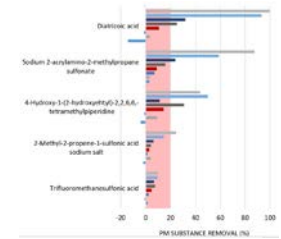
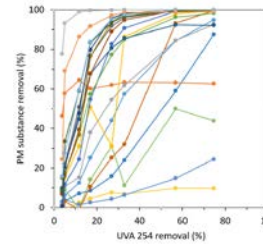
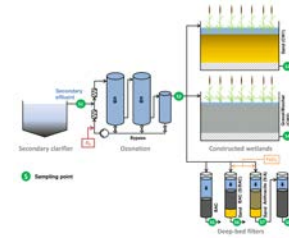
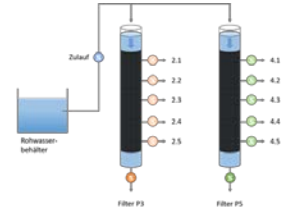


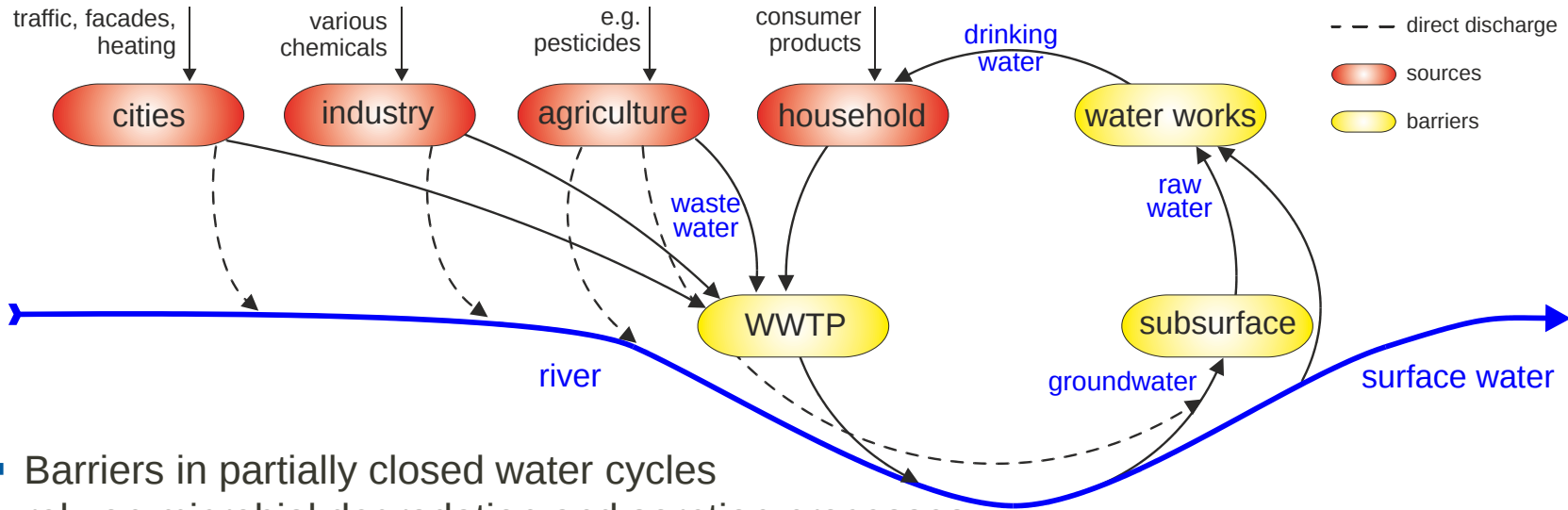
Persistent, mobil und ... ?

Eine vielfältige Herausforderung

T. Reemtsma, M. Muschket, D. Zahn, UFZ
T. Knepper, D. Zahn, Hochschule Fresenius
A.S. Ruhl, J. Kuckelkorn, UBA



Teilweise geschlossener Wasserkreislauf



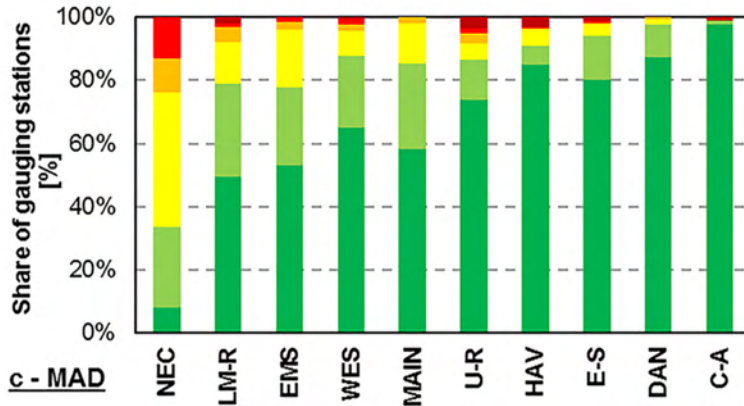
- Barriers in partially closed water cycles rely on microbial degradation and sorption processes
- For persistent (P) and very polar (mobile, M) organic compounds (PM substances) these barriers are not effective
 - water cycle may turn into a compound cycle
 - only dilution reduces concentration

Mittlere Verdünnung 90 – 99 %?

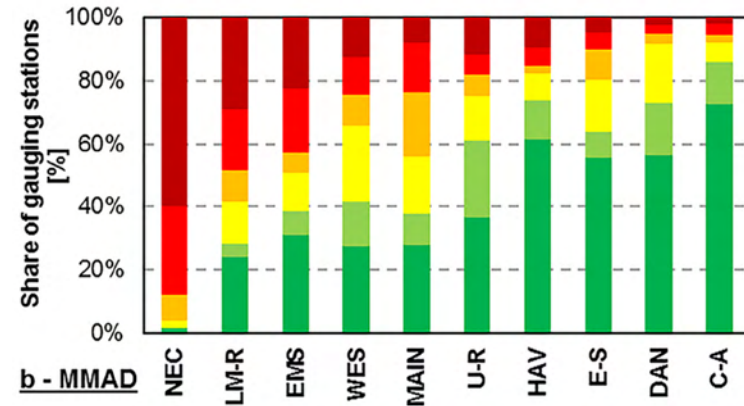
Verdünnung von Kläranlagen-Abläufen in Oberflächenwasser

- 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

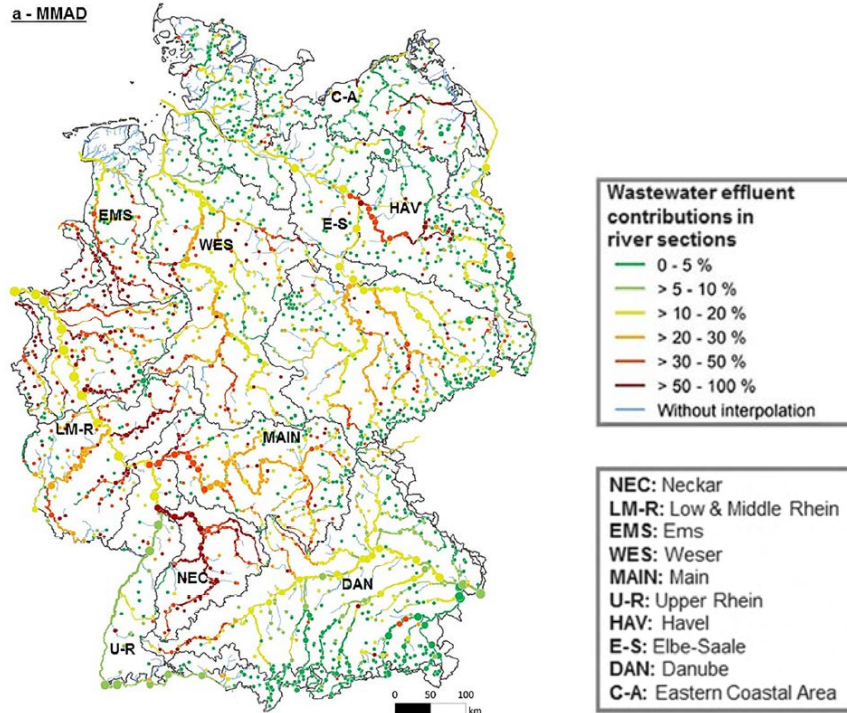
Wastewater effluent
contributions in
river sections

- 0 - 5 %
- > 5 - 10 %
- > 10 - 20 %
- > 20 - 30 %
- > 30 - 50 %
- > 50 - 100 %
- Without interpolation

5 %: 1 µg/L → 50 ng/L

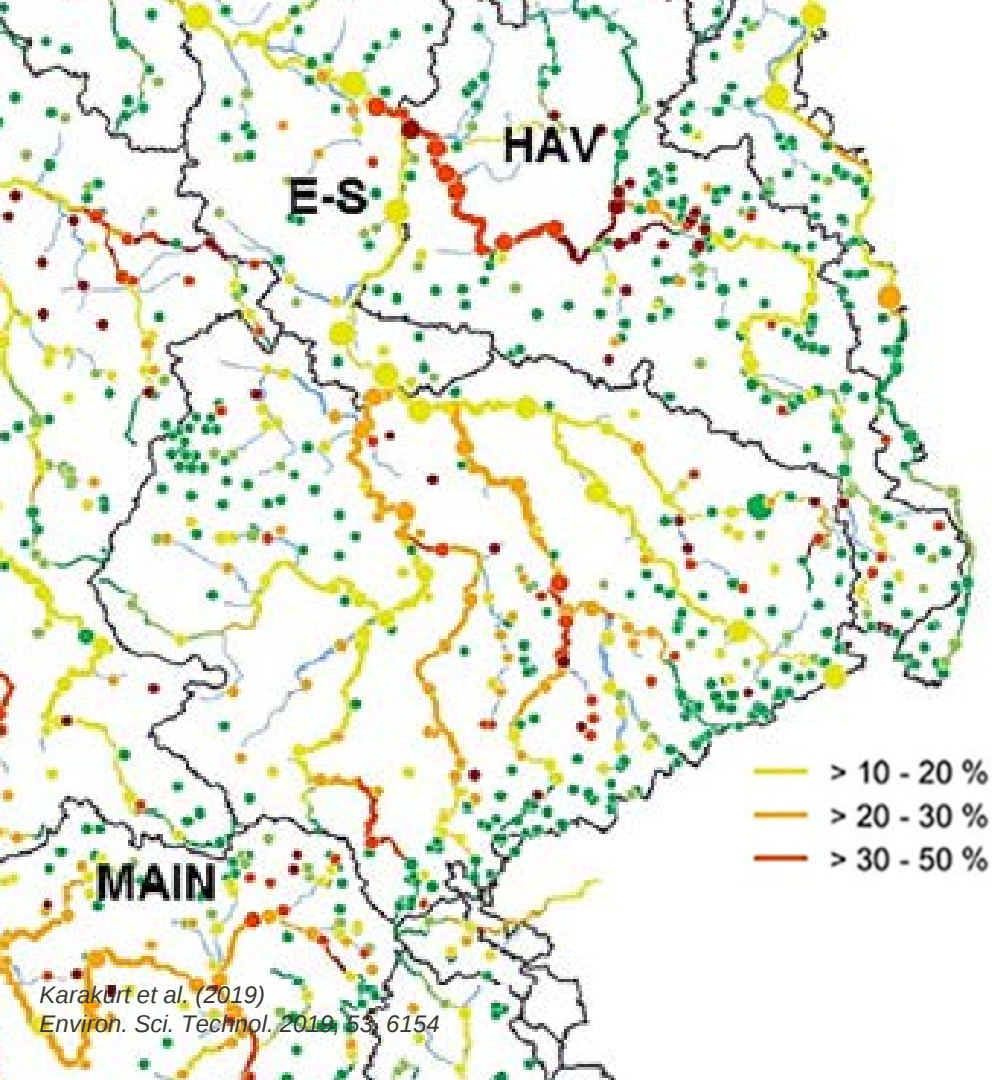
50 %: 1 µg/L → 500 ng/L

Verdünnung von Kläranlagen-Abläufen 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

en 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

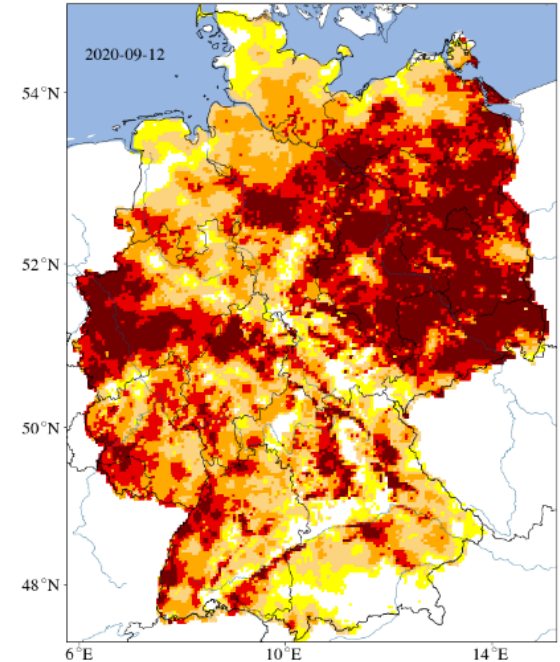
Gegenwart und Zukunft



LVZ, 05.02.20

- Abnehmende Abflüsse in Oberflächenwasser
- Fallende Grundwasserstände

1. Abnehmende Verdünnung von KA-Ablauf in Oberflächenwasser
 2. Notwendigkeit vermehrter Wasserwiederverwendung
- Ambitionen der EU
 - Circular Economy Action Plan of the European Union:
„The Commission will facilitate water reuse and water efficiency”
 - PM-Stoffe können dieses Ziel beeinträchtigen



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

PM(T)-Stoffe – Jüngste Regulatorische Aktivitäten in der EU

„Delegierte Verordnung“ der Europ. Kommission zu CLP

- Tritt voraussichtlich im 2. Quartal 2023 in Kraft
- Neue Gefahrenklassen
 - „persistente, mobile und toxische Eigenschaften“ (PMT)
 - „sehr persistente, sehr mobile Eigenschaften“ (vPvM)

COMMISSION DELEGATED REGULATION (EU) .../...

of 19.12.2022

amending Regulation (EC) No 1272/2008 as regards hazard classes and criteria for the classification, labelling and packaging of substances and mixtures

(Text with EEA relevance)

▪ Persistenz

- $t_{1/2}$ in marine water > 60 d,
- $t_{1/2}$ in fresh or estuarine water > 40 d,
- $t_{1/2}$ in marine sediment > 180 d,
- $t_{1/2}$ in fresh or estuarine water sediment > 120 d,
- $t_{1/2}$ in soil > 120 d.

▪ Mobilität

- $\log K_{oc} < 3$
- For an ionisable substance, the mobility criterion shall be considered fulfilled when the lowest $\log K_{oc}$ value for pH between 4 and 9 is < 3.

Zwischenfazit

- Angesichts der Klimatrends sind zunehmende Probleme mit PM-Stoffen zu erwarten
- Steigende Konzentrationen in Oberflächenwasser
- Steigende Häufigkeit von Befunden in Rohwässern

Vorhaben PROTECT

- Persistente mobile organische Chemikalien in der aquatischen Umwelt: Quellen, Vorkommen und technische Möglichkeiten zu ihrer Entfernung in der Trinkwasseraufbereitung (PROTECT)

GEFÖRDERT VOM



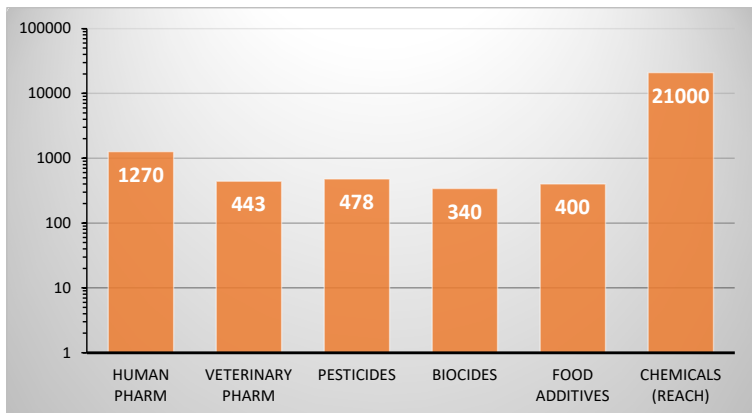
Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

-
- Persistent, mobil und ... ?

... schwierig zu analysieren!

PM-Verbindungen – Wonach suchen?

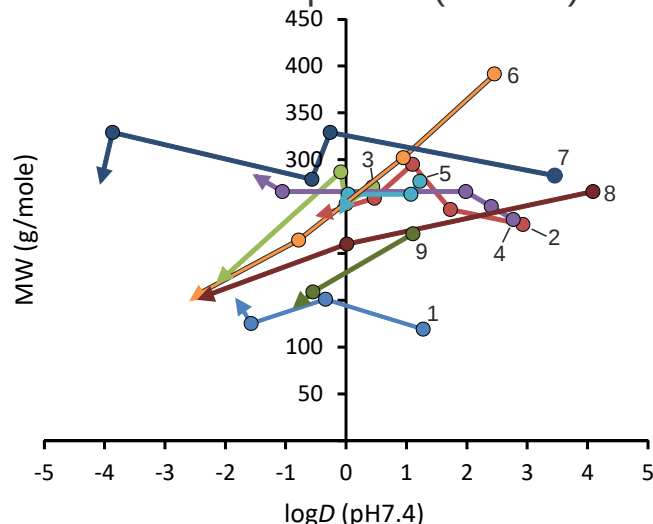
- ca 25.000 Chemikalien zu betrachten?



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)



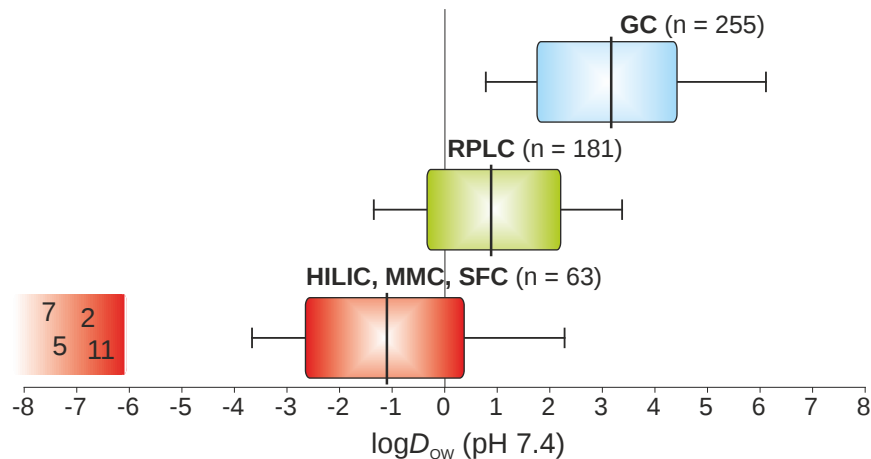
1: benzotriazole ozonation, 2: diclofenac phototransformation,

Für die meisten Stoffe sind Transformationsprodukte unbekannt

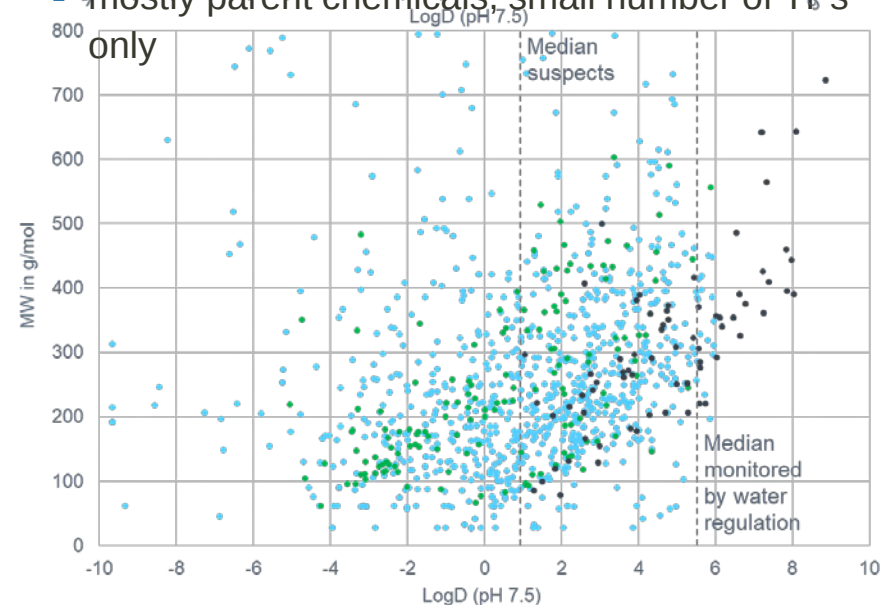
Wie suchen?



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



- Suspect Screening for > 1300 PM candidates by HILIC-HRMS and SFC-HRMS
 - mostly parent chemicals, small number of TPs



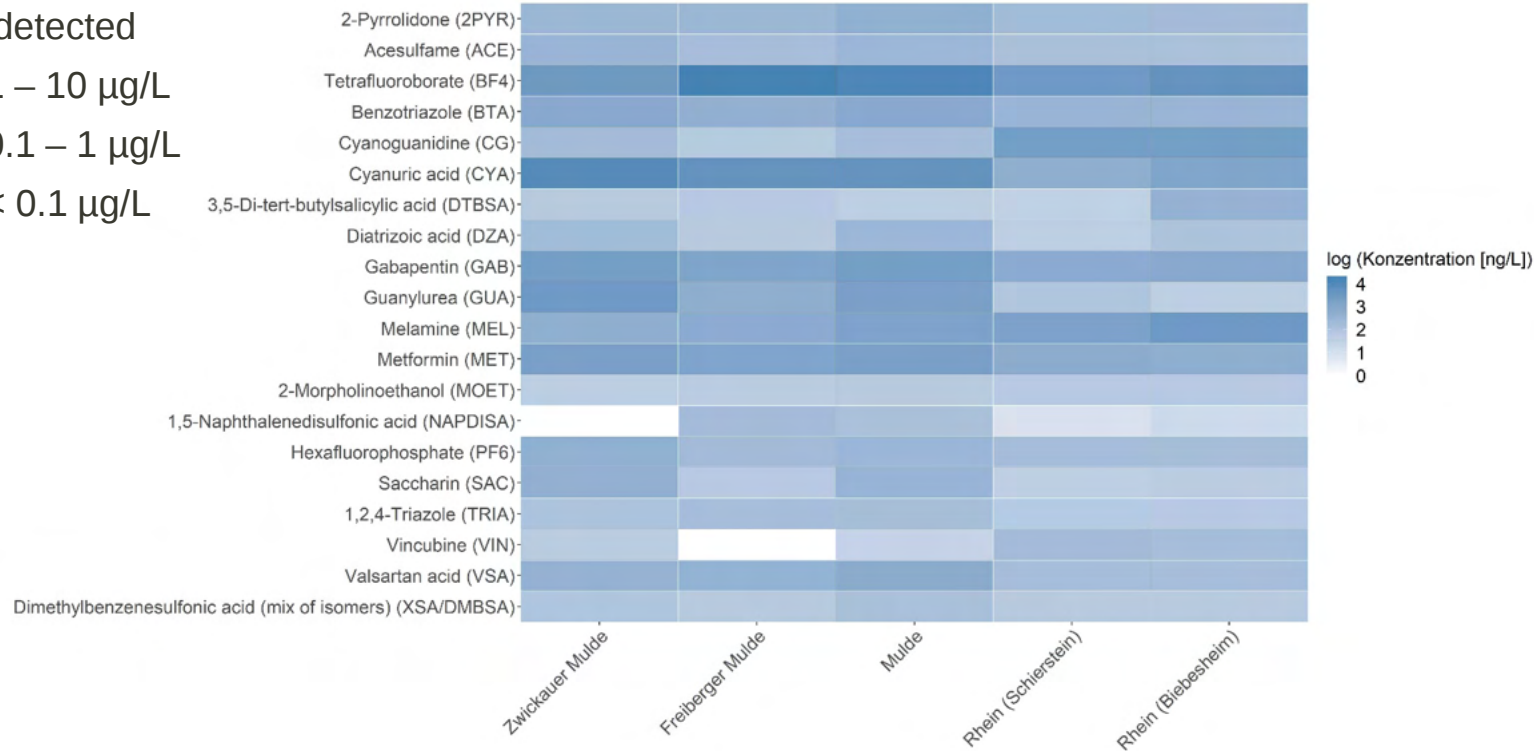
- Auswahl von 130 Zielanalyten aus Suspect-Screening
 - mit verfügbaren Referenzsubstanzen
 - Komplementäre quantitative, validierter HILIC-MS und SFC-MS Methoden
 - Untersuchung zu
 - Auftreten in Oberflächenwasser
 - Entfernung auf dem Weg zum Rohwasser für die Trinkwasserversorgung
 - TW-Aufbereitung
 - 4. Reinigungsstufen auf Kläranlagen zur Vermeidung von Emissionen
 - Gesundheitl. Bewertung von Befunden
-

-
- Persistent, mobil und ... ?

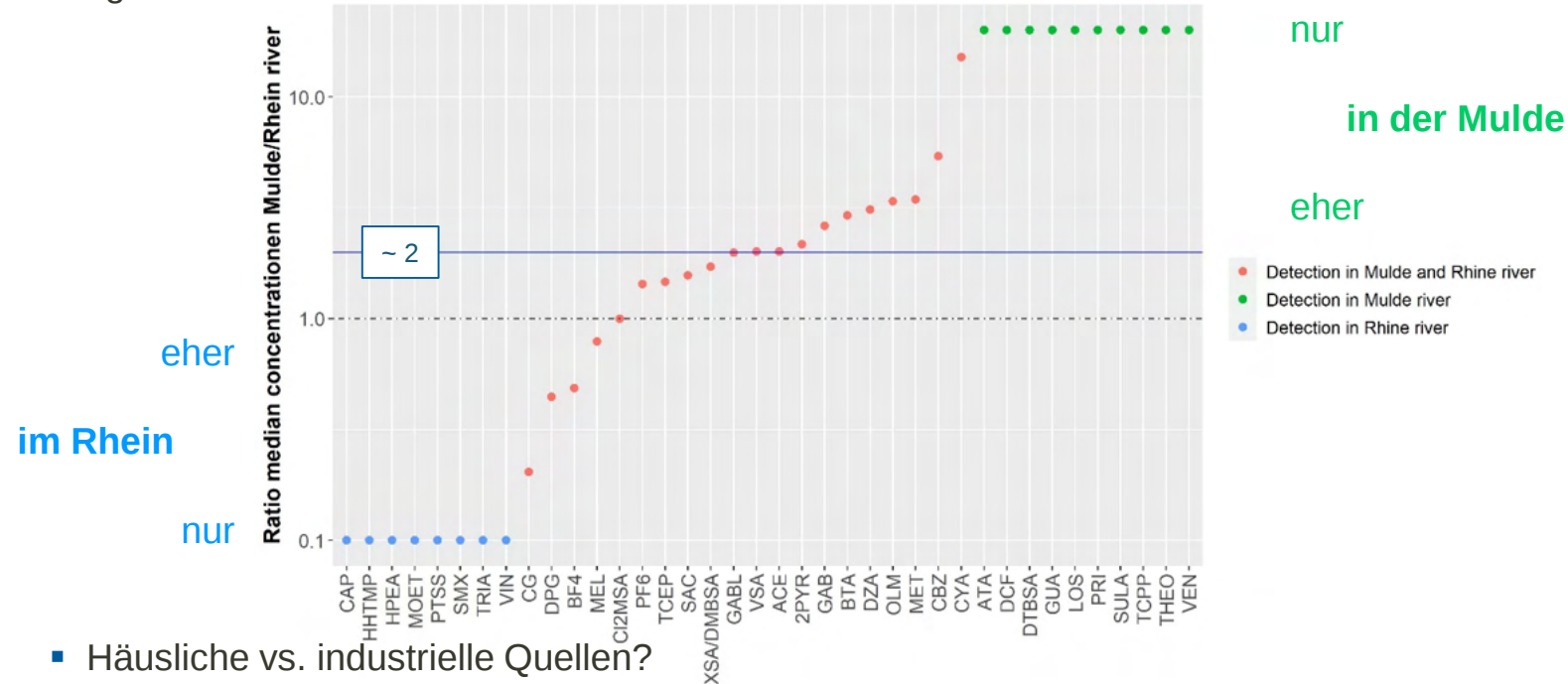
... immer und überall da?

Monitoring for ~ 130 PM Chemicals in Surface Waters

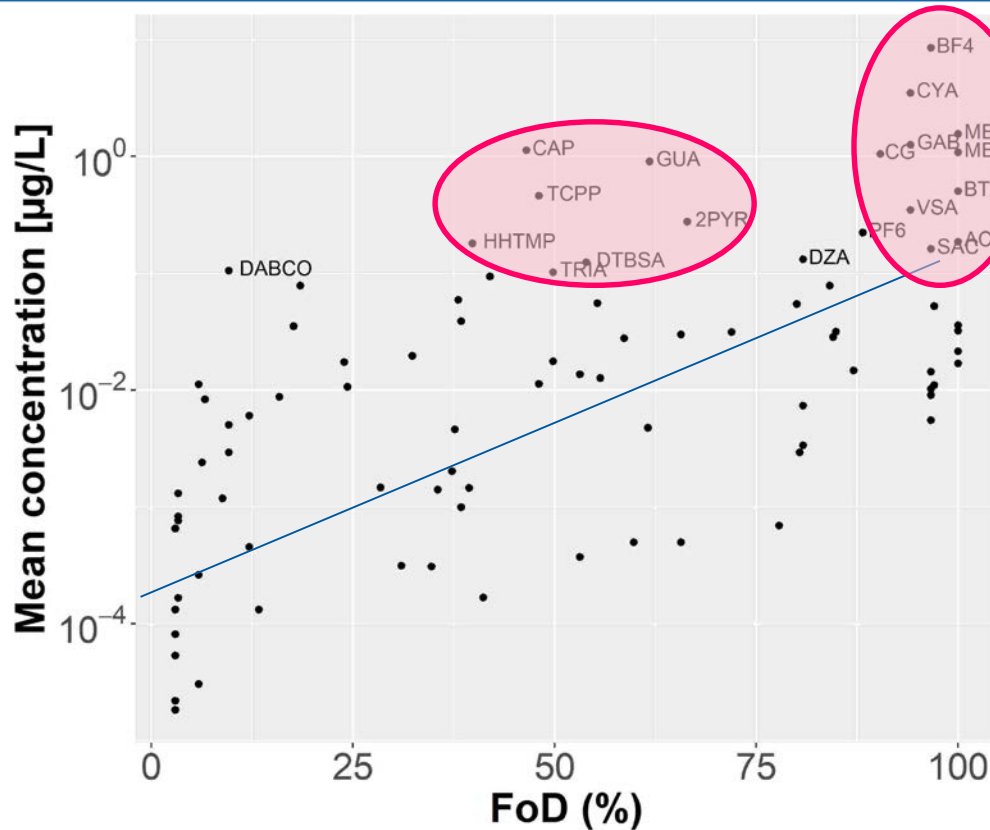
- 94 compounds detected
- 9 x median 1 – 10 µg/L
- 19 x median 0.1 – 1 µg/L
- 66 x median < 0.1 µg/L



- Vergleich von Rhein und Mulde



- Häusliche vs. industrielle Quellen?
- Belastung ist nicht überall gleichartig



- Einige Stoffe sehr häufig und in „hohen“ Konzentrationen
 - BF4, CYA, GAB, ACE, CG, BTSA, ACE, MET
- Anderen seltener aber dennoch in hohen Konzentrationen
 - CAP, GUA, TCPP, 2-PYR, HHTMP, DTBSA, TRIA, DABCO

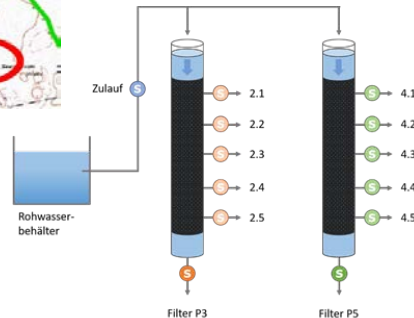
-
- Persistent, mobil und ... ?

... nicht zu entfernen?

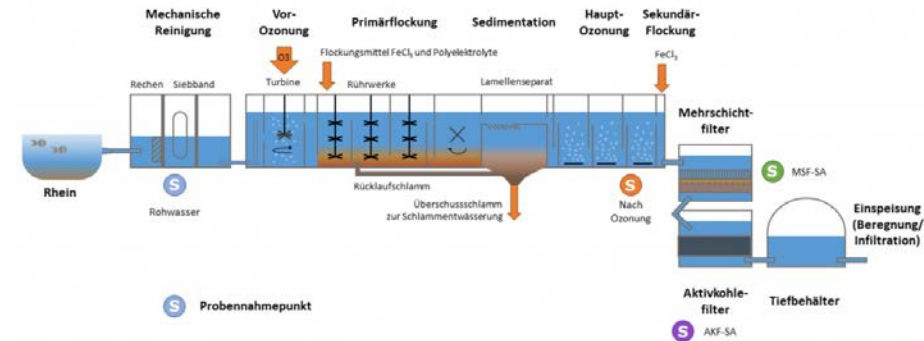
Nutzung von Oberflächenwasser zur Trinkwassergewinnung

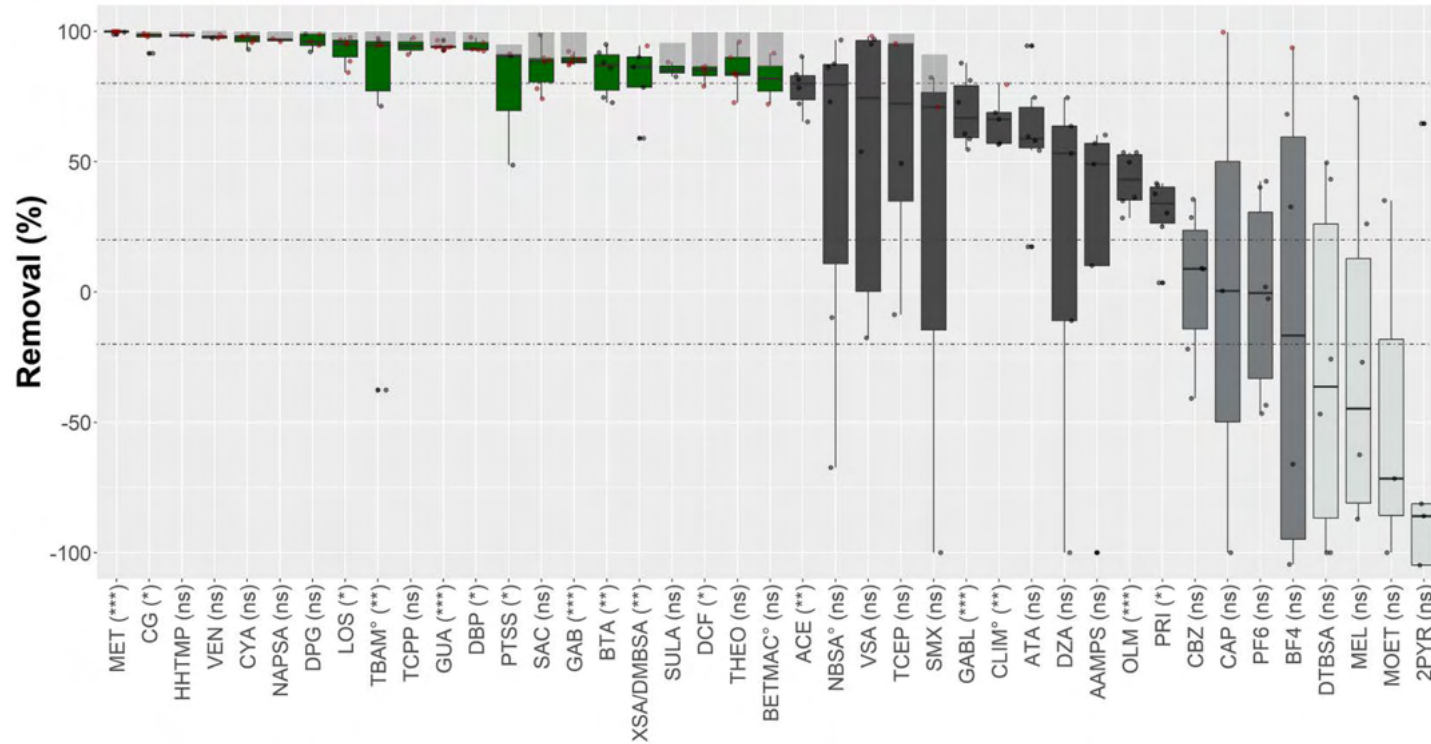


- Naturnahe Aufbereitung durch Uferfiltration
 - Versuchsweise Nachbehandlung
 - Aktivkohle (Pilotanlage)
 - Ozonung (Labor)

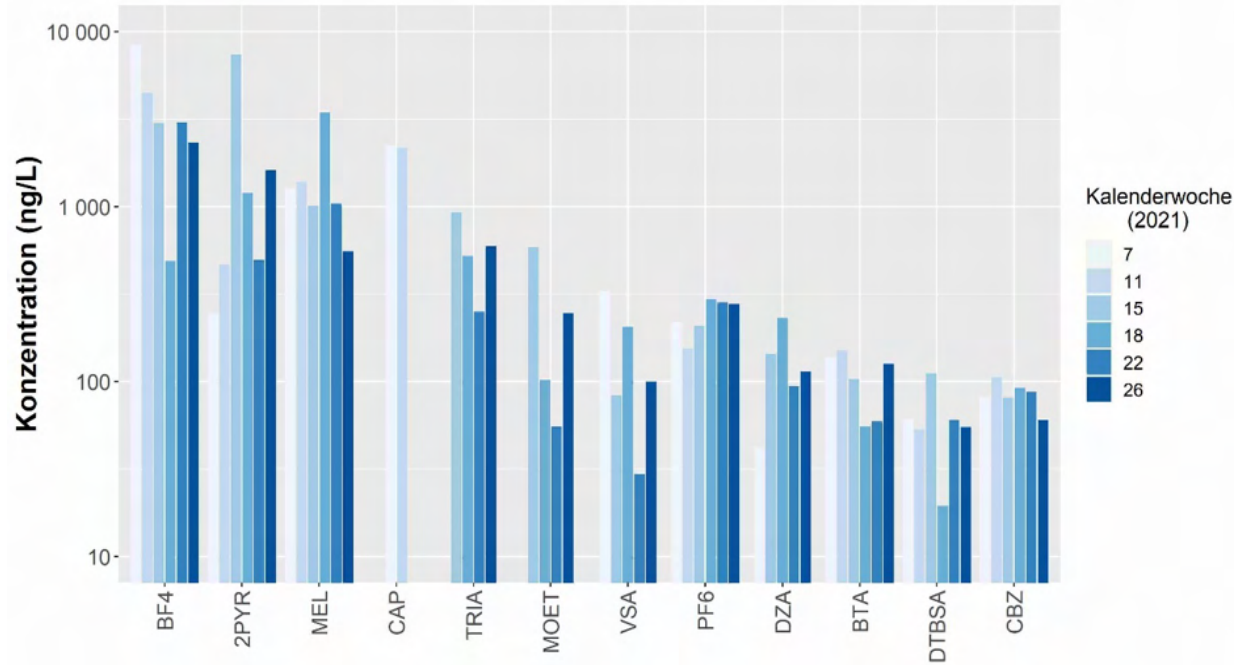


- Direkte Entnahme von Flusswasser mit vielstufiger Aufbereitung

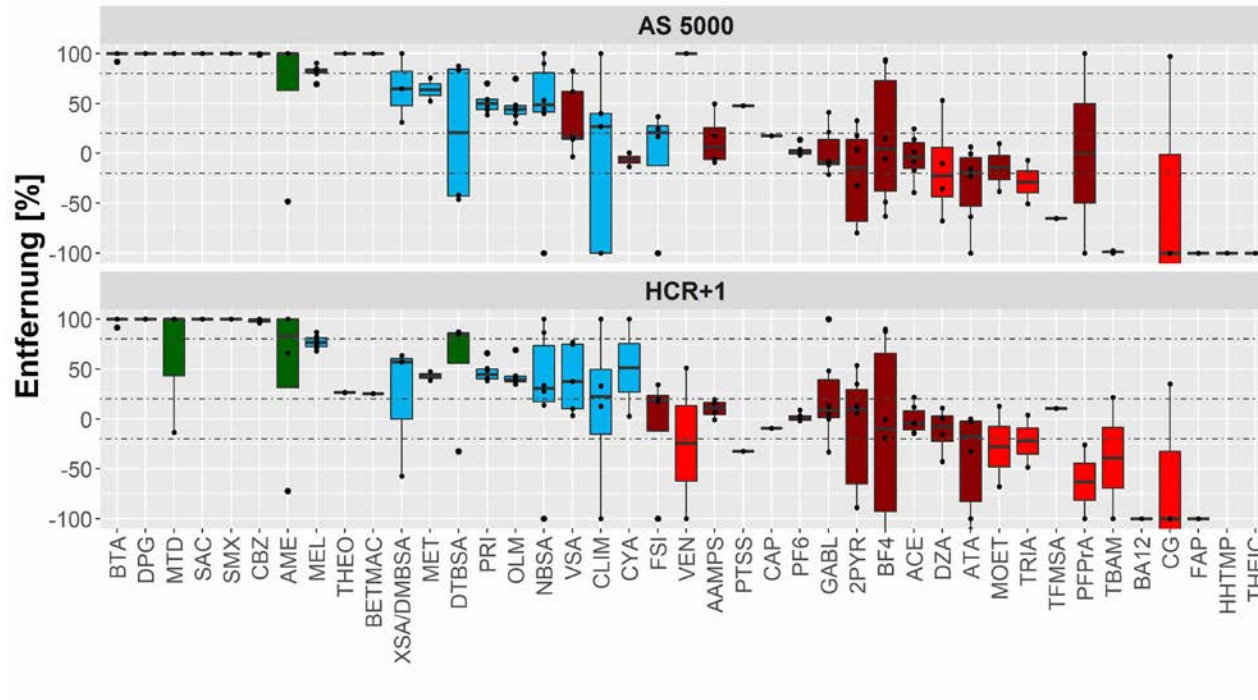




Konzentrationen in Rohwasser nach Uferfiltration



- Betriebszeit 12 – 18 Monate, Durchsatz ca. 34.000 – 47.000 BV



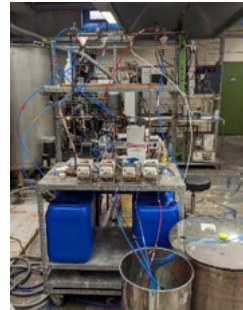
Entfernung von PM-Stoffe durch Weitergehende Aufbereitung



Substance	Activated carbon	Ozone	Reversed osmosis
MAPMA			
BETMAC			
DZA			
MPSA			
HHTMP			
TFMSA			
CG			
BTA			
MEL			
BDMA			
ATA			
DPG			
PRI			
DIOTOG			
VSA			
ACE			
PTSS			
SAC			
DMBSA+XSA			
AAMPS			
CBZ			
SMX			
DCF			

- Aktivkohle und Ozon entfernen manche PM-Stoffe
- Umkehrosmose entfernt sie alle effektiv

Activated Carbon Filtration



Ozonation



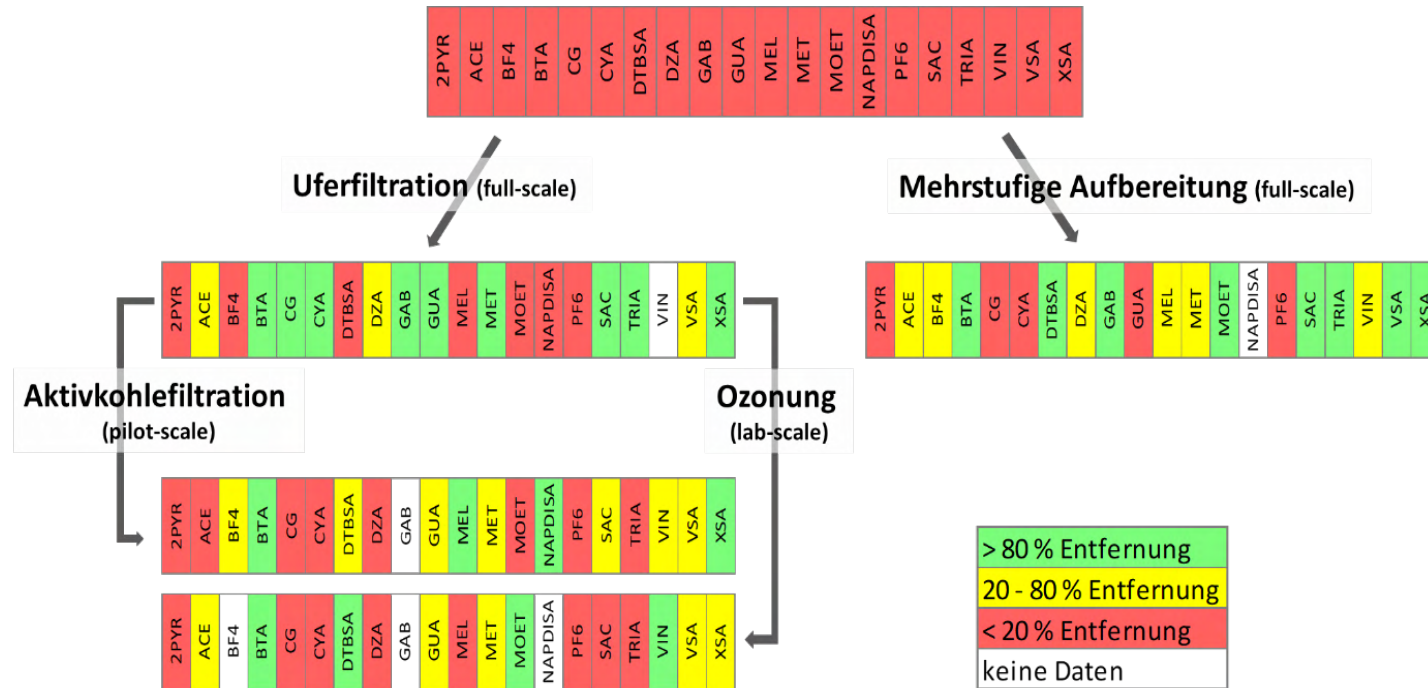
Reversed Osmosis



	0 – 20 %	none/very poor
	20 – 80 %	poor/medium
	80 – 100 %	good/very good

Rabe, Schumann, Ruhl (2021) UBA unpubl.

PM-Stoffe bei Nutzung von Oberflächenwasser



-
- Persistent, mobil und ... ?

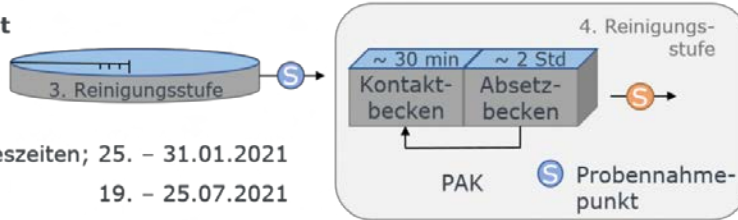
... vermeidbar?

4. Reinigungsstufen auf Kläranlagen



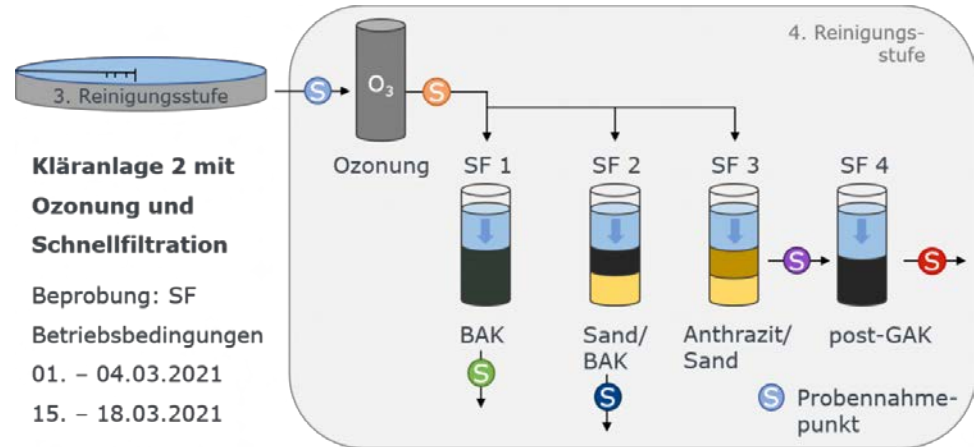
Kläranlage 1 mit Aktivkohlefiltration

Beprobung: Jahreszeiten; 25. – 31.01.2021
19. – 25.07.2021



Kläranlage 2 mit Ozonung und Schnellfiltration

Beprobung: SF
Betriebsbedingungen
01. – 04.03.2021
15. – 18.03.2021



-
- Persistent, mobil und ... ?

... toxisch?

■ Nicht offizielle Bewertung von PM-Befunden durch UBA

Wasser			Chemikalien-Regulation
Konz. (µg/L)	Überschreitung nach Uferfiltration oder vielstufiger Aufbereitung	(Hypothetische) Höchstwerte für Trinkwasser	
10	keine	2PYR*, MEL, CG*, CYA*	vPvM
3	BF4	BTA	PMT
1	MEL, CG	DZA, MET	
0,3	2PYR, CYA, PF6	NAPDISA*, VSA	
0,1	BTA, DZA, GUA, MET, NAPDISA***, VSA	BF4**, GUA**, PF6**	

Fett: regulatorischer Höchstwert für Trinkwasser abgeleitet

*) keine offiziellen Werte, sondern aufgrund der verfügbaren Tox-Daten von UBA abgeleitete, hypothetische Höchstwerte.

**) Vorsorge-GOW aufgrund fehlender toxikologischer Daten.

***) Median-Konzentration in Uferfiltrat: 0.096 µg/L

-
- Persistent, mobil und ... ?

... was nun?

- Angesichts der Klimawandels sind steigende Konzentrationen organischer Spurenstoffe in Oberflächenwasser zu erwarten
- Zugleich steigt der Bedarf an Wasserwiederverwendung
 - Incl. indirekte/unbeabsichtige Wiederverwendung
- Zunehmende Probleme mit PM-Stoffen bei der Wasser-Wiederverwendung zu erwarten
- Bisher keine generischen Analysenmethoden für PM-Stoffe und kein Routine-Monitoring
- Transformationsprodukte erhöhen die Zahl von PM-Kandidaten und sind meist unbekannt
- Suche nach PM-Stoffen hat zahlreiche bisher unbekannte Befunde geliefert.
 - Untersuchungsumfang noch begrenzt
- Bestehende Barrieren von Oberflächenwasser zu Rohwasser sind „löchrig“
- Naturnahe Aufbereitung nur begrenzt wirksam
- Bisherige Befunde zeigen ausreichende Entfernung/Verdünnung von PM-Stoffen im Wasserkreislauf
- Nicht (mehr) gesichert, wenn Toxizität von PM-Stoffen „zunimmt“ (PFAS)
- Lokale Kontaminationen mit PM-Einzelstoffen sehr schwer zu entdecken

Danksagung

Partner

- Isabell Neuwald, Daniel Zahn, Thomas Knepper
 - Hochschule Fresenius, Idstein
- Jochen Kuckelkorn, Aki Sebastian Ruhl
 - Umweltbundesamt, Bad Elster, Berlin
- Luisa Rabe, Pia Schumann
 - TU Berlin
- Weitere (assoziierte) Partner

- Finanzielle Förderung:



Kontakt

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

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!