

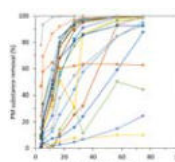
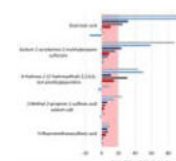
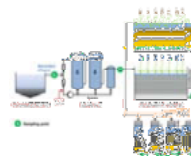
Persistente und mobile Stoffe (PM-Stoffe) im Wasserkreislauf

- Was ist der Stand?

Thorsten Reemtsma
Matthias Muschket

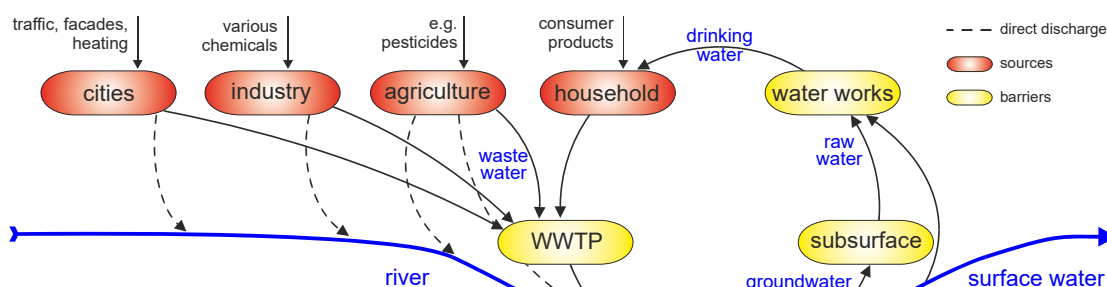
Water
JPI
PROMOTE

PMOC
and the web



www.ufz.de

Partially Closed Water Cycle



- Barriers in partially closed water cycles rely on microbial degradation and sorption processes
- For persistent (P) and very polar (mobile, M) organic compounds (PM substances) these barriers are not effective
 - water cycle may turn into a compound cycle
 - only dilution reduces concentration

Mittlere Verdünnung > 90 - 99%

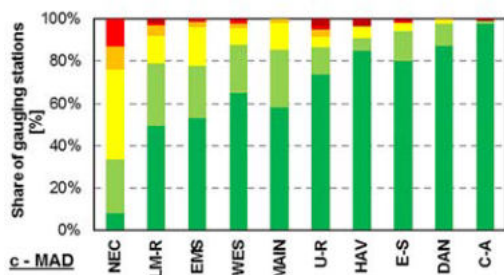
www.ufz.de

2

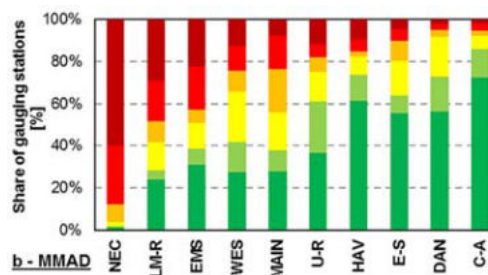
Verdünnung von Kläranlagen-Abflüssen in Oberflächenwasser

- Anteil von Abwasser in deutschen Fließgewässern
 - Nach Anzahl Pegelstellen

mittlerer jährlicher Abfluss



mittlerer Trockenwetter-Abfluss



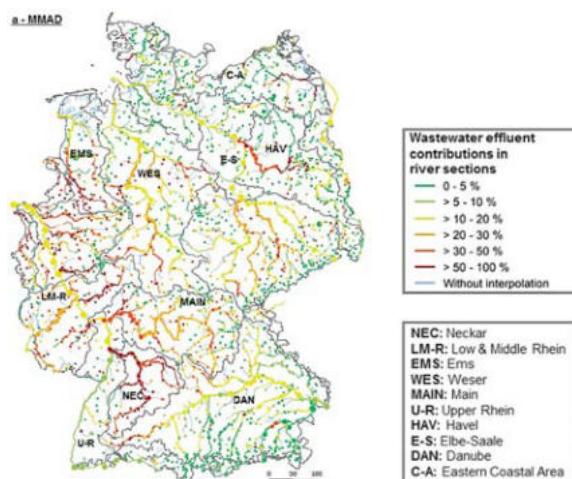
NEC: Neckar
LM-R: Low & Middle Rhein
EMS: Ems
WES: Weser
MAIN: Main
U-R: Upper Rhein
HAV: Havel
E-S: Elbe-Saale
DAN: Danube
C-A: Eastern Coastal Area

5 %: 1 µg/L → 50 ng/L

50 %: 1 µg/L → 500 ng/L

Karakurt et al. (2019) *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 6154

Verdünnung von Kläranlagen-Abflüssen in Oberflächenwasser



- Große regionale Unterschiede
- → Belastung von Rohwässern mit PM-Stoffen regional sehr unterschiedlich

- Daten von ca. Mitte der 2010er Jahre
- → Beachtung der Trends notwendig

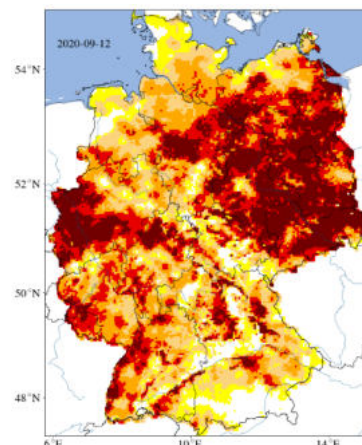
Karakurt et al. (2019)
Environ. Sci. Technol. 2019, 53, 6154

Gegenwart und Zukunft



LVZ, 05.02.20

- Abnehmende Flüsse in Oberflächenwasser
- Sinkende Grundwasserstände



Dürremonitor des UFZ
<https://www.ufz.de/index.php?de=37937>

www.ufz.de

5

1. Abnehmende Verdünnung von KA-Ablauf in Oberflächenwasser

2. Vermehrte Wasserwiederverwendung

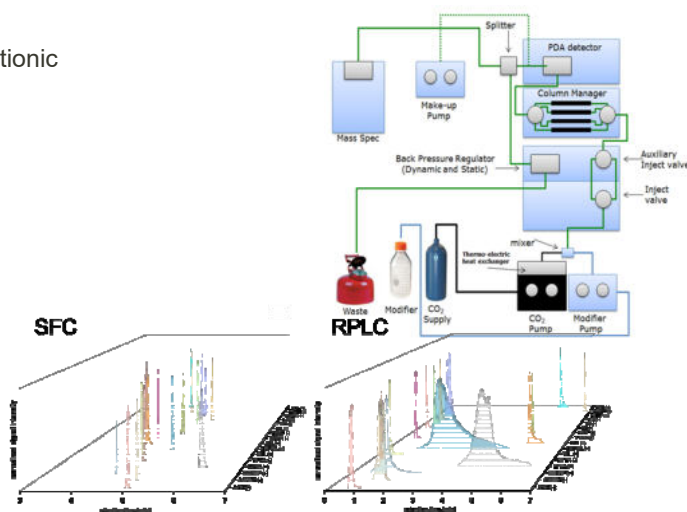
- Ambitionen der EU
 - Circular Economy Action Plan of the European Union: „The Commission will facilitate water reuse and water efficiency”
 - Toxic free Environment

Zwischenfazit

- Angesichts der Klimatrends sind zunehmende Probleme mit PM-Stoffen zu erwarten
- Steigende Konzentrationen in Rohwasser
- Steigende Häufigkeit von Befunden in Rohwässern
- → Bedeutung des Monitorings steigt
- → Bedeutung vorsorgender Maßnahmen steigt

Spezifische Analysenmethoden für hoch polare Spurenstoffe

- Ion (exchange) chromatography
 - selective method for either anionic or cationic analytes
 - e. g. for TFA, Scheurer et al., 2017
- Mixed-mode LC
 - Montes et al., 2019
- HILIC (hydrophilic interaction liquid chromatography)
 - Zahn et al., 2016
- SFC (supercritical fluid chromatography)
 - Schulze et al., 2019



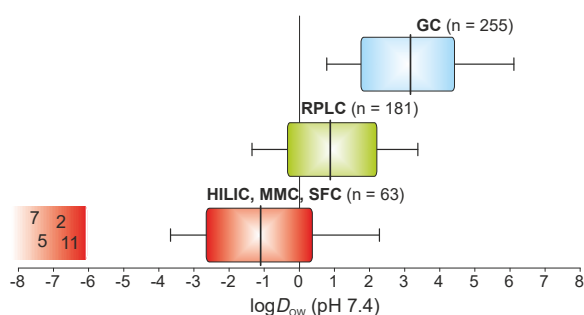
www.ufz.de

8

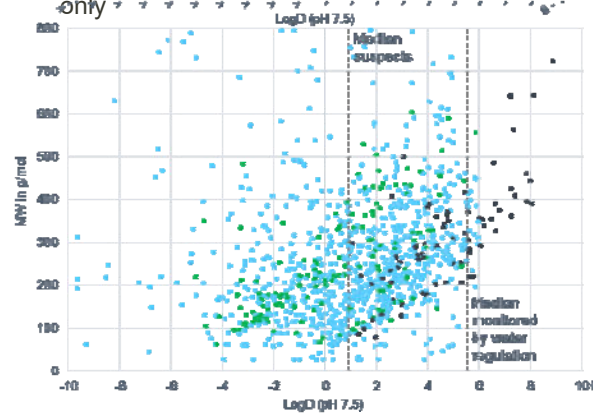
Suspect Screening for (highly polar) Mobile Chemicals



- Specific analytical methods for the LC-HRMS screening of highly polar compounds
 - HILIC, SFC, MMC



- Suspect List for > 1300 PM candidates
 - mostly parent chemicals, small number of TPs only



Neuwald et al. (2021) Water Res. 204, 17645

www.ufz.de

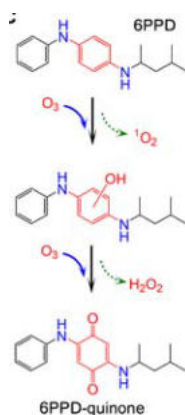
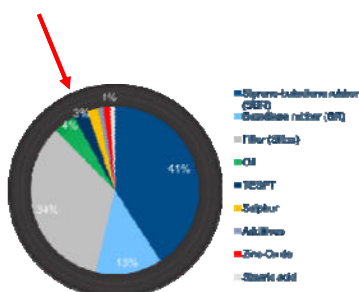
9

Zwischenfazit

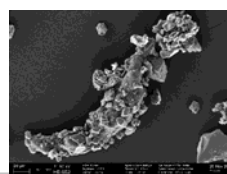
- Bisher keine generischen Analysenmethoden für PM-Stoffe
- Keine Routinemonitoring
 - Aber weitere Verbreitung erkennbar
- Prioritätensetzung besonders wichtig
- Wo untersuchen?
 - Wo starker Abwassereinfluss erwartbar ist
 - Wegen abnehmender Verdünnung im OW
 - Wo unbekannte industrielle Einleitungen bedeutsam sein könnten
 - Eingeleitete Stoffe stark variabel und oft besonders wenig bekannt

Bedeutung von Transformationsprodukten Beispiel: Reifenstabilisator 6-PPD

- ca. 100.000 t/a Reifenabrieb in DE
- Verlängert Lebensdauer von Reifen gegen oxidativen Angriff
- Wird dabei selbst oxidiert



Science



REPORT

Cite as: Z. Tian et al., Science
10.1126/science.aba6951 (2020)

A ubiquitous tire rubber-derived chemical induces acute mortality in coho salmon

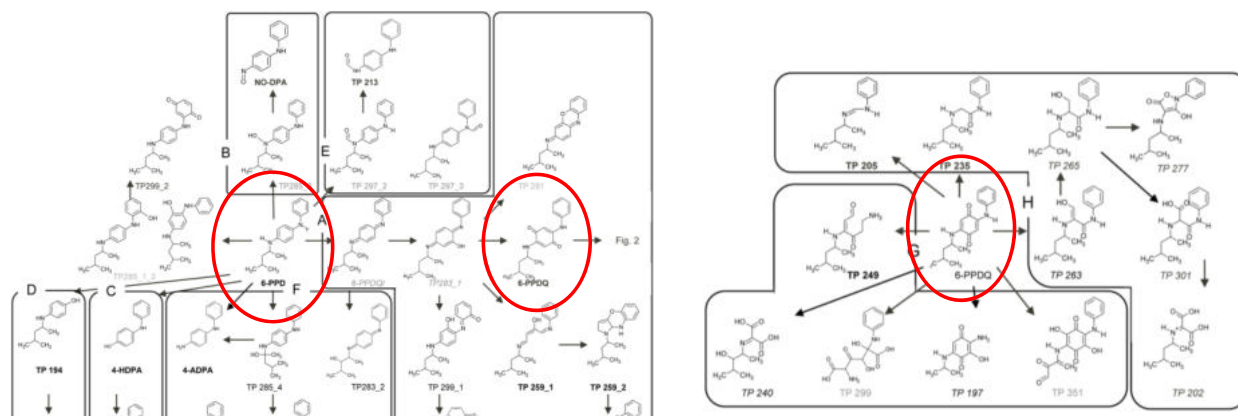
Zhenyu Tian^{1,2}, Hanqi Zhao³, Katherine E. Peter^{1,4}, Melissa Gonzalez⁵, Jill Wetzel⁶, Christopher Wu¹, Xinyin Hu⁷, Jasmine Prad⁸, Emma Madrock⁹, Rachel Hettinger⁴, Allan E. Cortina⁴, Rajshree Ghosh Biswas¹⁰, Flavio Vinicio Crizolomo Kook¹¹, Ronald Soong¹², Amy Jenne¹³, Bowen Dai¹⁴, Fan Han¹⁵, Hana Hoi¹⁶, Rachel Landman¹⁷, Allison Gilbreath¹⁸, Rebecca Sutton¹⁹, Nathaniel L. Scholtz²⁰, Jay W. Davis²¹, Michael C. Dodd²², Andre Stapanian²³, Jennifer H. McIntyre²⁴, Edward F. Rulifson²⁵

¹Center for Urban Waters, Tacoma, WA 98402, USA; ²Interdisciplinary Arts and Sciences, University of Washington Tacoma, Tacoma, WA 98402, USA; ³Department of Civil and Environmental Engineering, University of Washington, Seattle, WA 98195, USA; ⁴School of the Environment, Washington State University, Pullman, WA 99131, USA; ⁵Department of Chemistry, University of Toronto, Scarborough Campus, 1530 Military Trail, Toronto, ON M1S 2L4, Canada; ⁶Southern California Coastal Water Research Project, Costa Mesa, CA 92626, USA; ⁷San Francisco Estuary Institute, 4933 Central Avenue, Richmond, CA 94804, USA; ⁸Environmental and Fisheries Sciences Division, Northwest Fisheries Science Center, National Marine Fisheries Service, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA 98112, USA; ⁹United States Fish and Wildlife Service, Washington Fish and Wildlife Office, Lacey, WA 98503, USA.

▪ LC50 for coho salmon: 95 ng/L

▪ Tian et al. (2022) Environ. Sci. Technol. Lett.

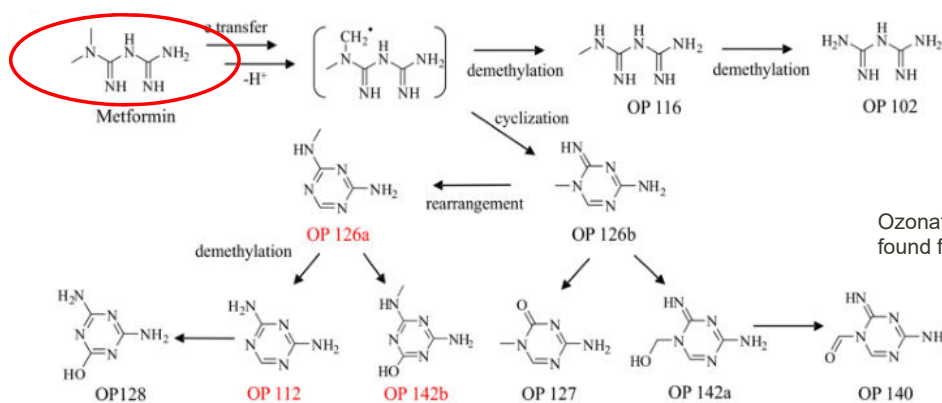
Oxidative Abiotic Transformation of 6-PPD



- 38 Transformationsprodukte (unvollständig) identifiziert im Laborexperiment
- 14 Transformationsprodukte davon auch im Kläranlagen-Ablauf detektiert

Seiwert et al. (2022) Water Research 212, 118122

Ozonation Products of Metformin From Laboratory Experiment



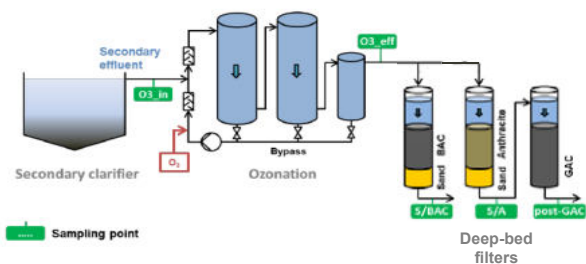
Ozonation products (OPs) in red: found from ozonated wastewater

Ein Ausgangsstoff → viele Transformationsprodukte

Seiwert, Nihemaiti et al. (2021) Water Res. 196, 117024

Formation of PM Compounds in Advanced Wastewater Treatment

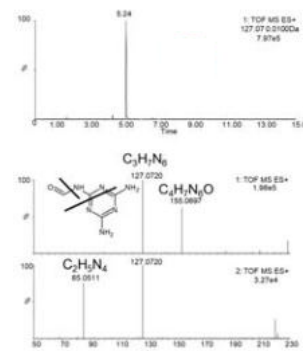
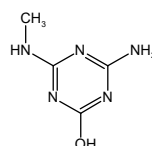
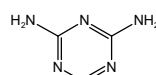
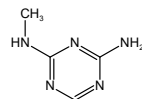
- Advanced Wastewater Treatment with (Bio-) Filtration



Ozonung kann PM-Stoffe bilden

Seiwert, Nihemaiti et al. (2021) Water Res. 196, 117024

- 3 stable ozonation products of metformin

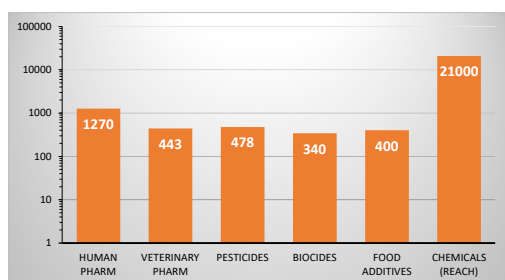


www.ufz.de

15

PM-Verbindungen – Wie groß ist der Pool?

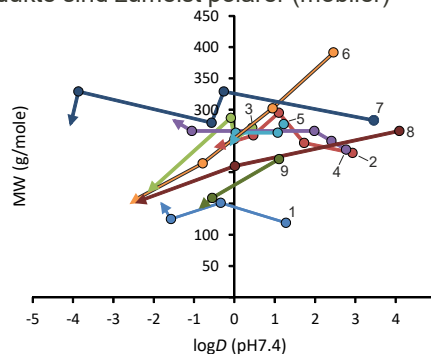
- ca 25.000 Chemikalien zu betrachten?



Number of chemicals in different regulatory areas

- Anteil von ca. 10% PM?
- Aber non-P Verbindungen können Vorläufer von PM sein

- Transformationsprozesse
 - Vergrößern die Zahl der PM-Kandidaten
 - Produkte sind zumeist polarer (mobiler)



1: benzotriazole ozonation, 2: diclofenac phototransformation

9: chloridazon phototransformation

Für die meisten Stoffe sind Transformationsprodukte unbekannt

www.ufz.de

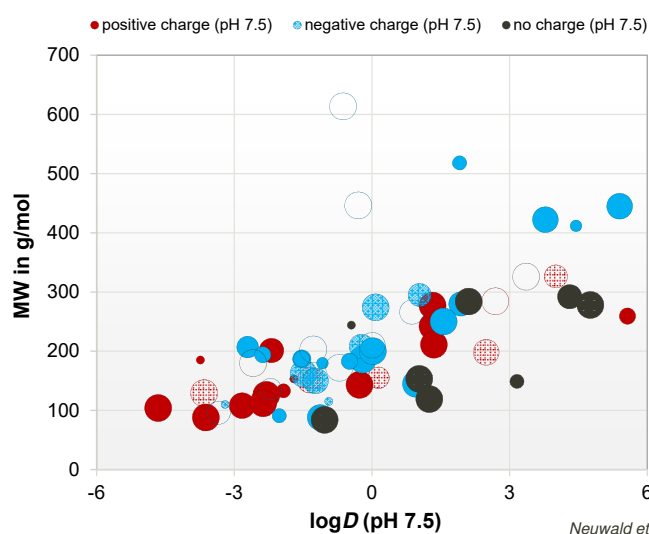
16

Zwischenfazit

- Nicht persistente Stoffe werden transformiert
 - und manche mineralisiert
- Transformation erhöht die Zahl von PM-Kandidaten um einen unbekanntem Faktor
 - Evtl. Faktor 3 – 4?
- Herausforderung für die Wissenschaft
- → Bessere Vorhersagemöglichkeit für
 - die Stabilität von Stoffen und
 - die gebildeten Transformationsprodukte
- ist dringend zu entwickeln

www.ufz.de

PM Screening in Surface Waters



- 64 compounds identified
- Majority not reported previously
- Many of them in a polarity range NOT covered by routine monitoring and screening
- 85% of the compounds detected are ionic
 - red, blue dots
- Many heteroatoms
 - 40 % with N
 - 13 % Sulfonates (RSO_3H)
 - alcohols, ketones, esters, carboxylates
 - phosphonates

www.ufz.de

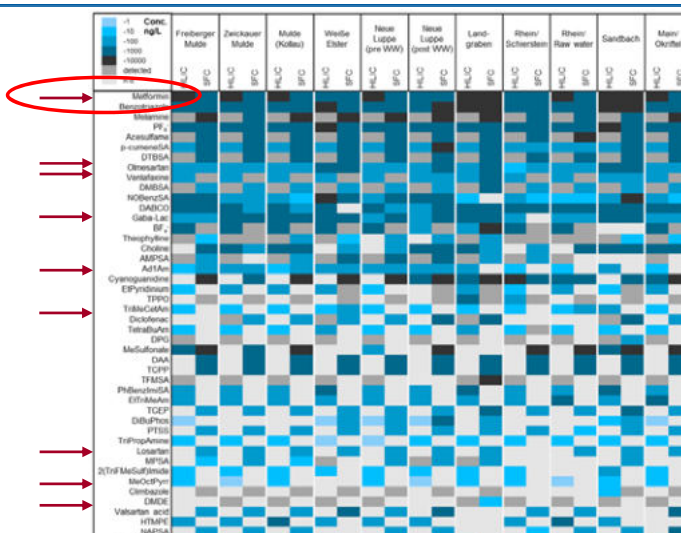
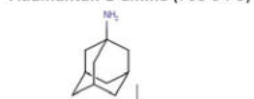
21

Befunde von Pharmaka beim Suspect-Screening für PM-Stoffe in Oberflächenwasser



- Well-known substances
 - metformin, benzotriazole, olmesartan, gabapentin-lactam, melamine, acesulfame, venlafaxine, and triphenylphosphine oxide (all with an FOD of 11/11)
 - Diclofenac (FOD 8/11)
- Adamantan-1-amine (Adamantadine)
 - Parkinson
 - Influenza

Adamantan-1-amine (768-94-5)

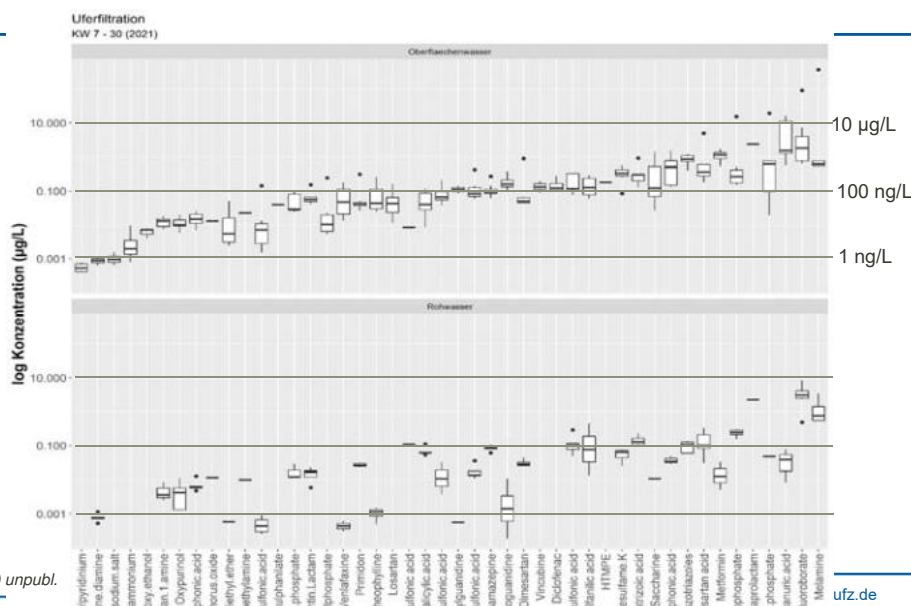


Neuwald et al. (2021) Water Res. 204, 17645

www.ufz.de

22

PM-Monitoring in der Uferfiltration

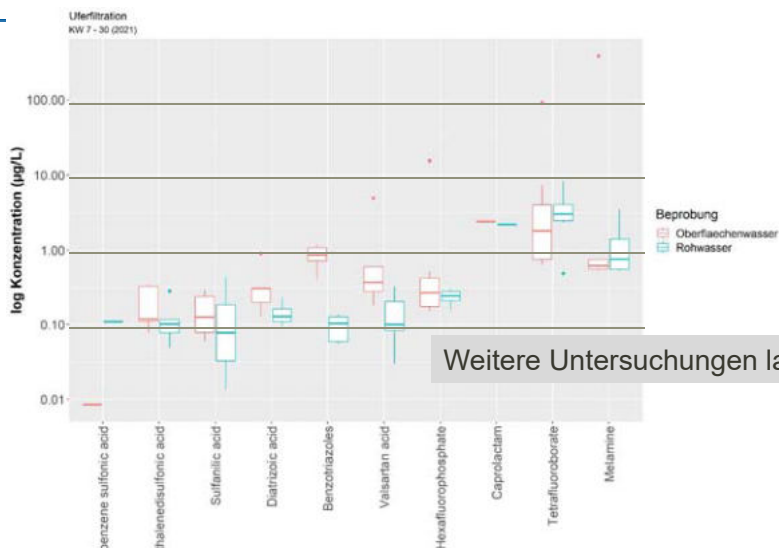


Muschket et al. (2022) unpubl.

ufz.de

24

PM-Monitoring in der Uferfiltration



Muschket et al. (2022) unpubl.

www.ufz.de

25

Zwischenfazit

- Suche nach PM-Stoffen hat zahlreiche bisher unbekannte Befunde geliefert.
- Anzahl untersuchter Proben und PM-Stoffe aber noch begrenzt.
- Konzentrationen in Rohwässern nur für einige Stoffe > 100 ng/L.
- → Verdünnung funktioniert großflächig (noch?)

Aber

- Lokale Kontaminationen mit PM-Einzelstoffen sehr schwer zu entdecken.
- (Saisonal) Steigende Konzentrationen durch abnehmende Verdünnung zu erwarten.

www.ufz.de

Regulatorische Aktivitäten auf Europäischer Ebene

- Activity of the German Environment Agency (UBA) to implement PMT assessment in REACH
- European Chemicals Strategy (Chemicals Strategy for Sustainability Towards a Toxic-Free Environment):
 - The Commission will ... introduce ... persistent, **mobile** and toxic ... substances as categories of substances of very high concern” (COM(2020) 667 final)



Brussels, 14.10.2020
COM(2020) 667 final

Aber:

Keine geeigneten Parameter für die M-Einstufung ionischer Stoffe vorhanden

IN THE COMMISSION TO THE EUROPEAN
PEOPLE AN ECONOMIC AND SOCIAL
THE COMMITTEE OF THE REGIONS
A Strategy for Sustainability
In a Toxic-Free Environment

Zusammenfassung

- Angesichts der Klimatrends sind zunehmende Probleme mit PM-Stoffen zu erwarten
 - Steigende Konzentrationen und steigende Häufigkeit von Befunden in Rohwasser
 - Bedeutung des Monitorings und vorsorgender Maßnahmen steigt
- Bisher keine generischen Analysemethoden für PM-Stoffe und kein Routinemonitoring
 - Augenmerk auf starker Abwassereinfluss und industrielle Einleitungen
- Transformationsprodukte erhöhen die Zahl von PM-Kandidaten um einen Faktor 3 – 4?
 - Stoffe zumeist unbekannt
- Suche nach PM-Stoffen hat zahlreiche bisher unbekannte Befunde geliefert.
 - Untersuchungsumfang noch begrenzt
 - Verdünnung funktioniert großflächig (noch?)
 - Lokale Kontaminationen mit PM-Einzelstoffen sehr schwer zu entdecken
- Chemikalienregulation ist aktiv
 - Wissenschaftliche Basis für Mobilitätsabschätzung fehlt

Danksagung

Partner

- Isabell Neuwald, Daniel Zahn, Thomas Knepper (HSF)
- Jochen Kuckelkorn, Aki Sebastian Ruhl (UBA)
- Luisa Rabe, Pia Schumann (TUB)
- Uli Dölchow (Suez)
- Grit Schnitzer, Heiko Schulze (KWL)

Kontakt

- Prof. Thorsten Reemtsma
 - Helmholtz Zentrum für Umweltforschung – UFZ
 - Department Analytik
 - E-Mail: analytik@ufz.de
 - <http://www.ufz.de/analytik>

- Finanzielle Förderung:



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

