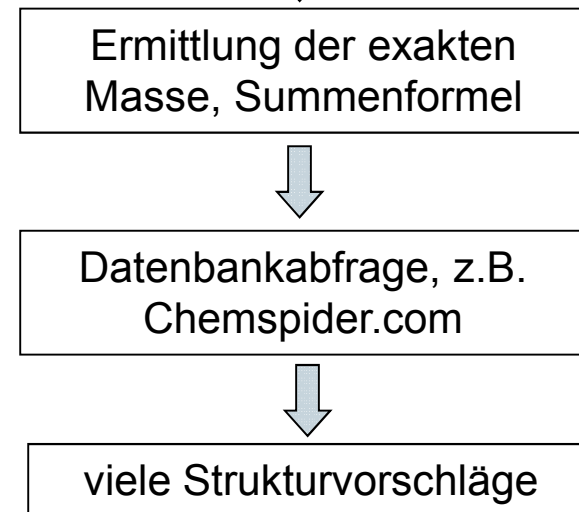
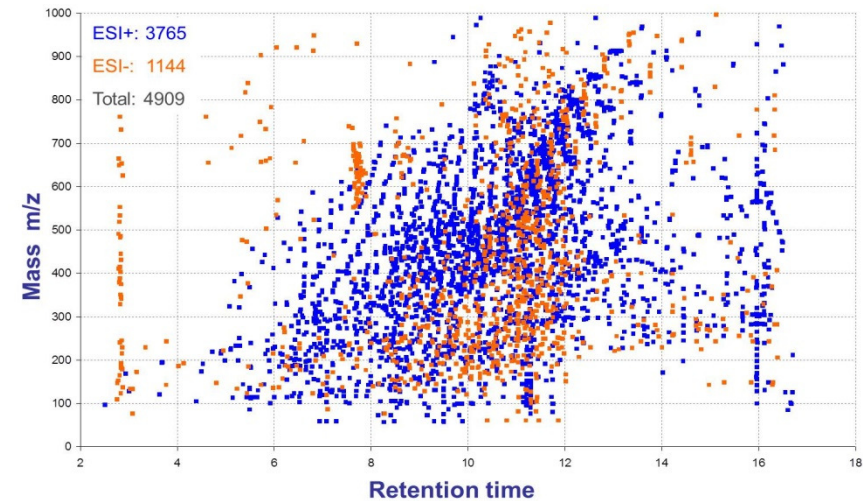
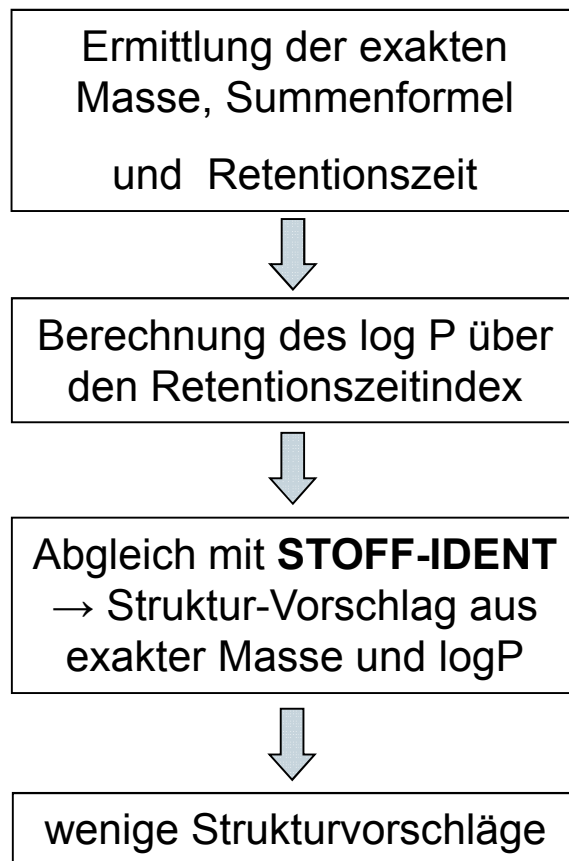
## Bewerten

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

## Minimieren

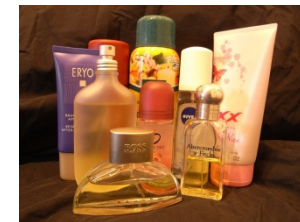
- Elimination von Spurenstoffen mit 4. Reinigungsstufe
- neues oxidatives Verfahren
- Handlungsanweisungen
- Wissenstransfer; => Kommune, Bürger, Wirtschaft

## Vorgehensweise Identifizierung



## STOFF-IDENT: Datenbank gewässerrelevanter Stoffe

- Frei verfügbar
- Weiterführung durch LfU auch nach Projektende
  
- 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

Treffer Valsartan für Masse 435.2270

The screenshot shows the STOFF-IDENT web application interface. At the top, there is a navigation bar with the Bavarian State logo and the text 'Bayerisches Landesamt für Umwelt'. Below this is a search bar with the text 'Suche' and 'Suspected target screening'. The main content area displays search results for 'Compounds for SI.xls'. A table lists the results, with the first row highlighted in blue, corresponding to Valsartan. A callout box points to this row with the text 'Treffer Valsartan für Masse 435.2270'. Below the table, there are two callout boxes: 'RTI Standard' and 'RTI Berechnung für alle Komponenten'. The 'RTI Standard' box points to the 'RTI' column in the table, and the 'RTI Berechnung für alle Komponenten' box points to the 'Ziele' table below, which shows the calculated RTI values for various compounds.

Target identifier	Best match	Monoisotopic mass	$\Delta$ mass	logP	$\Delta$ logP	Name	CAS	EC Number	Elemental formula	SMILES
436.2343 / 10.80	X	435.2270	0.0006	5.00	2.51	valsartan	137862-53		C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	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	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>0</sub> O <sub>4</sub>	CCCOC(=O)c1ccc(nc1)C(=O
208.1333 / 4.83	X	207.1259	0.0004	2.22	2.09	Ciclopirox	29342-05-1		C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>0</sub> O <sub>2</sub>	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	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	COCCc1ccc(OCC2CO2)cc1

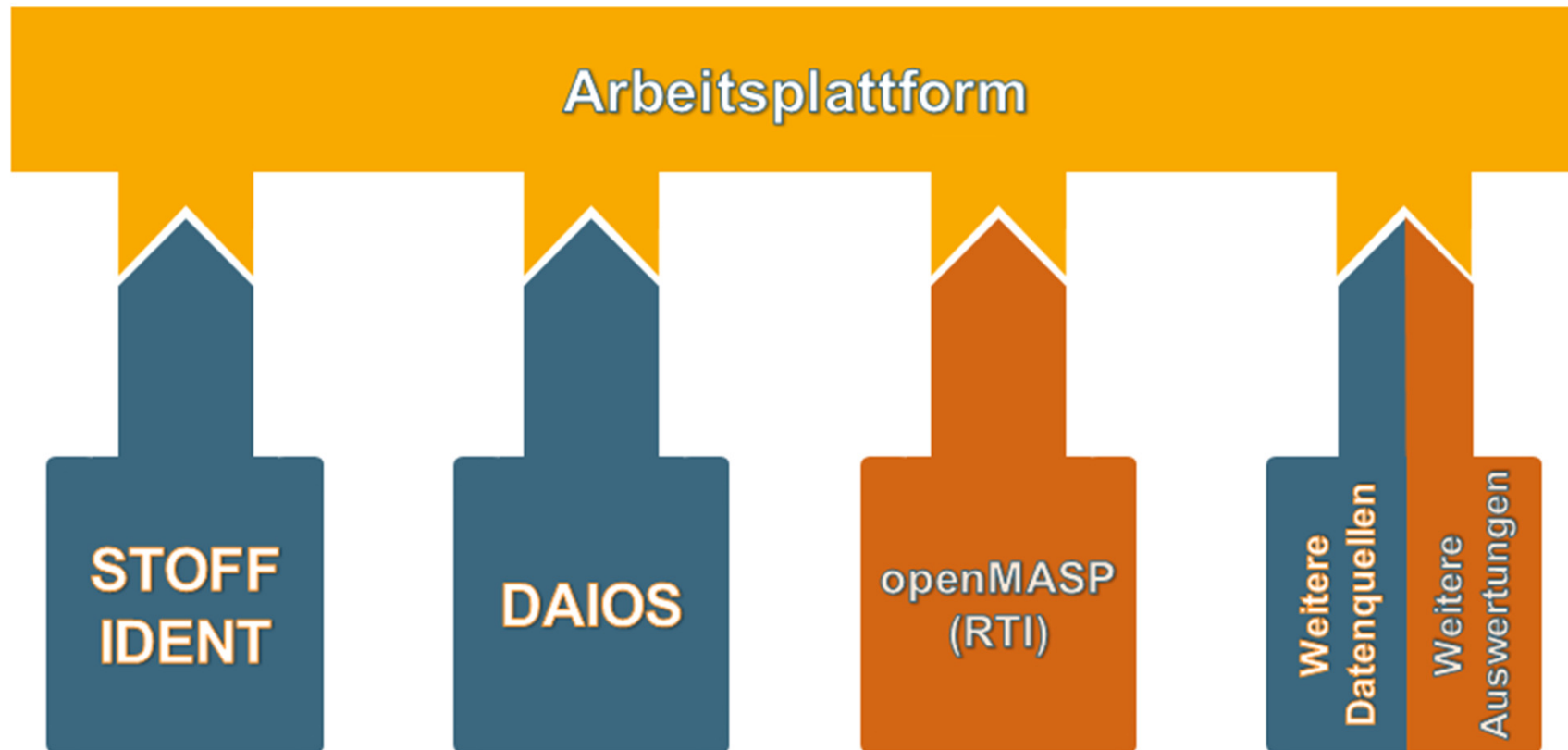
  

Stoffname	RTI	logP	RT Mittel	rt1	rt3	rt2
Metformin	50.0	-1.36	1.2	1.2		
Chloridazon	87.2	1.11	6.4	6.4		
Carbetamide	95.3	1.65	7.8	7.8		
Monuron	99.5	1.93	8.2	8.2		
Metobromuron	104.2	2.24	10.2	10.2		
Chlorbromuron	113.4	2.85	11.7	11.7		

Identifizier	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		

# Einbindung der Datenbank STOFF-IDENT in eine Arbeitsplattform





## Ergebnisse in Oberflächengewässern/Uferfiltraten

### Qualitatives suspected-target Screening

Stoffgruppe	Anzahl	Substanzklasse	Haupteintragspfad
Arzneimittel	33	Antidepressiva, Antiepileptika, Antibiotika, Beta-Blocker, Bluthochdruckmittel, Röntgenkontrastmittel, Schmerzmittel, Zytostatika	Kommunale Abwässer und Landwirtschaft
PSM	6	Fungizide, Herbizide, Pestizide	Landwirtschaft
Industriechemikalien	7	Korrosionsschutzmittel, Weichmacher	Industrielle Abwässer
weitere Stoffe	8	Duftstoffe, Süßstoffe, Healthcare Produkte, Stimulantien (Koffein)	Kommunale Abwässer

## 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

- Arzneimittelwirkstoffe (u.a. Sartane, Bisoprolol, Hydrochlorothiazid, Venlafaxin, OH-Clarithromycin etc.)
- Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (z.B. Flurtamone, Prosulfocarb)
- Biozide (Isothiazolinone, Cybutryn)
- Duftstoffe (OTNE, Acetylcedrene, Hedion, DHMOL)

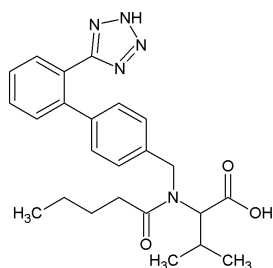
#### Versuchsstellungen:

- Laborkläranlagen, Dosierung bis zu 50 µg/l, Laufzeit bis 6 Wochen
- Säulenversuche, reale Böden, aerobe und anaerobe Bedingungen
- Monitoring von Proben aus Kläranlagen, Oberflächengewässern und Uferfiltratbrunnen
- Einsatz von Biotestverfahren

Vorhersage möglicher Transformationsprodukte (UM-PPS, Literaturstudium)

## Bewerten: Beispiel Sartane (Blutdrucksenker)

- stark steigende Verbrauchsmengen
- Vorkommen: Kläranlagenabläufe, Fließgewässer



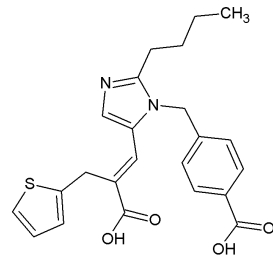
Valsartan

56 t/a 2009

'02 - '09: + 256%

KA<sub>ab</sub>: 1,1 µg/l

OW: 0,12 µg/l



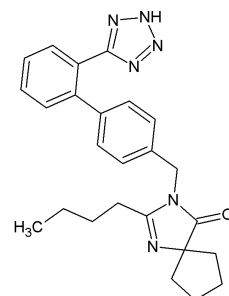
Eprosartan

33,7 t/a 2009

'02 - '09: + 202%

KA<sub>ab</sub>: 0,73 µg/l

OW: 0,015 µg/l

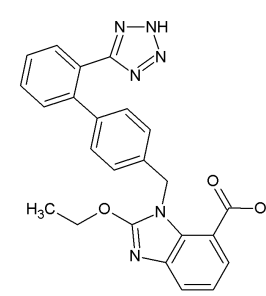


Irbesartan

12,6 t/a 2009

KA<sub>ab</sub>: 1,25 µg/l

OW: 0,11 µg/l

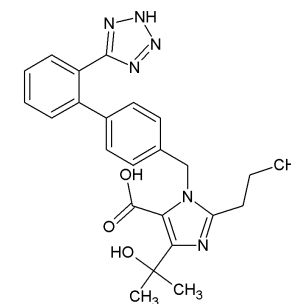


Candesartan

8,3 t/a 2009

KA<sub>ab</sub>: 0,46 µg/l

OW: 0,075 µg/l



Olmesartan

2,6 t/a 2009

KA<sub>ab</sub>: 0,74 µg/l

OW: 0,10 µg/l

## Elimination in Laborkläranlagen

	Elimi- nation [%]	mittlere Elimina- tion [%]	Primär- abbau (BIOWIN4)
<b>Valsartan</b>	94 – 98	96	4,08
<b>Epro- sartan</b>	27 – 63	43	
<b>Irbe- sartan</b>	16 – 40	29	
<b>Cande- sartan</b>	8 – 22	19	
<b>Olme- sartan</b>	7 – 21	17	

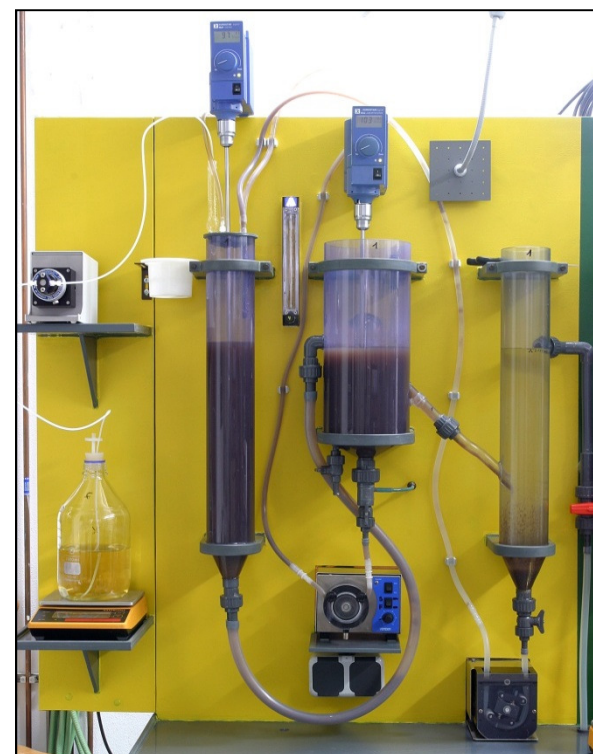
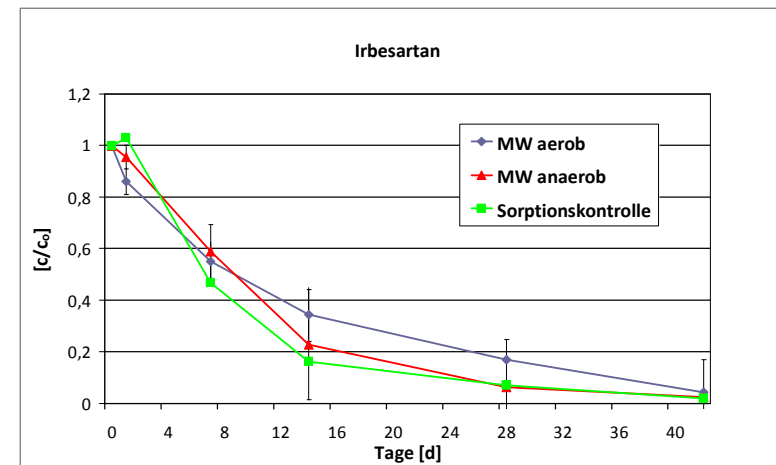
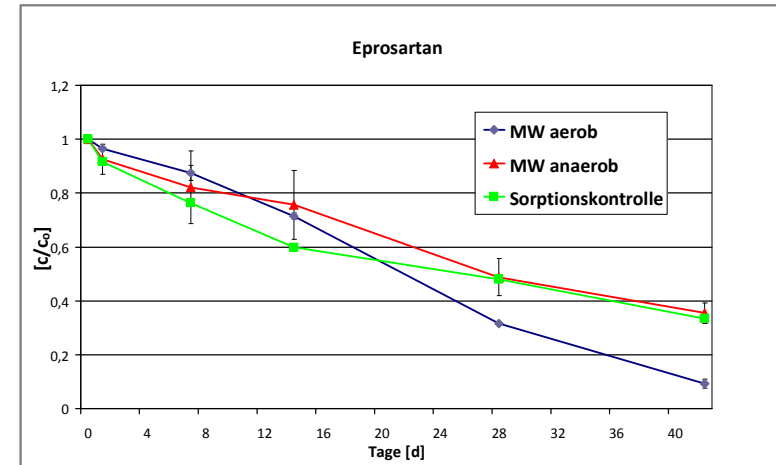


Foto: LfU

## Mobilität und Rohwasserrelevanz

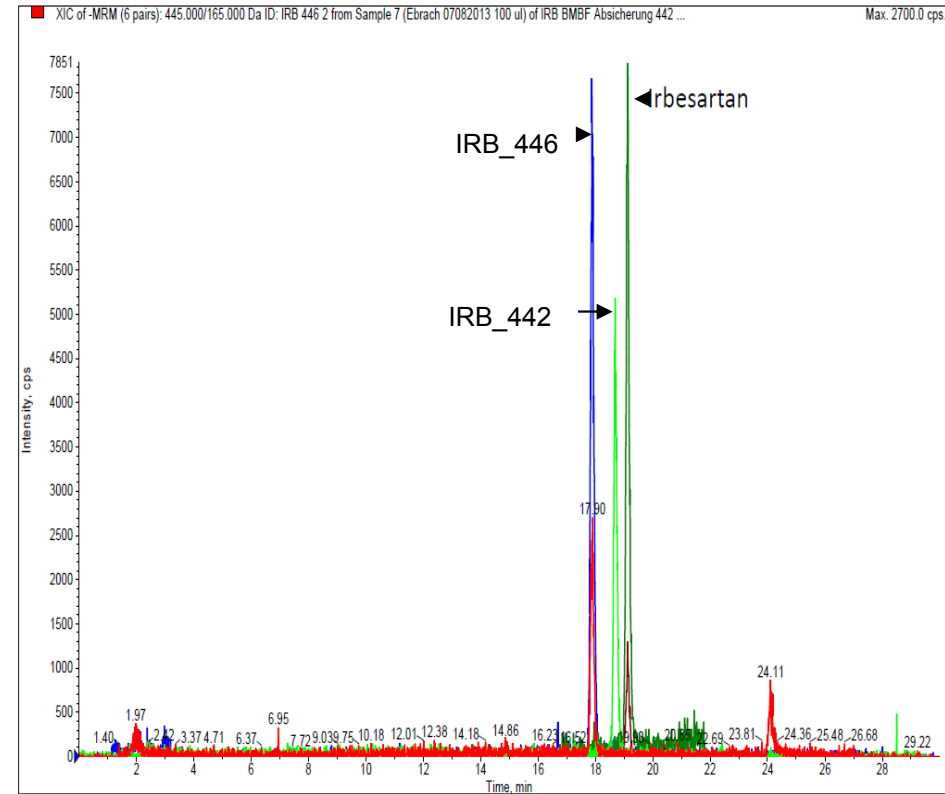
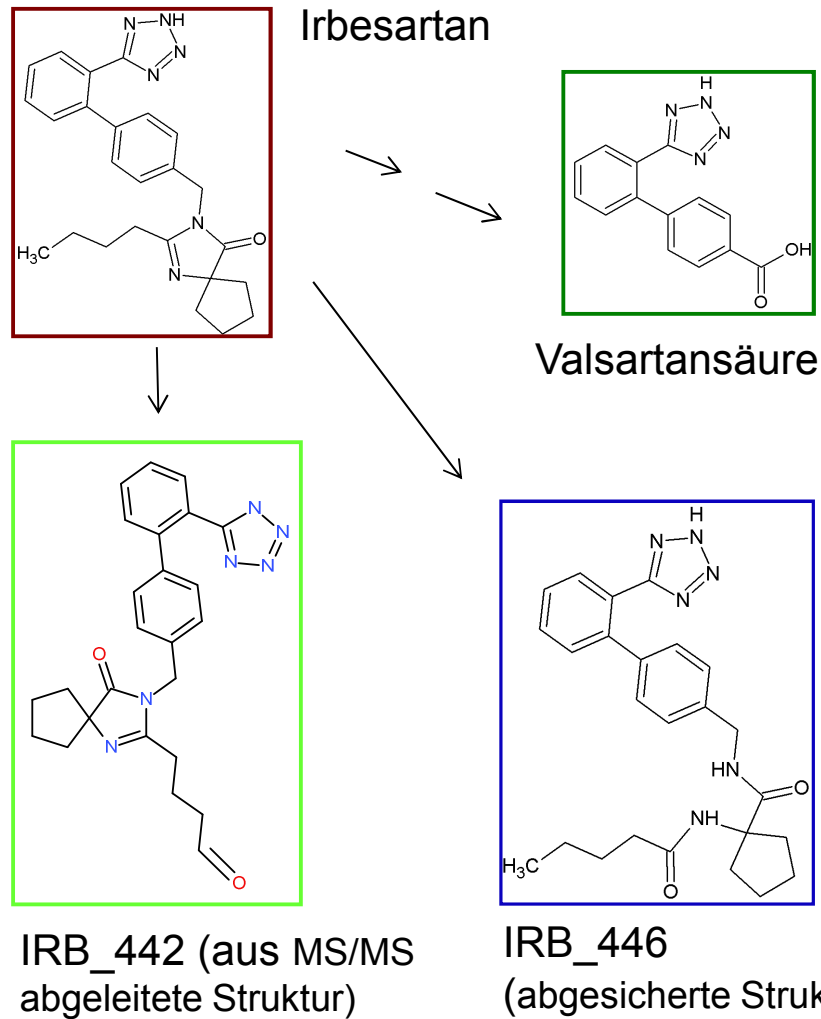
- Bodengängigkeit ausgewählter Spurenstoffe in Aquifersäulen (anaerob und aerobe Bedingungen)
- Verifizierung des Mobilitätsverhaltens an realen Standorten (Uferfiltrat, Oberflächengewässer)



Fotos: LfU

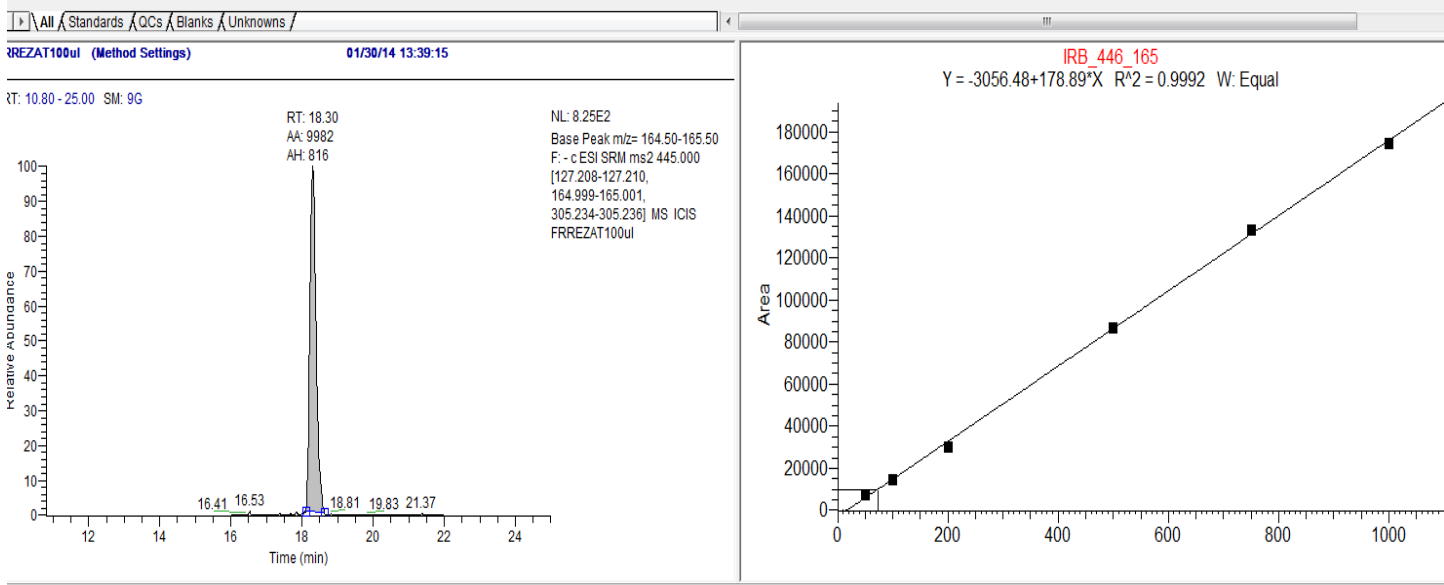


# Identifizierung Abbauprodukte von Irbesartan



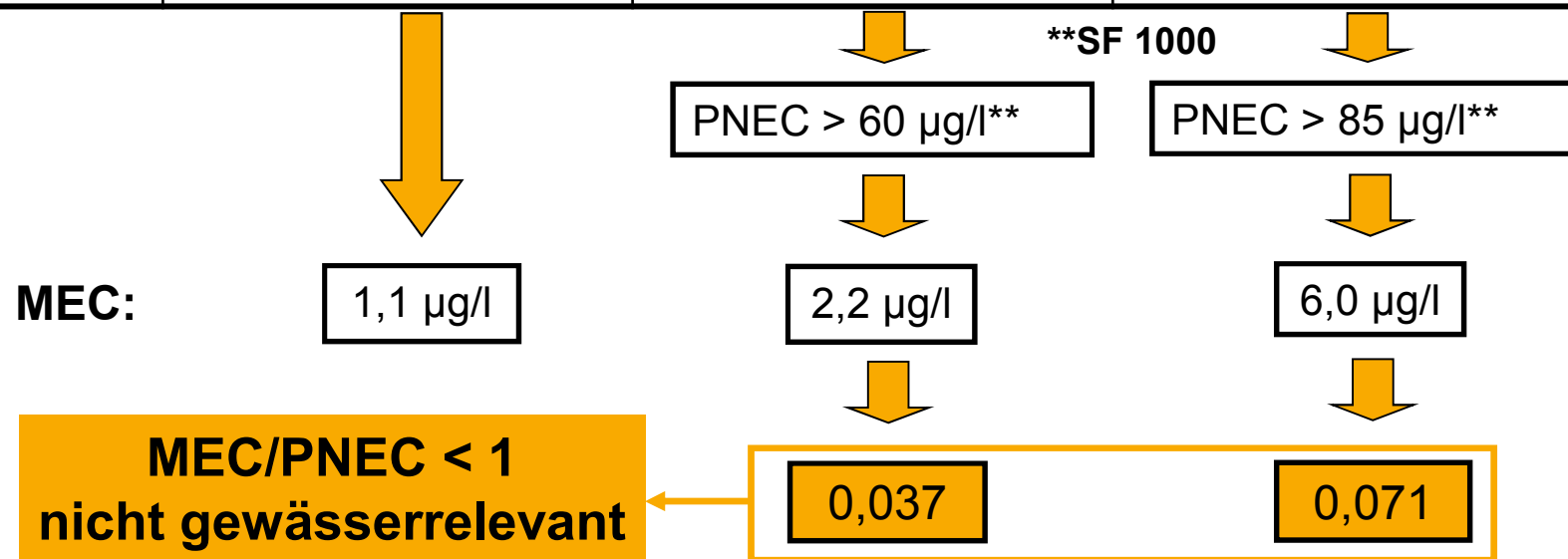
File Name	Sample Type	Sample Name	Integration Type	Area	ISTD Area	Area Ratio	Specified Amount	Calculated Amount	% Diff	%RSD-AMT	Peak Status	Level	Units	RT
isar100ul	Unknown		Method Settings	2339	NA	NA	NA	30.163	NA	NA	Response Low	NA		18.31
KA_n1_10ul	Unknown		Method Settings	8186	NA	NA	NA	628.484	NA	NA		NA		18.30
FRREZAT100ul	Unknown		Method Settings	9982	NA	NA	NA	72.887	NA	NA		NA		18.30
KA_GAB_10ul	Unknown		Method Settings	6029	NA	NA	NA	507.860	NA	NA		NA		18.30
irb446_50ng1_140130171923	Standard		Method Settings	7465	NA	NA	50.000	58.813	17.63	0.00		1		18.33
irb446_100ng2_140130175050	Standard		Method Settings	14640	NA	NA	100.000	98.922	-1.08	0.00		2		18.29
irb446_200ng3_140130182216	Standard		Method Settings	29967	NA	NA	200.000	184.604	-7.70	0.00		3		18.32
irb446_500ng4_140130185344	Standard		Method Settings	86985	NA	NA	500.000	503.336	0.67	0.00		4		18.30
irb446_750ng5_140130192511	Standard		Method Settings	133435	NA	NA	750.000	762.988	1.73	0.00		5		18.30
irb446_1000ng6_140130195637	Standard		Method Settings	174284	NA	NA	1000.000	991.337	-0.87	0.00		6		18.30

## Analytik mit synthetisierter Substanz (Kosten rund 5.500 €)



## Risikobewertung einzelner Sartane

	Candesartan	Olmesartan	Valsartan
<b>Daphnientest akut</b>	EC <sub>50</sub> (48 h) > 120 mg/l	EC <sub>50</sub> (48 h) > 120 mg/l	EC <sub>50</sub> (48 h) > 580 mg/l (Quelle: Novartis)
<b>Algentest</b>	-	E <sub>r</sub> C <sub>50</sub> (72 h) > 120 mg/l NOEC (72 h) = 60 mg/l	E <sub>r</sub> C <sub>50</sub> (72 h) > 115 mg/l NOEC (72 h) = 85 mg/l
<b>Fischei-Test Fischtest akut*</b>	-	EC <sub>50</sub> (48 h) > 120 mg/l	*LC <sub>50</sub> (96 h) > 100 mg/l (Quelle: Novartis / <i>Salmo gairdneri</i> )



## Identifizieren

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

## Bewerten

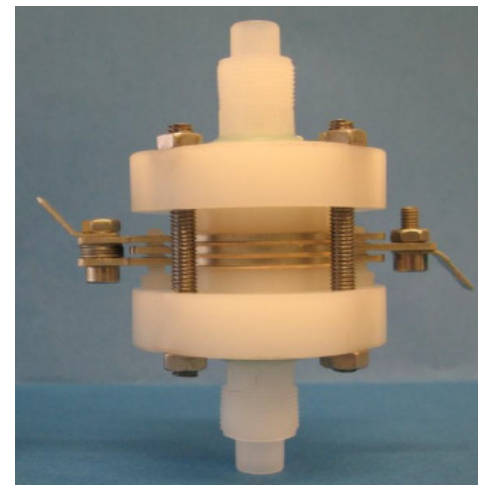
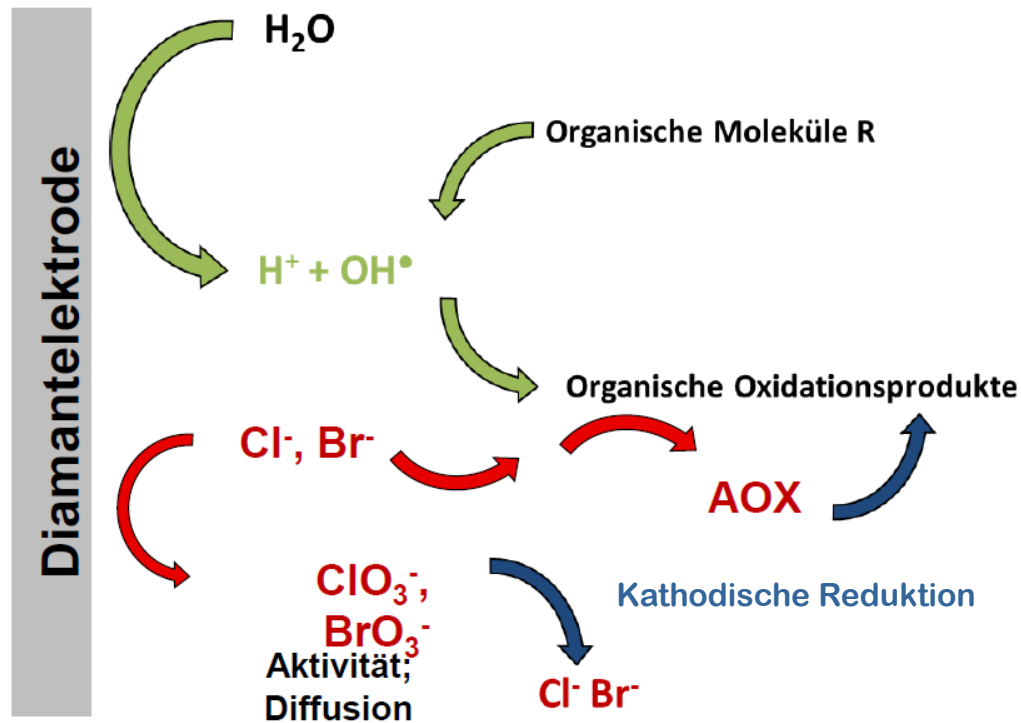
- Untersuchung von Persistenz, Mobilität und Rohwasserrelevanz
- Ökotoxikologische Wirktests
- Monitoring
- Bewertung des Risikos für die aquatische Umwelt

## Minimieren

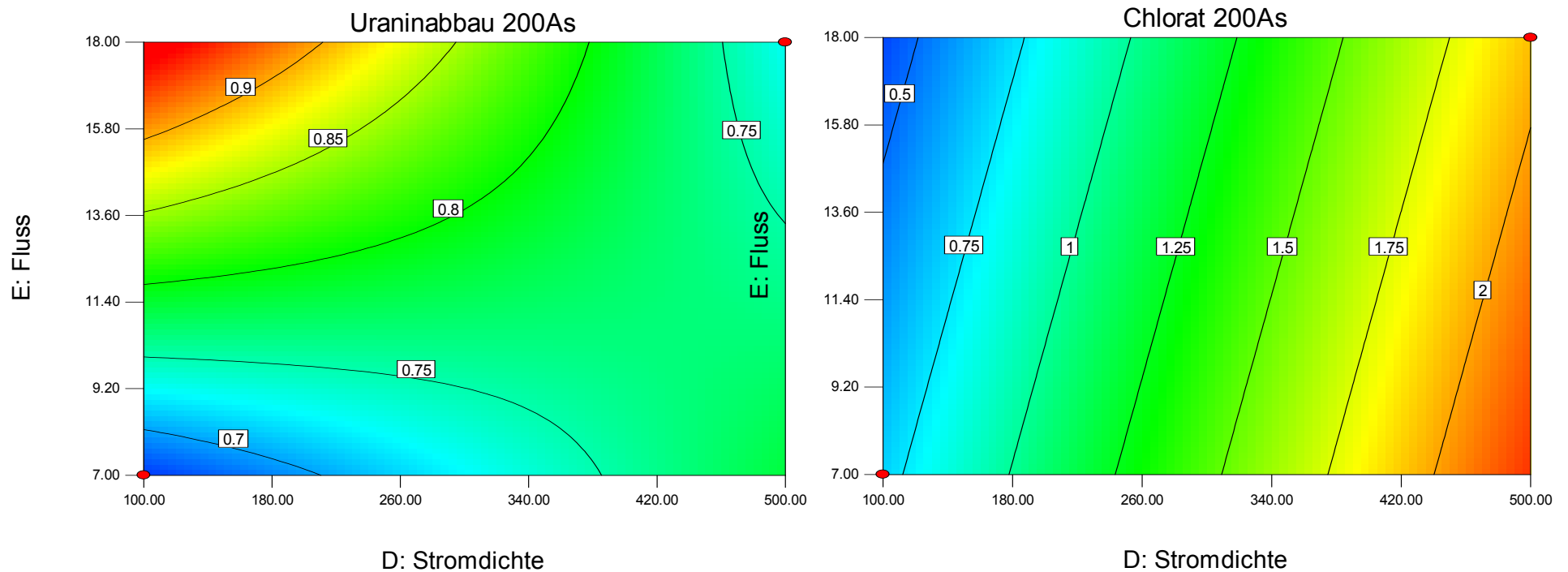
- Elimination von Spurenstoffen mit 4. Reinigungsstufe
- neues oxidatives Verfahren
- Handlungsanweisungen
- Wissenstransfer; => Kommune, Bürger, Wirtschaft

## Minimieren: 4. Reinigungsstufe

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



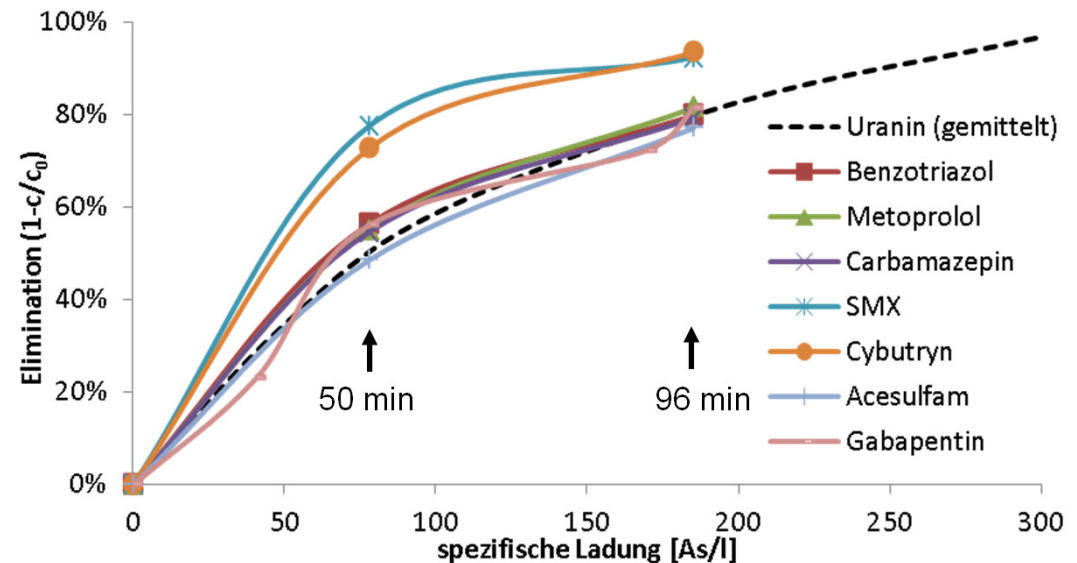
# Optimierung: Auswertung statistischer Versuchsplan





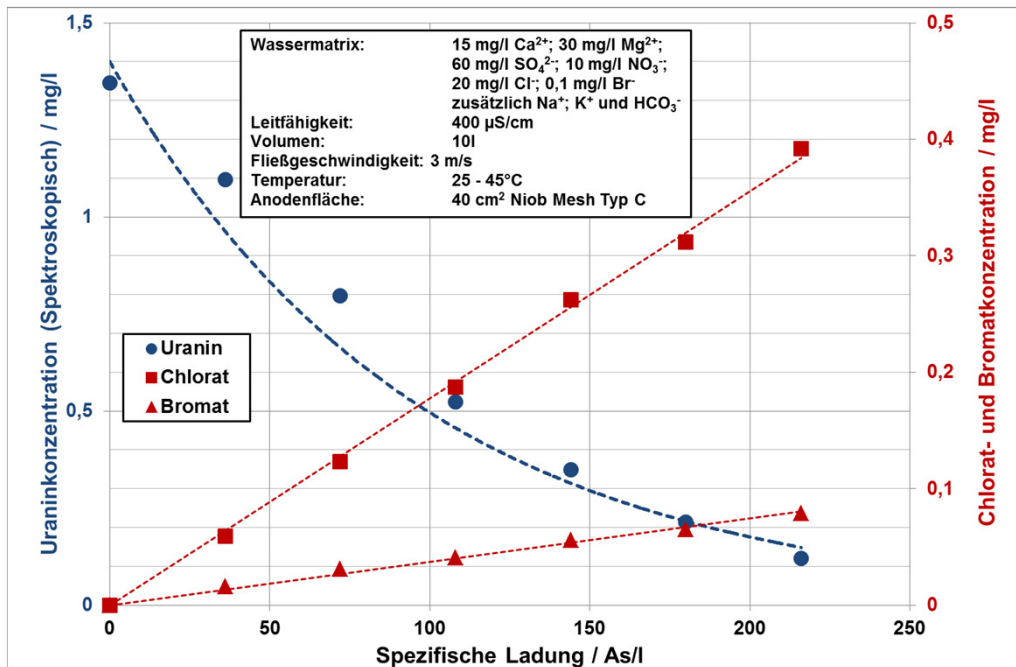
## Diamantelektrode: Abbau Spurenstoffe

- Die untersuchten Spurenstoffe werden genauso gut abgebaut wie Uranin, SMX und Cybutryn sogar etwas schneller



- Ökotoxikologische Wirkung (Algenwachstum) des LKA-Ablaufes verschwindet mit Behandlung in der EAOP schon nach 50% Abbau (Cybutryn)

## Optimierung: Minimierung Oxidationsnebenprodukte



Bei ca. 80%igem  
Spurenstoffabbau:

AOX: 0,09 mg/l  
 Bromat: 0,02 mg/l  
 Chlorat: 0,4 mg/l

→ Einsatz einer Pilotanlage an einer kommunalen Kläranlage

## 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



### Zusammenfassung

- Strategien und Instrumente zur Identifizierung, Bewertung und Minderung von Spurenstoffen entwickelt und angewendet.
- Mithilfe des Suspected- und non-target Screenings von Proben aus Labor- und Gewässerproben konnten „neue“ Spurenstoffe und Transformationsprodukte identifiziert werden.
- Untersuchungen der Persistenz, Rohwasserrelevanz und Ökotoxizität grundlegend zur Bewertung einzelner Stoffe, aber auch von Stoffgemischen.
- Auch stabile Spurenstoffe lassen sich mithilfe bordotierter Diamantelektroden erfolgreich minimieren.
- Zielgruppenspezifische Kommunikation ist eine wichtige Maßnahme zur Reduktion des Eintrags.
- **Fazit: Nur durch Zusammenwirken vieler Labors, Wasserwirtschaft und Wissenschaft sowie die Nutzung frei zugänglicher Tools kann die Relevanz von Spurenstoffe im Wasser bewertet werden.**

## Projektteam



Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!



gefördert vom:





## STOFF-IDENT: Datenattribute

- Name
- CAS-Nr.
- EC-Nr.
- SMILES
- Chem. Name (IUPAC)
- Summenformel
- **Exakte, monoisotopische Masse**
- **Log P<sub>ow</sub>**
- **log D<sub>ow</sub> bei pH 3, 5, 7, 9**
- Mengenband
- Zusatzinformationen wie pKa, Siedepunkt, Wasserlöslichkeit
- (Stoffgruppe, Anwendung)