

Gewässerufer als Filter für Mikroschadstoffe

Juliane Hollender & Sebastian Huntscha

Abteilung Umweltchemie

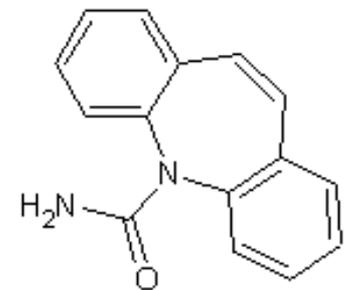
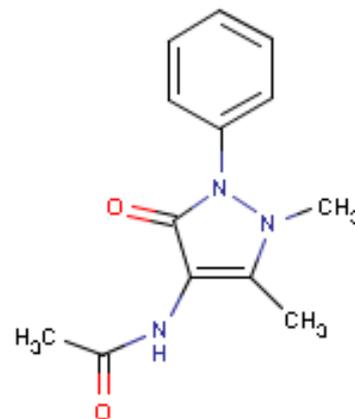
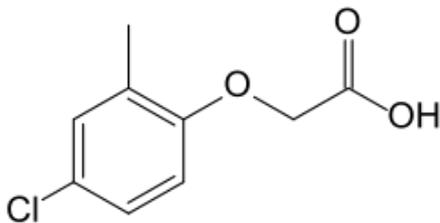


juliane.hollender@eawag.ch



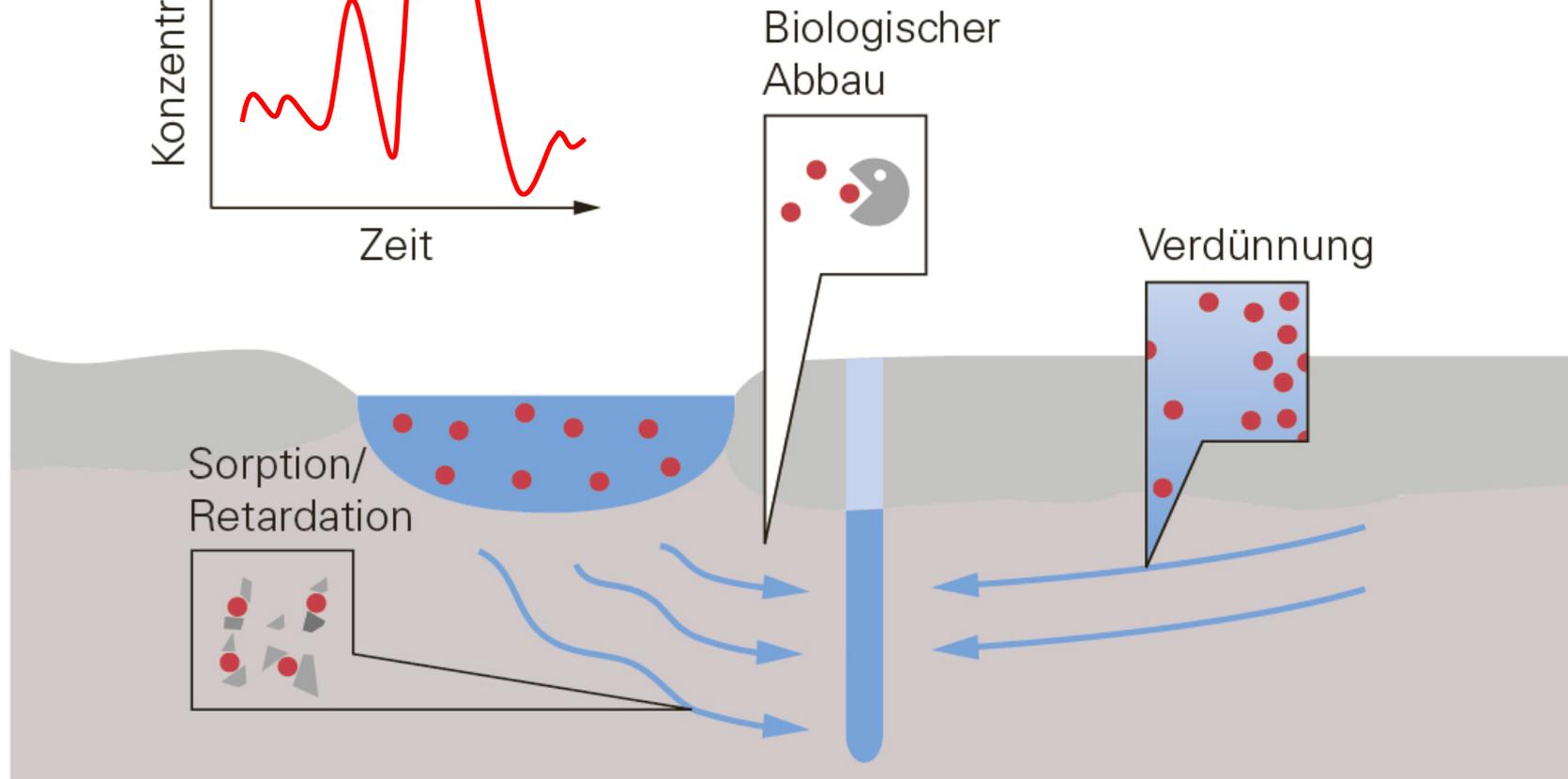
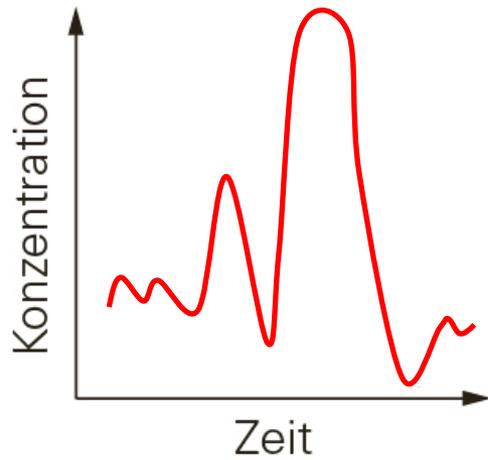
Inhalt

- Prozesse bei der Uferfiltration
 - Einfluss von Stoffeigenschaften
 - Einfluss des Umweltsystems
- Fallbeispiel Thur
 - Monitoring
 - Push-pull-Versuche
- Risikobeurteilung
- Zusammenfassung

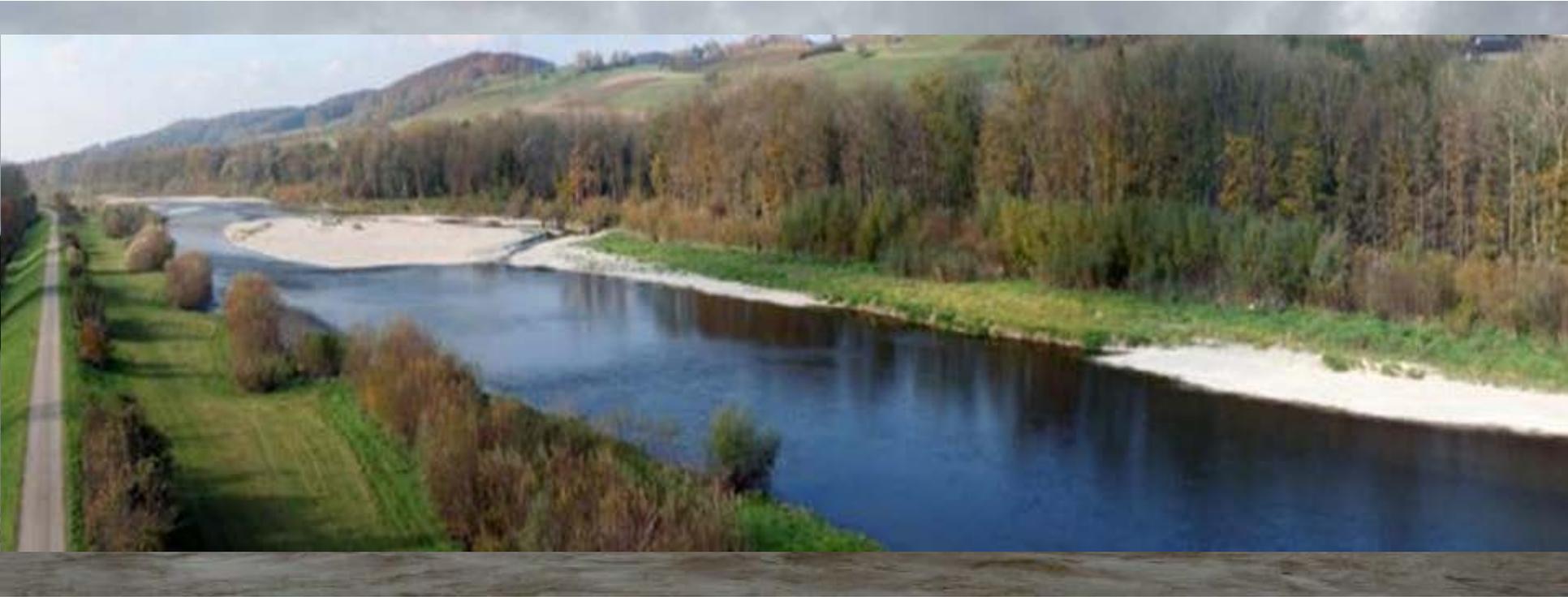


Mikroschadstoffe während der Uferfiltration

Konzentrationsdynamik



Dynamik an voralpinen Flüssen – Beispiel Thur

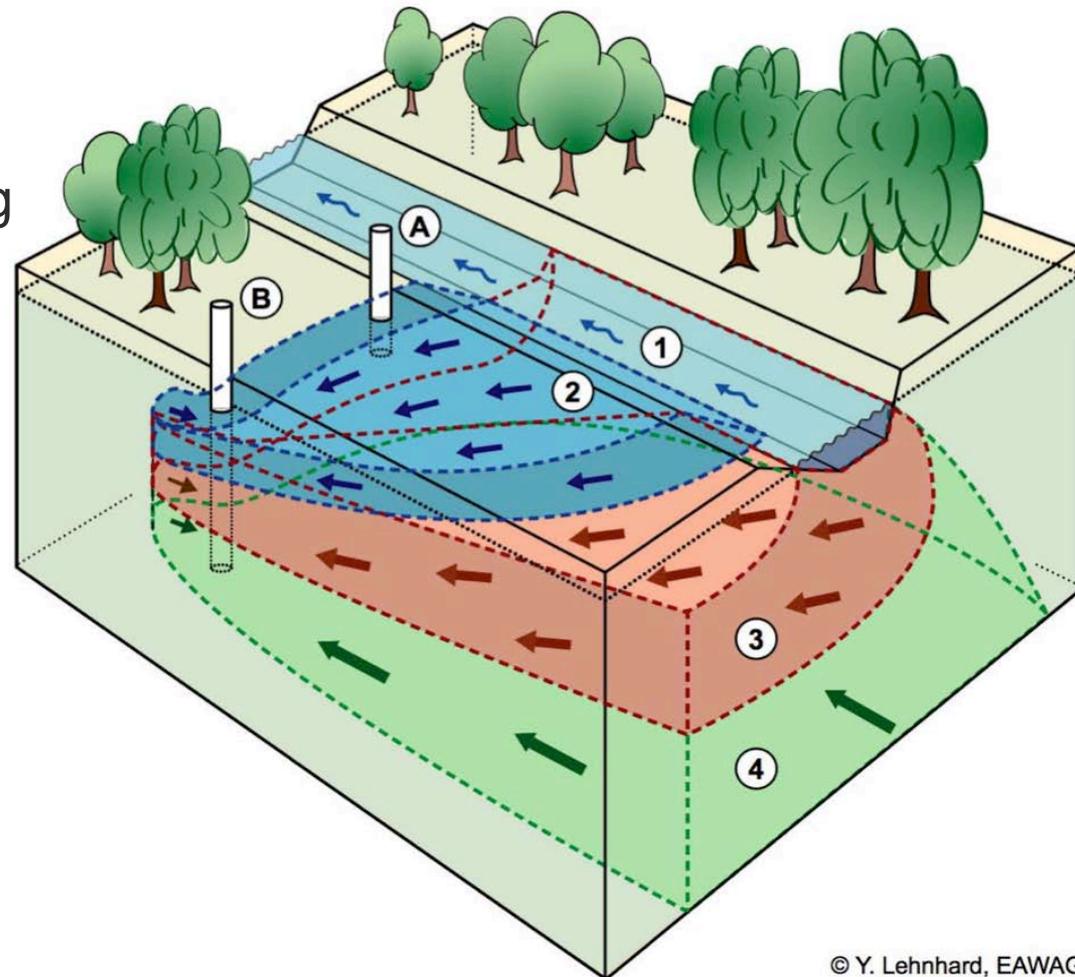


Komplexe Fließwege bei der Uferfiltration

Systemverständnis über Auswertung von

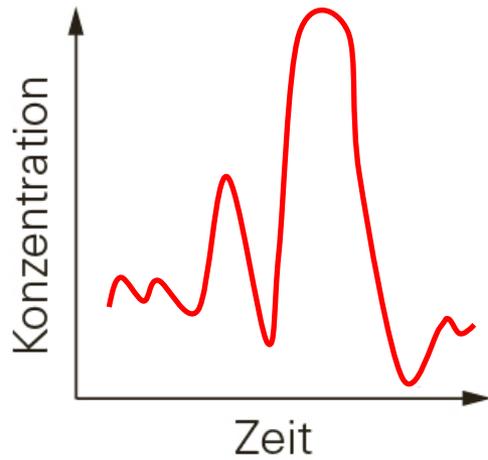
- Leitfähigkeit
- Temperatur
- Indikatorstoffen

kombiniert
mit hydrologischer Modellierung

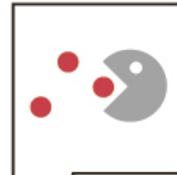


Mikroschadstoffe während der Uferfiltration

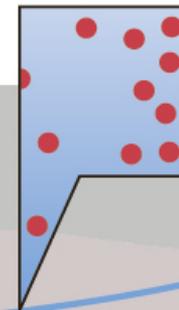
Konzentrationsdynamik



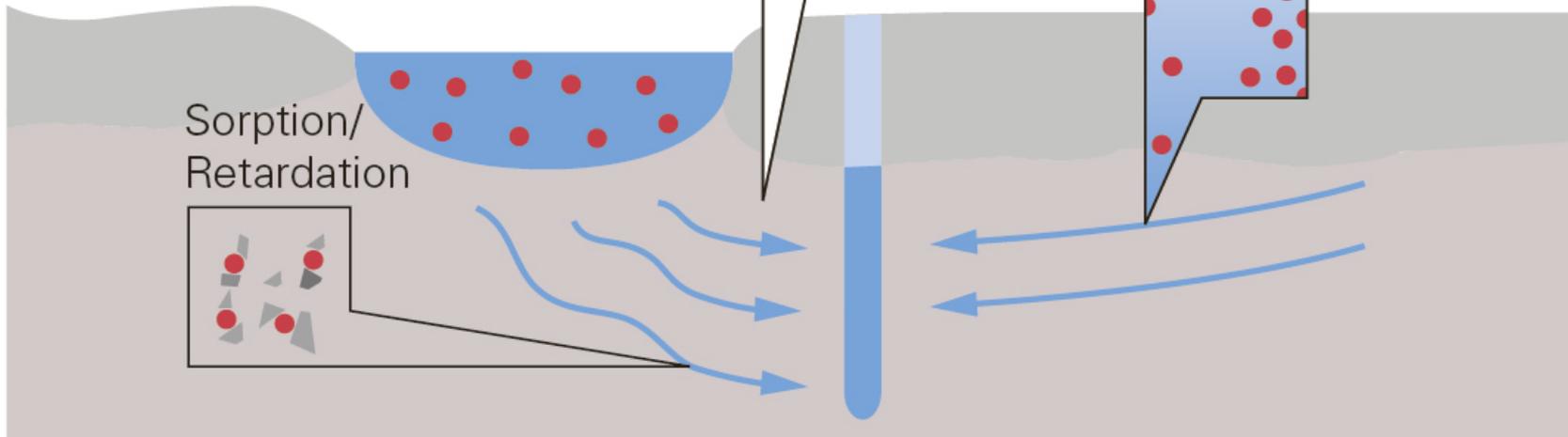
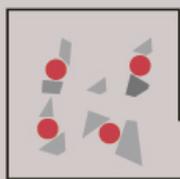
Biologischer
Abbau



Verdünnung



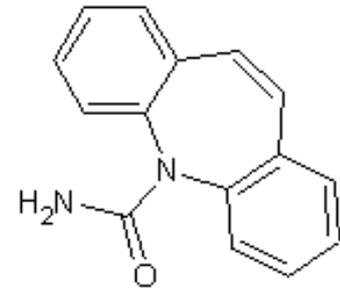
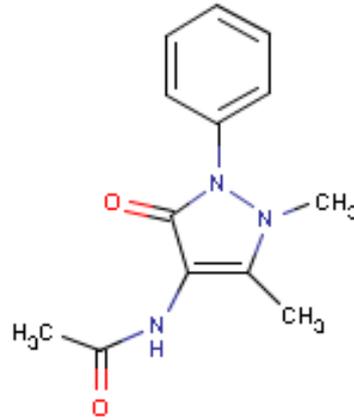
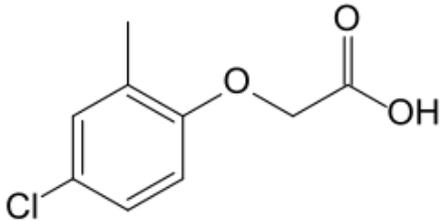
Sorption/
Retardation



Biologischer Abbau



- beeinflusst durch physikalisch-chemische Eigenschaften und Struktur, schwer vorhersagbar



Abbaubarkeit

Vorhersage von Bioabbau durch Mikroorganismen

UM-Pathway Prediction System (UM-PPS):
open-access, zurzeit weiterentwickelt von Kathrin Fenner

Datenbank
(<http://umbbd.ethz.ch>)

Vorhersagesystem
(<http://umbbd.ethz.ch/predict>)

Cocaine Graphical Pathway Map

[Compounds and Reactions] [Text Map] [BBD Main Menu]

Click on the boxed compound or enzyme names for further information.

The diagram shows the metabolic pathway of cocaine:

- Cocaine** (boxed) is converted to **Ecgonine methyl ester** (boxed) and **Benzoate** (boxed) by the enzyme **cocaine esterase** (boxed), with the release of H_2O .
- Ecgonine methyl ester** (boxed) is converted to **Ecgonine** (boxed) and **Methanol** (boxed) by the enzyme **ecgonine methyl esterase** (boxed), with the release of H_2O .
- Ecgonine** (boxed) is converted to **Pseudoecgonine** (boxed) by the enzyme **ecgonine epimerase** (boxed).

© 2013 Regents of the University of Minnesota
The UM-BBD is licensed to eawag for hosting.

UM-BBD: Pathway Prediction Results

[About] [Tips] [Not Predicted] [All Rules]

BBD Home > PPS Home > 1 [Zoom In][Zoom Out][Clear][PDF][?]

The predicted pathway:

The predicted pathway consists of 6 steps:

- 1**: Cocaine (boxed)
- 2**: Ecgonine methyl ester (boxed)
- 3**: Ecgonine (boxed)
- 4**: Pseudoecgonine (boxed)
- 5**: Ecgonine (boxed)
- 6**: Ecgonine (boxed)

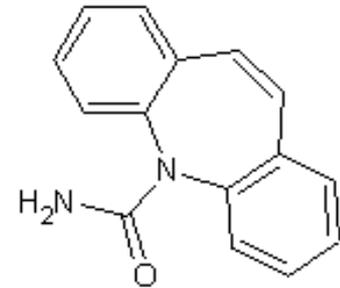
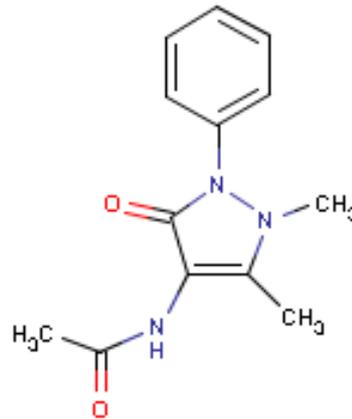
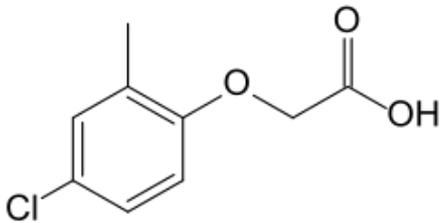
Enzymes and reaction conditions are indicated by arrows:

- Step 1 to 2: **bt0024**
- Step 2 to 3: **bt0055***
- Step 3 to 4: **bt0353***
- Step 4 to 5: **bt0442***
- Step 5 to 6: **bt0442***



Biologischer Abbau

- beeinflusst durch physikalisch-chemische Eigenschaften und Struktur, schwer vorhersagbar

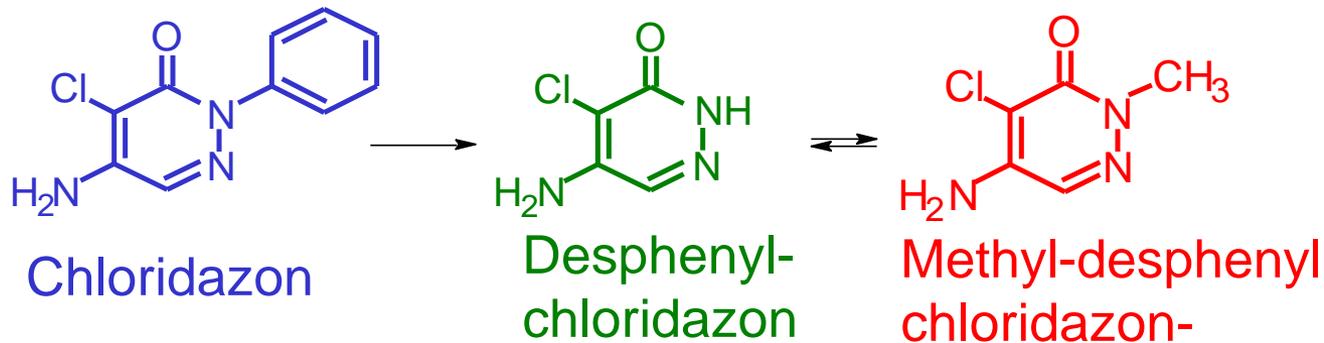


- beeinflusst durch Umweltbedingungen wie **Sauerstoffgehalt** (aerob besser als anaerob) und **Temperatur** (Sommer > Winter)
- Abbau findet meist in den ersten Zentimetern (hyporheische Zone) statt

Biologischer Abbau



- Abbauprodukte können gebildet werden und sind meist polarer

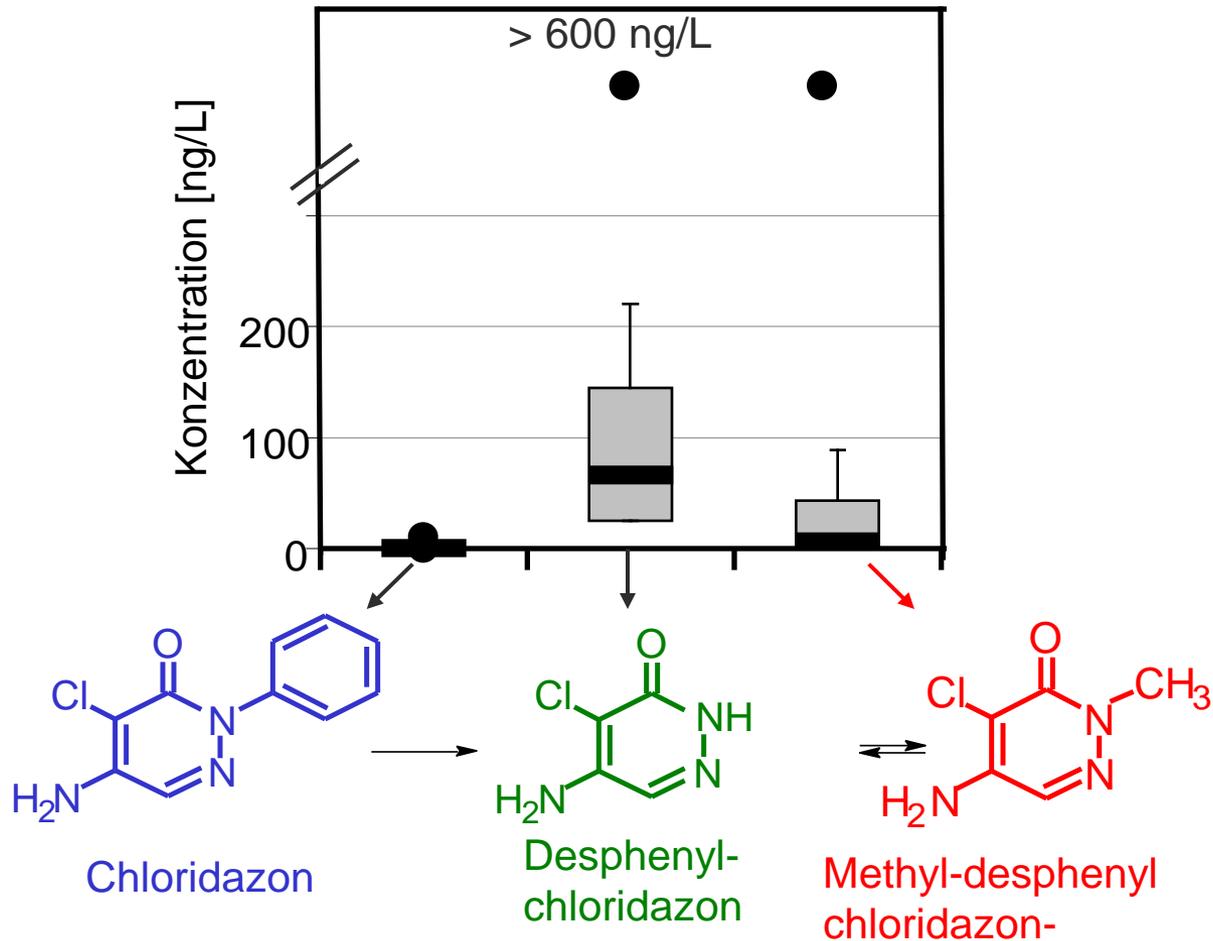


$t_{1/2\text{soil}}$ (d) 35
 K_{oc} (L/kg) 199

216
 50

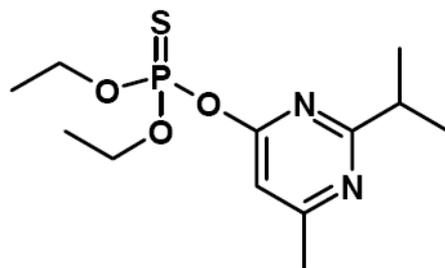
144
 92

Chloridazon TPs in Grundwasserproben aus dem NAQUA Spez Programm 2007/2008



Chemische Transformation

- **Oxidation/Reduktion** abhängig von Redoxbedingungen und Mineralien
wenig relevant in aeroben Systemen der Schweiz
- wird möglicherweise mit trockeneren Sommern bedingt durch die
Klimaveränderung relevanter (Samuel Diem)
- **Hydrolyse** am wichtigsten, gut vorhersagbar über pH und
Hydrolyseraten aus der Literatur oder Modell



Diazinon

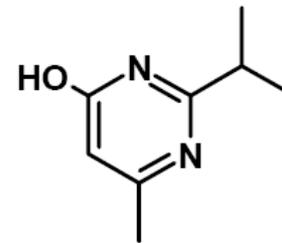
Halbwertszeit

pH 7: 138 Tage



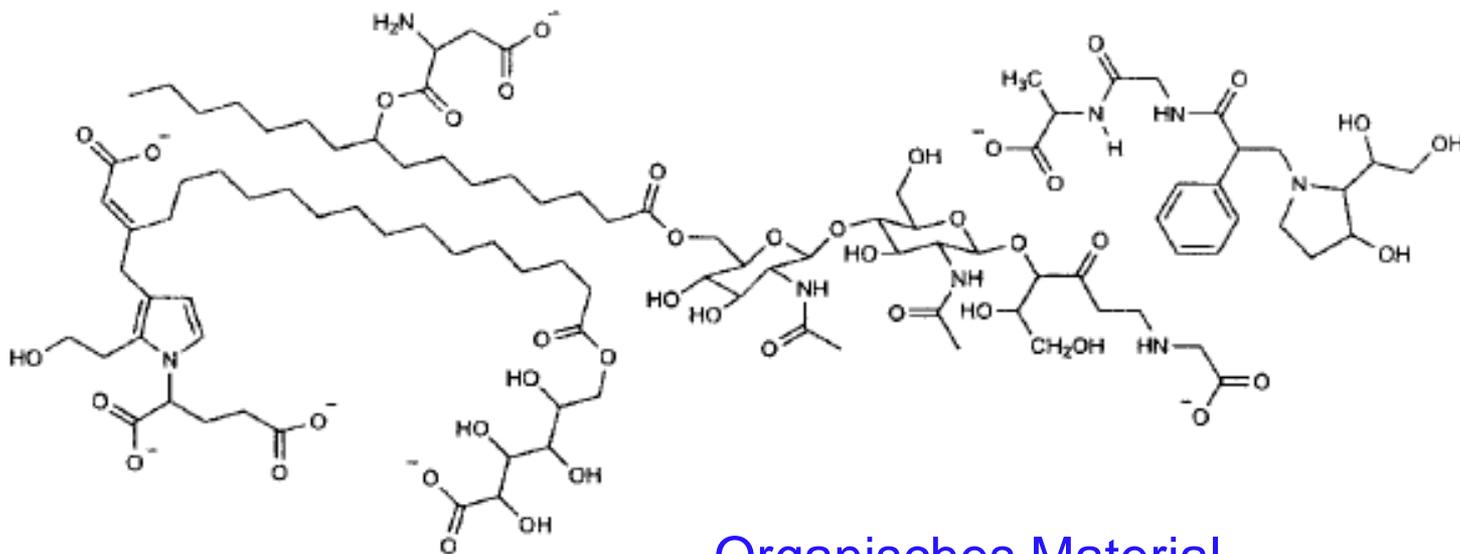
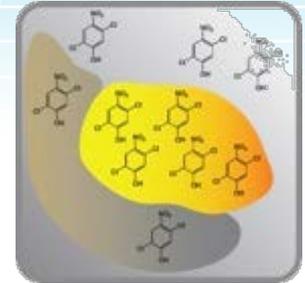
pH 5: 12 Tage

pH 9: 77 Tage

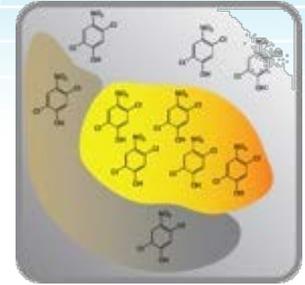


Sorption / Retardation

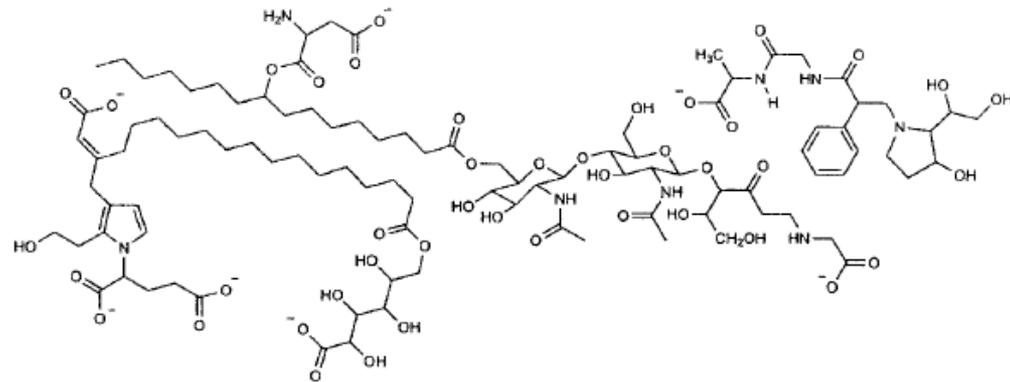
- beeinflusst durch Eigenschaften der Stoffe
 $K_{ow} > 1000$ gewisser Rückhalt,
 $K_{ow} > 100000$ **starker** Rückhalt
 Kationen stärkerer Rückhalt als Anionen



Sorption / Retardation



- beeinflusst durch Eigenschaften der Stoffe
 $K_{ow} > 1000$ gewisser Rückhalt,
 $K_{ow} > 100000$ **starker** Rückhalt
 Kationen stärkerer Rückhalt als Anionen
- abhängig vom organischen Kohlenstoffgehalt im Wasser und Aquifermaterial, eher gering in den Flüssen der Schweiz
- bereits guter Rückhalt von hydrophoben Stoffen in Kläranlage, an Bodenpartikeln und Sediment



Organisches Material

Fallbeispiel Thur - Einzugsgebiet (1700 km²)

Landnutzung:

61% Landwirtschaft

30% Wald

9% Städtisch

➔ Pflanzenschutzmittel

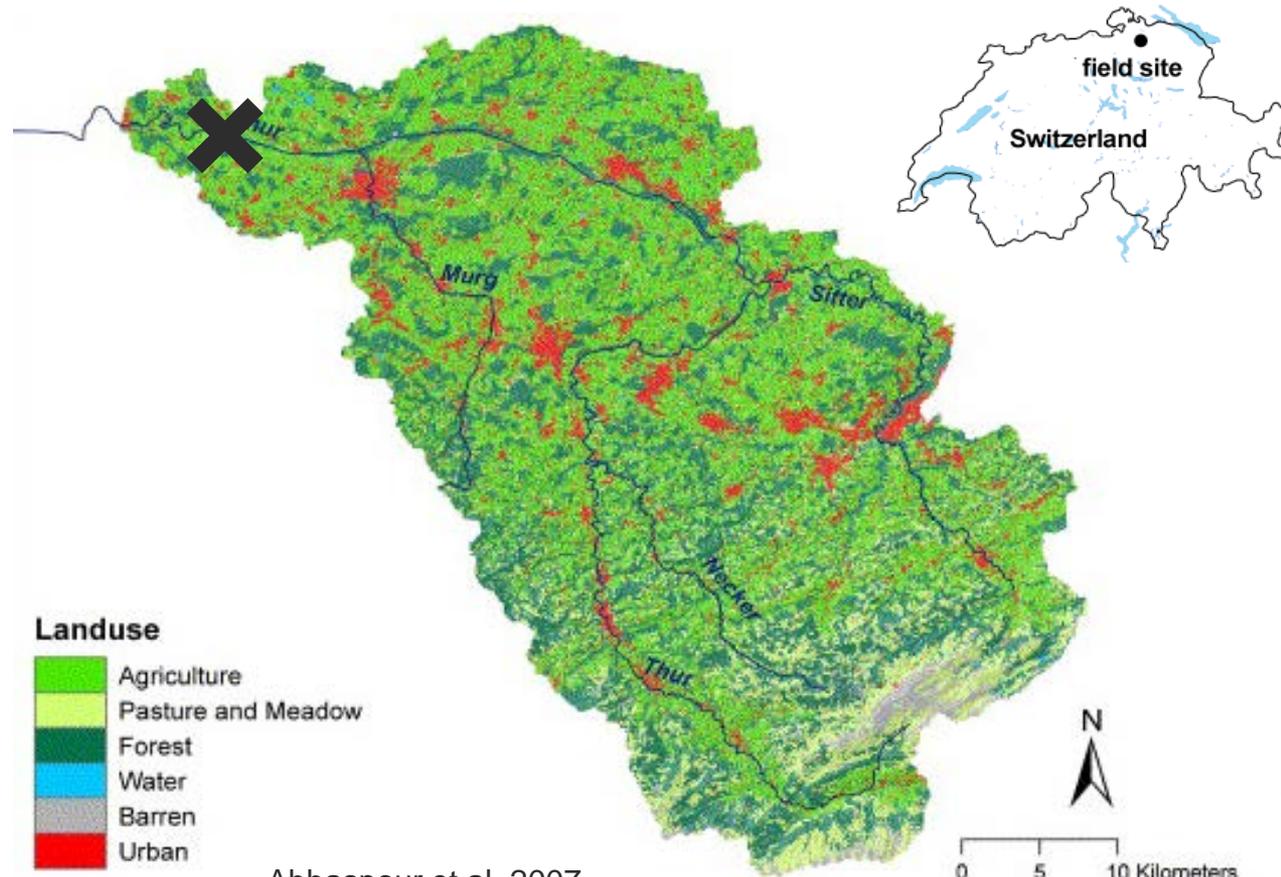
Urbaner Einfluss:

~ 45 Kläranlagen

Bis zu 25% Abwasser



Arzneimittel
Biozide

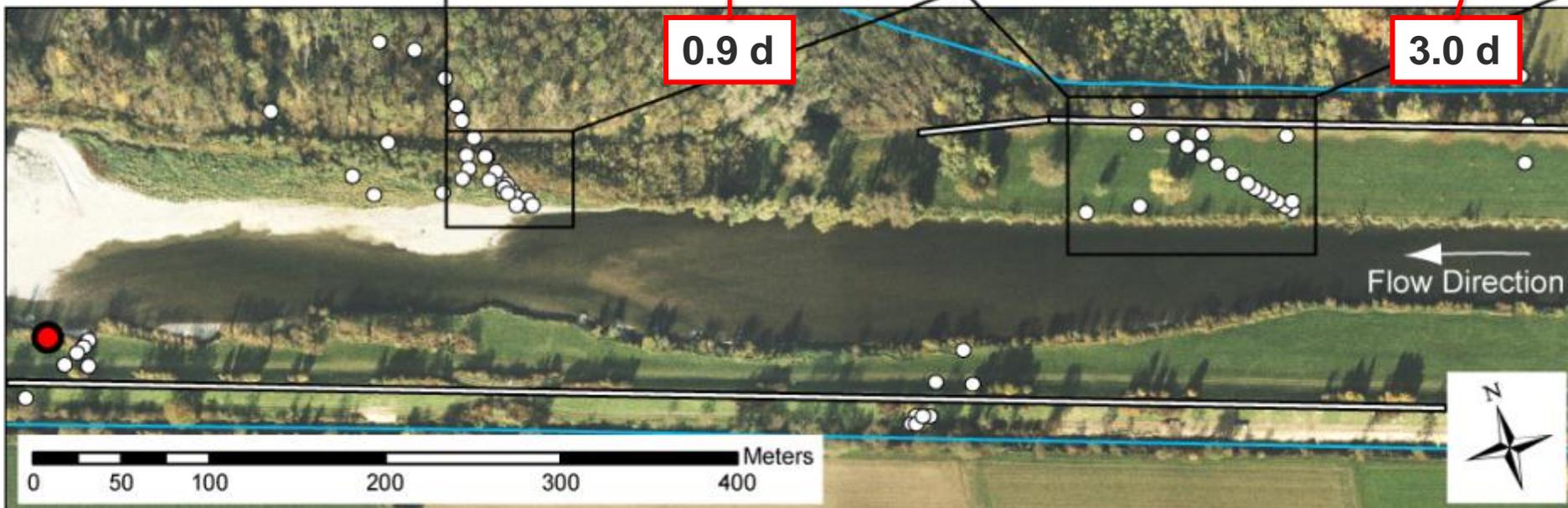
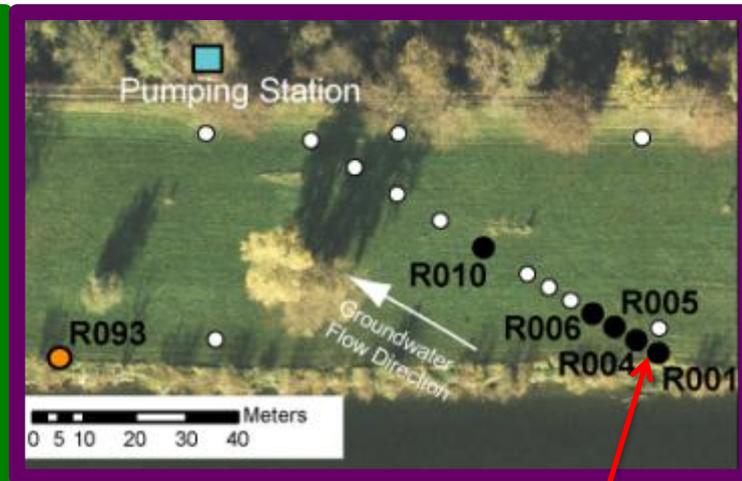
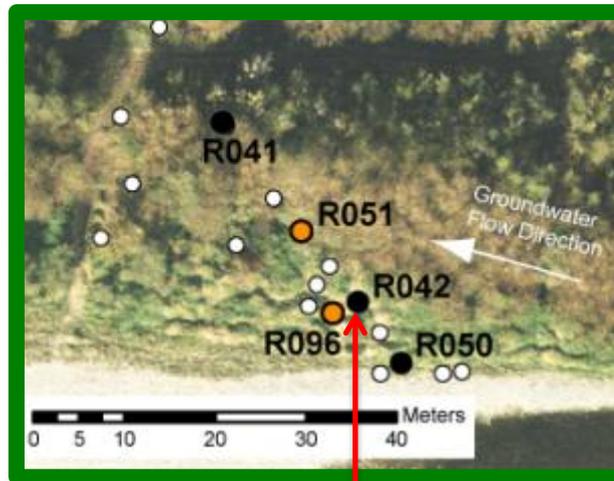


Untersuchungsgebiet Niederneunforn

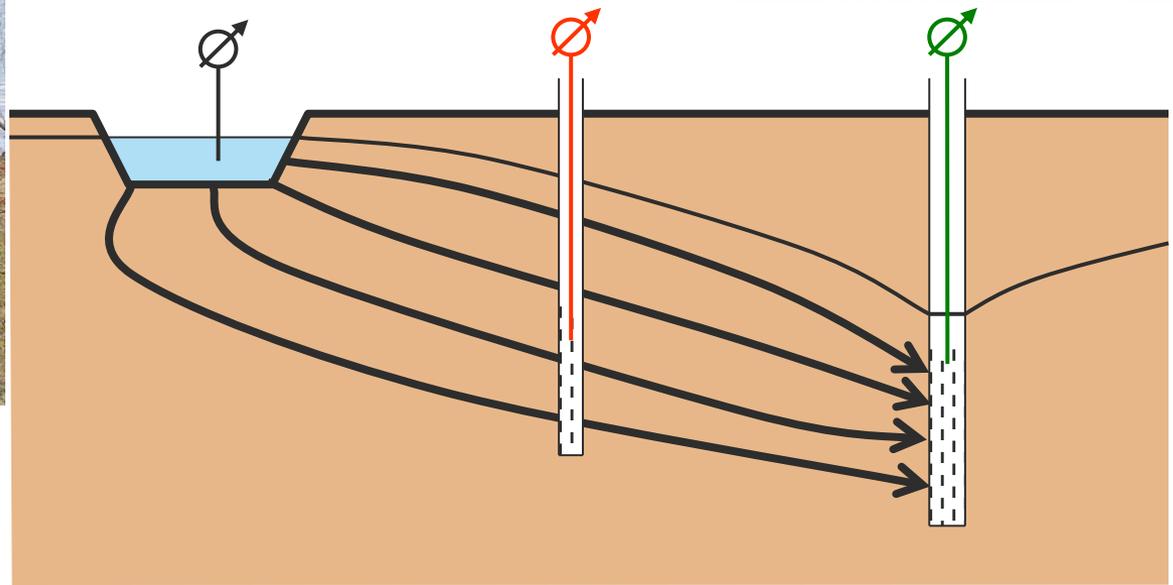
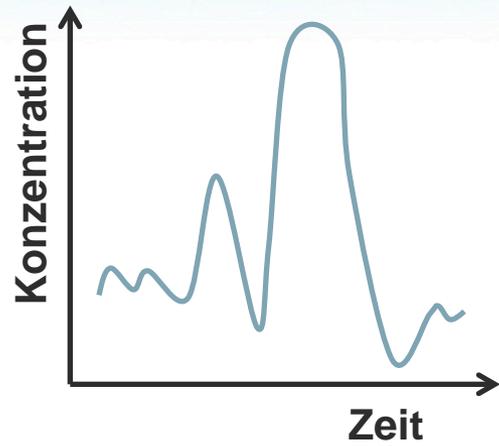
Revitalisierter Bereich

Kanalisierter Bereich

- Probenahme Fluss
- Grundwasserbrunnen
- - beprobt
- - Push-Pull-Test



Zeitlich und räumlich hochaufgelöste Probenahme



Generelles Analysenschema



Probe: Grund- oder Oberflächenwasser

- 1/0.5 Liter, Filtration, pH 6.8, 90 interne Standards



Anreicherung mit Festphasenextraktion

- mit mehreren Materialien (RP, Ionenaustauscher)



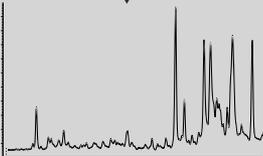
Chromatografie

- Reversed Phase Xbridge Säule 50 x 2mm
- H₂O/MeOH Gradient mit 0.1% Ameisensäure



Detektion: (hochauflösende) Massenspektrometrie

- Electrospray Ionisation (positiv/negativ)

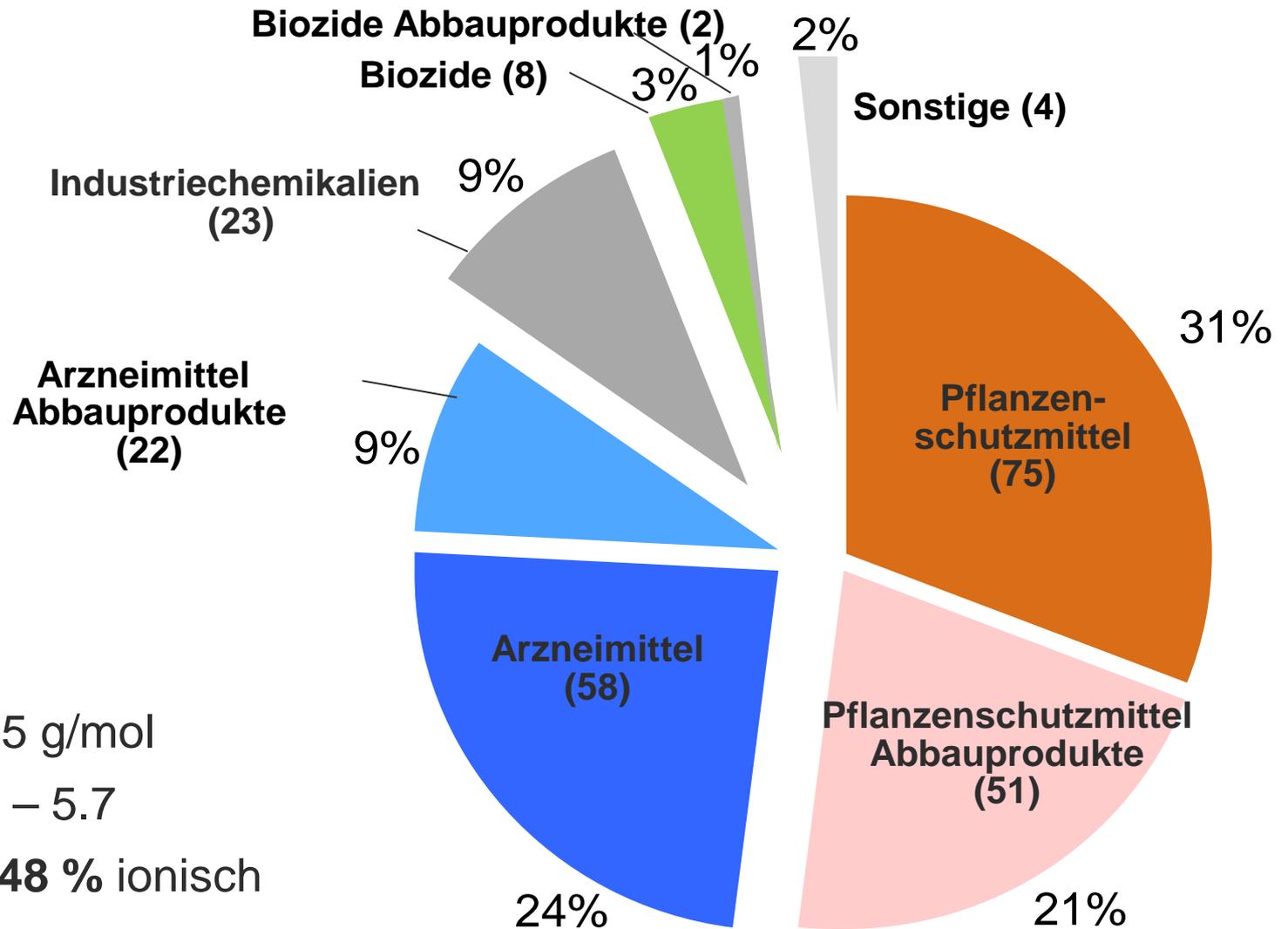


Auswertung

- Quantifizierung von 80-250 Zielanalyten

250 Zielanalyten beim Screening

167 Substanzen und 76 Transformationsprodukte (TP)



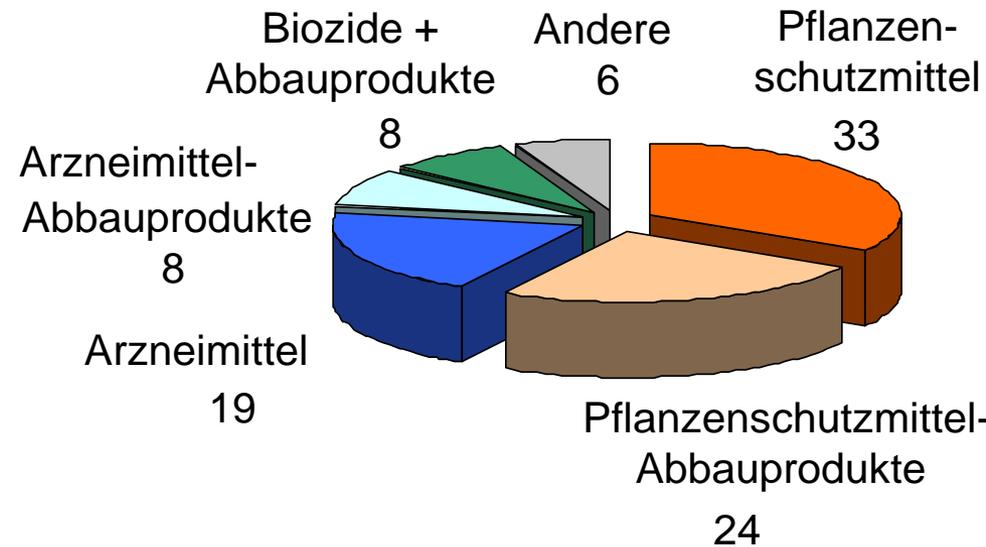
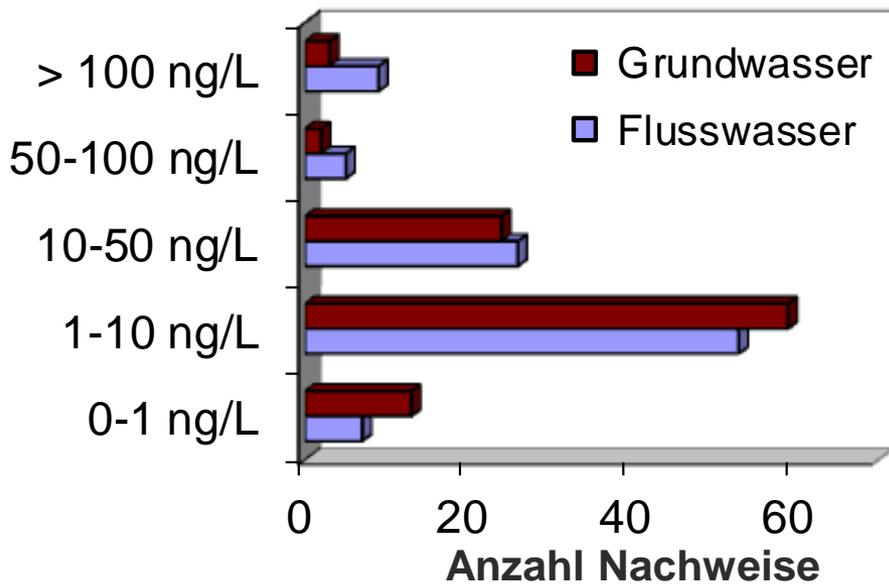
MW: 120 – 915 g/mol

log Kow: -2.2 – 5.7

52 % neutral, 48 % ionisch

Screening auf 250 ausgewählte Substanzen

- ca. 100 Verbindungen gefunden im geringen ng/L-Bereich (bis 280 ng/L)
- Summe: 1,3 µg/L im Thurwasser
0,6 µg/L im Grundwasser



Trockenwetterbedingungen

Revitalisierter Bereich

Wasseralter: 1d 4d

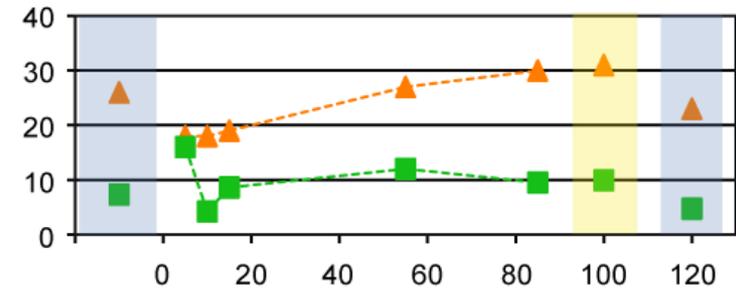
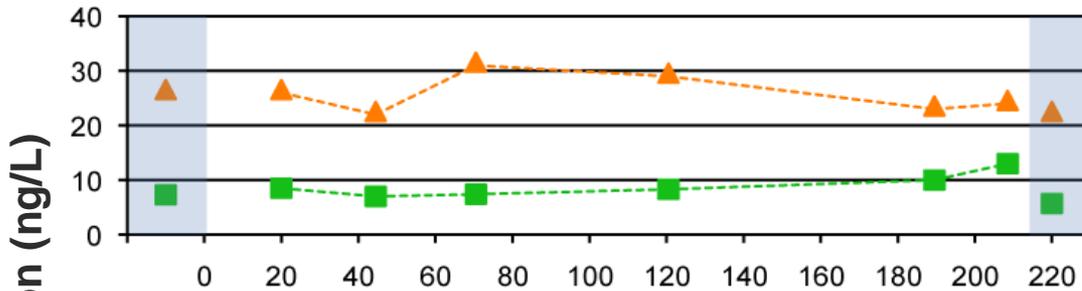


Kanalisierte Bereich

3-4d 11d



---▲--- Carbamazepine ---■--- Sulfamethoxazole



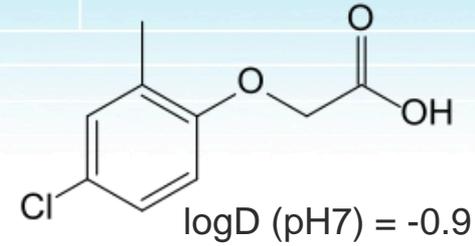
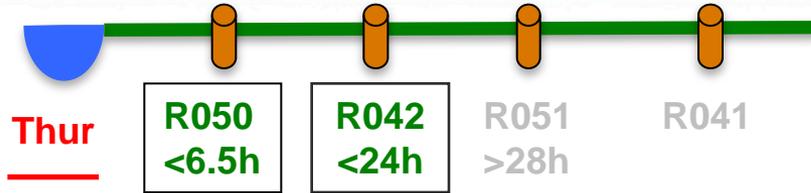
Entfernung zur Thur (m)

säure

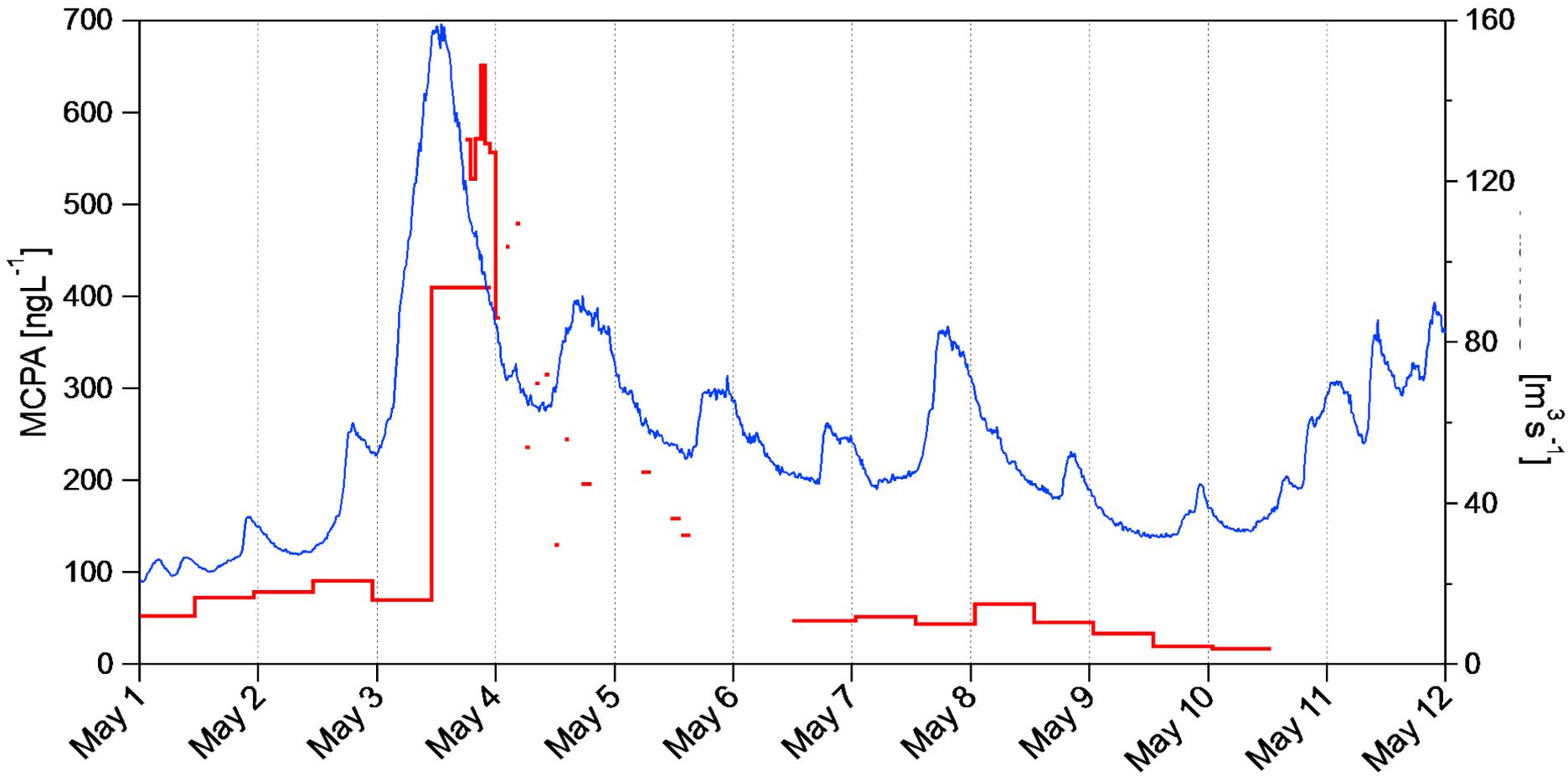
Konzentration (ng/L)

Hochwasser-Situation – Mai 2010

Revitalisierter Bereich:

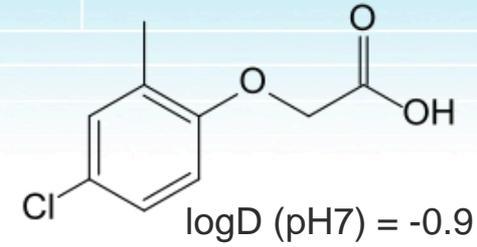
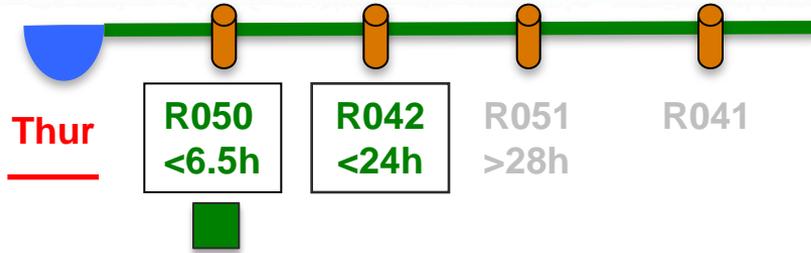


MCPA
Herbizid

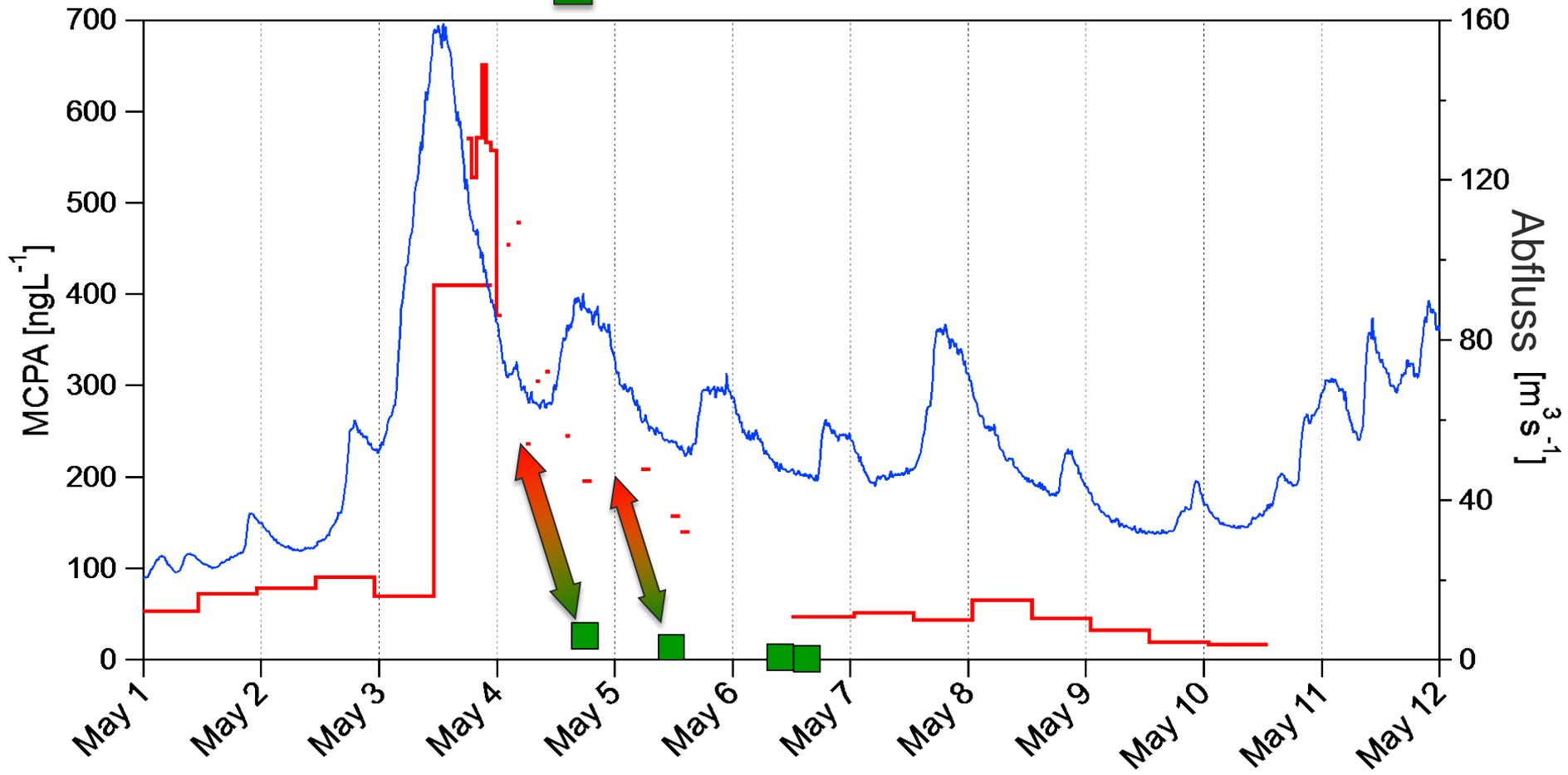


Hochwasser-Situation – Mai 2010

Revitalisierter Bereich:

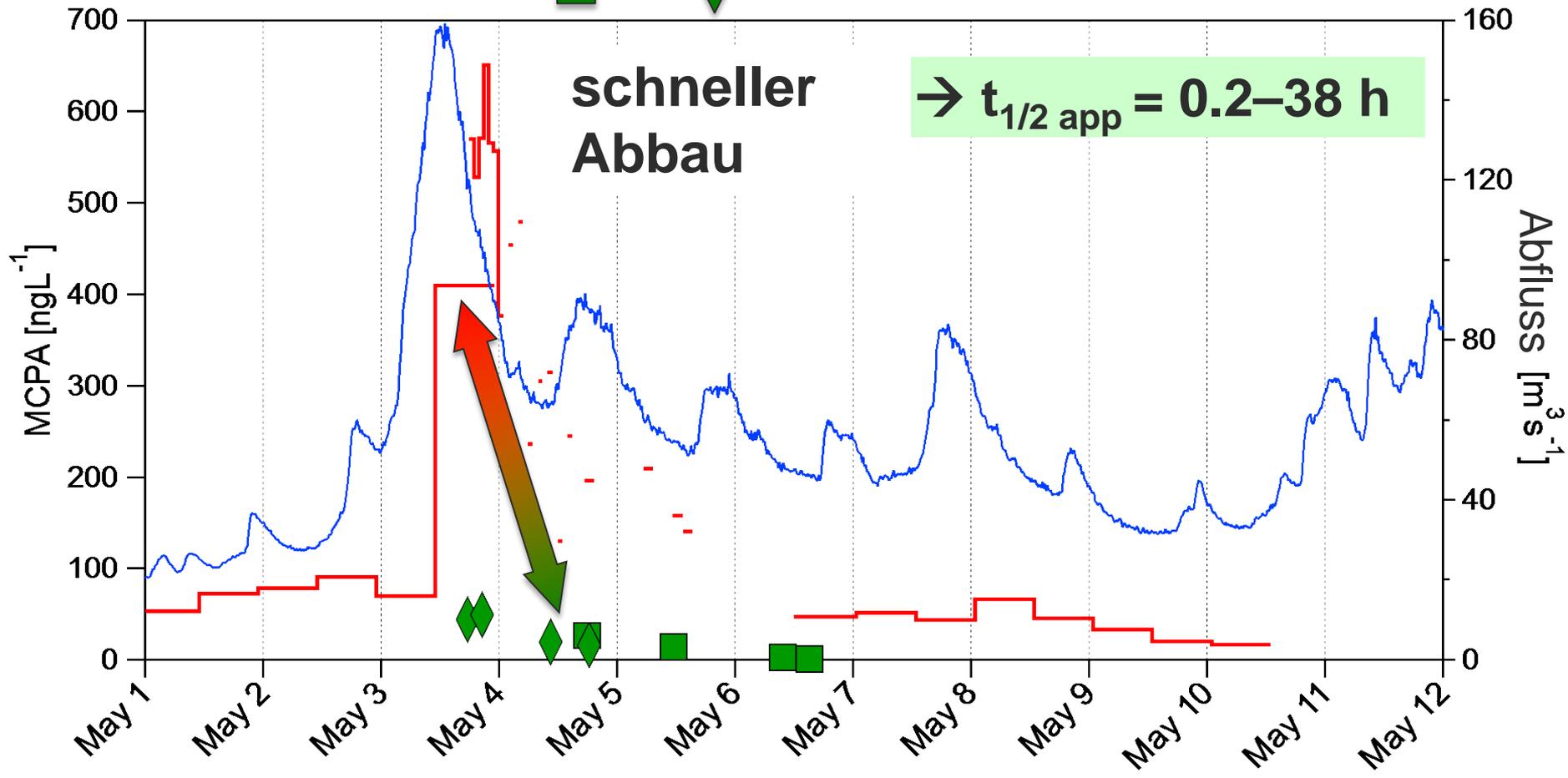
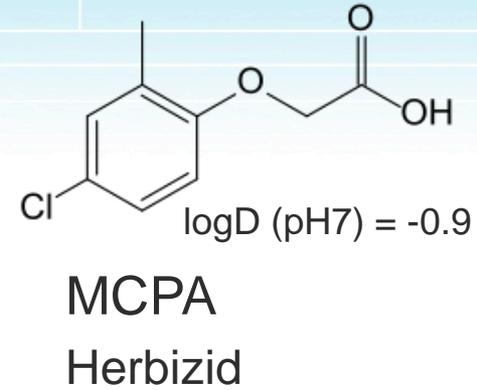
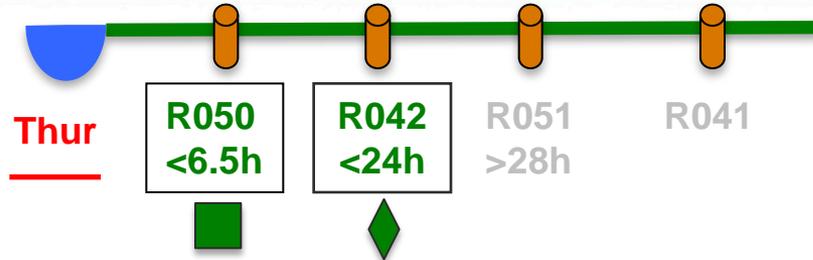


MCPA
Herbizid



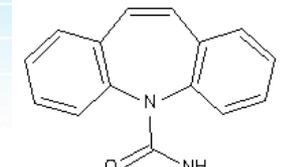
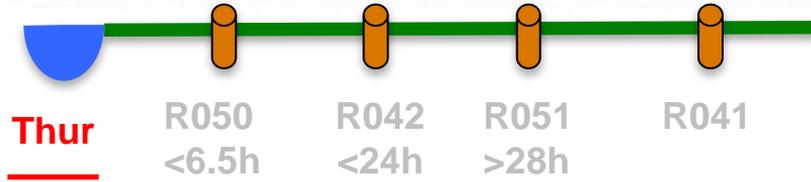
Hochwasser-Situation – Mai 2010

Revitalisierter Bereich:



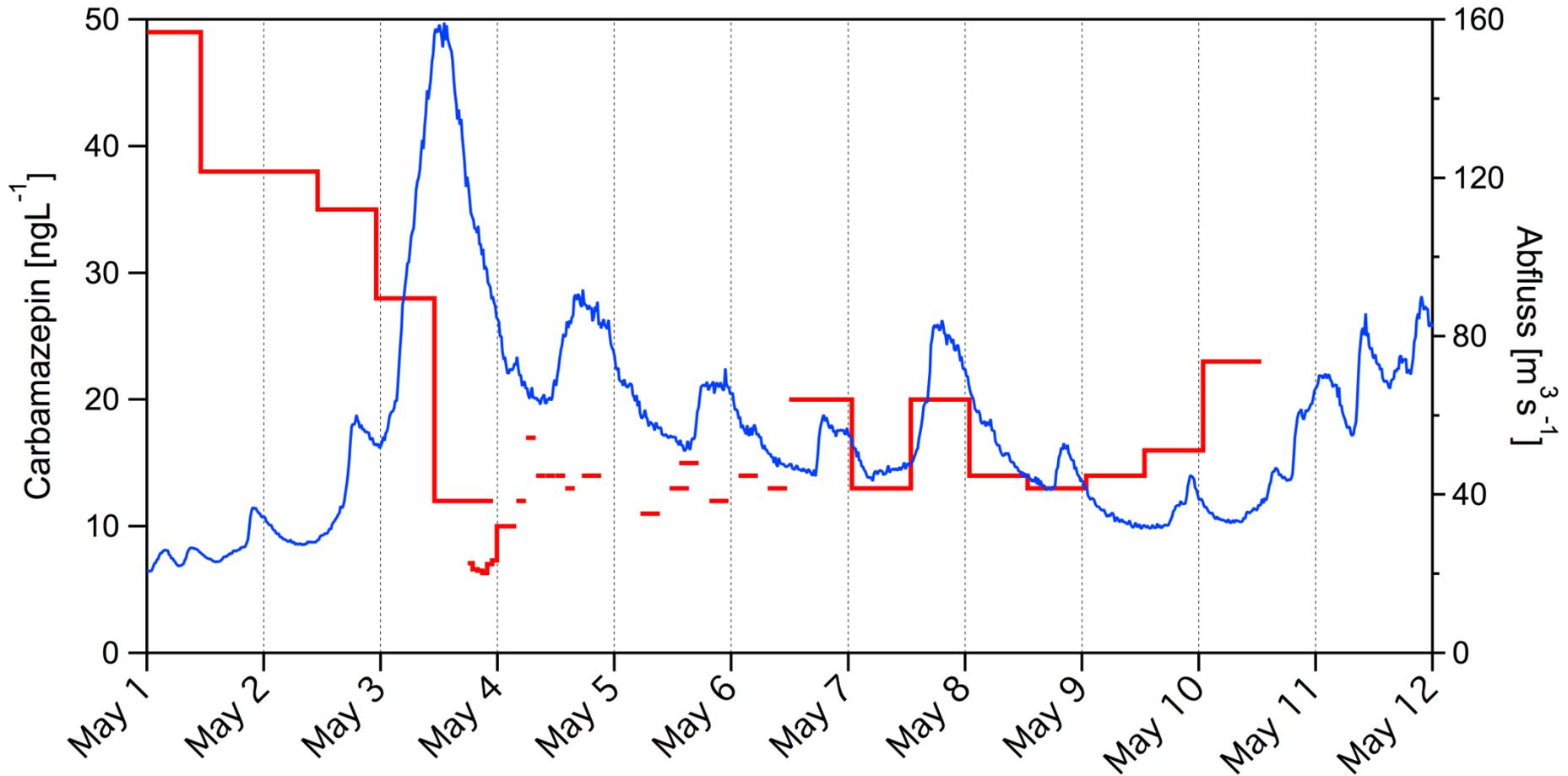
Hochwasser-Situation – Mai 2010

Revitalisierter Bereich:



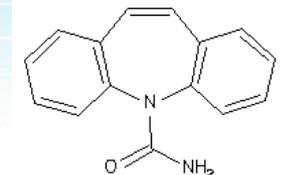
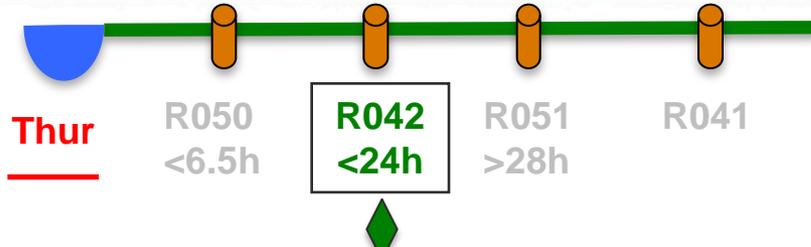
$\log D(\text{pH}7) = 2.8$

Carbamazepin
Arzneimittel



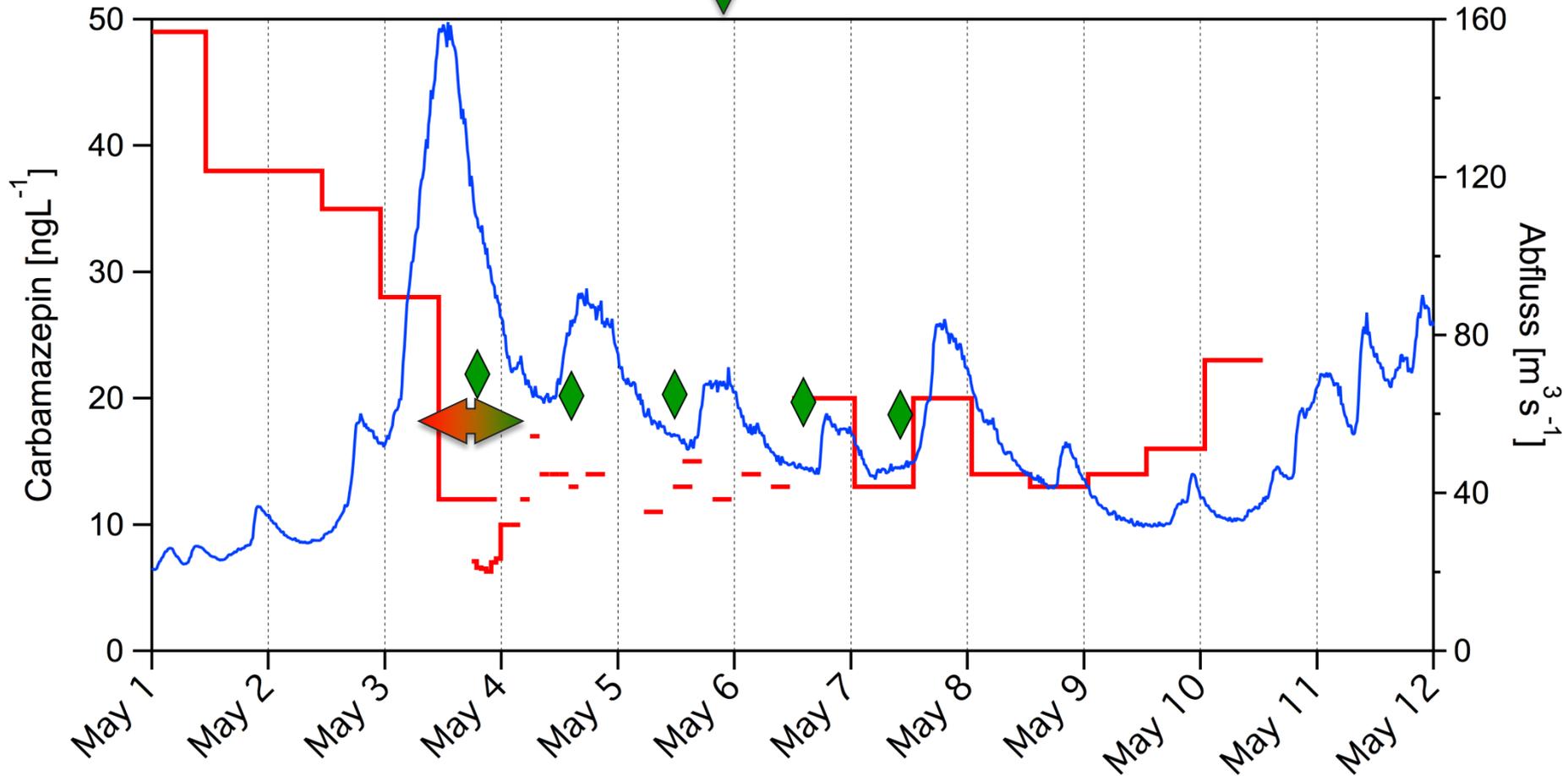
Hochwasser-Situation – Mai 2010

Revitalisierter Bereich:



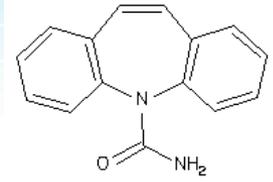
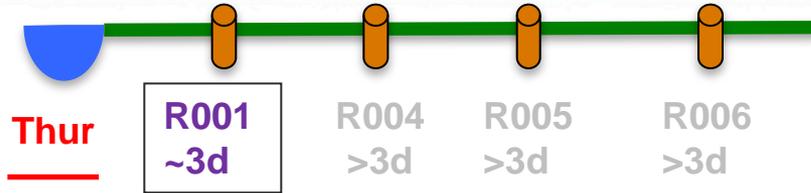
logD (pH7) = 2.8

Carbamazepin
Arzneimittel



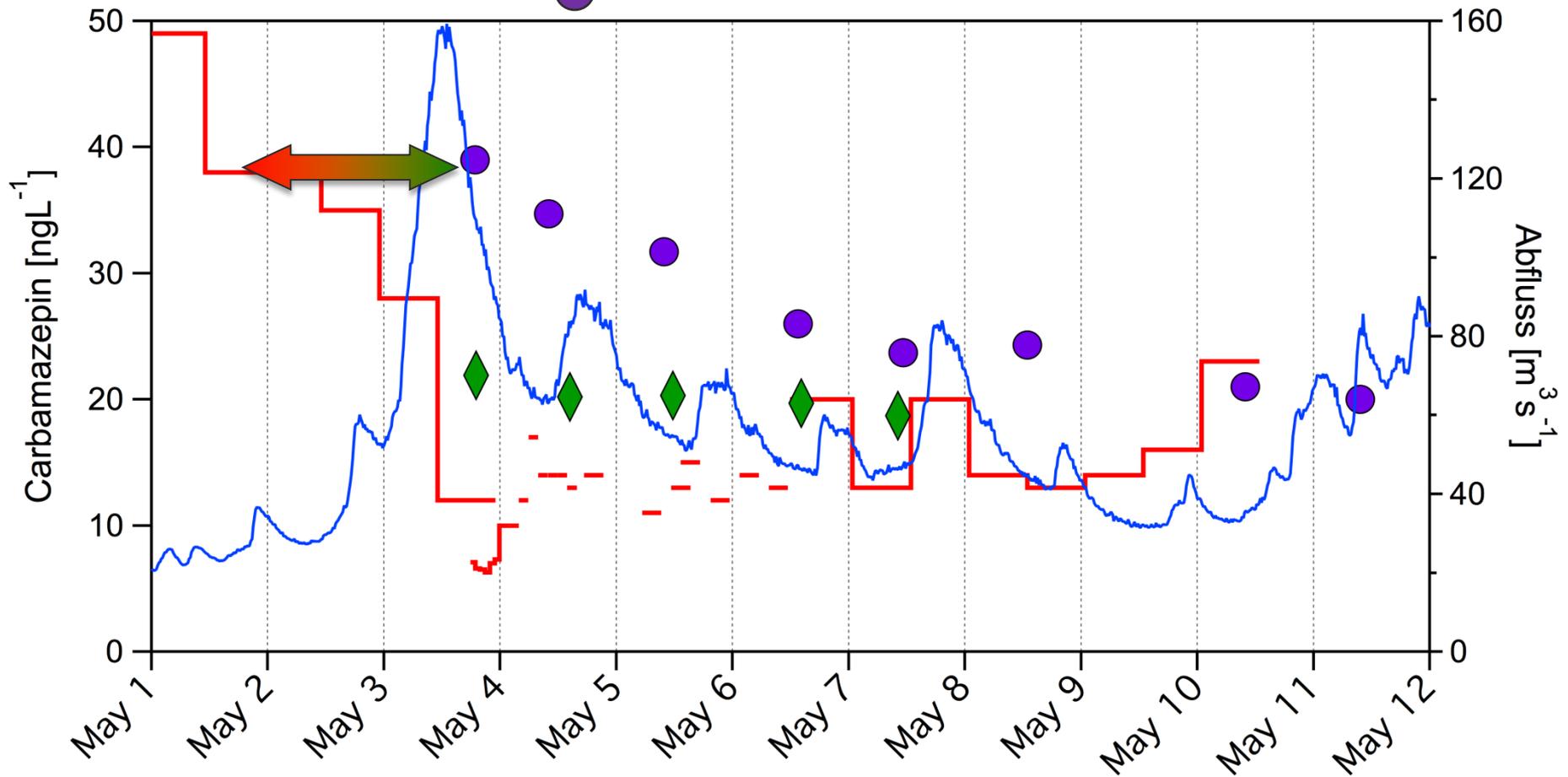
Hochwasser-Situation – Mai 2010

Kanalisierter Bereich:



logD (pH7) = 2.8

Carbamazepin



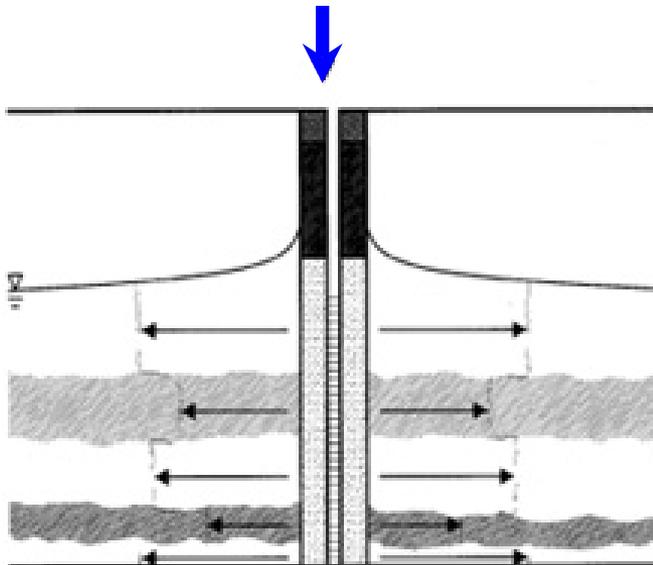
Push-Pull Tests

zur Bestimmung von Abbauraten im Feld



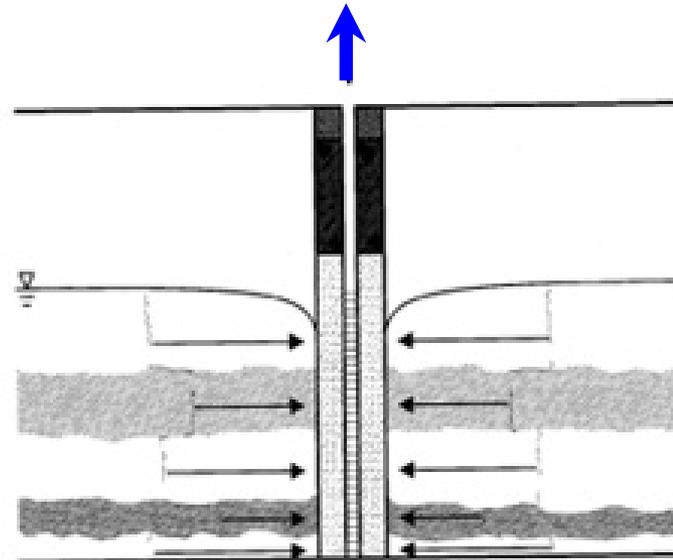
Injektion

- Injektion von 500 L Testlösung mit Tracer und Schadstoff (100 ng/L)



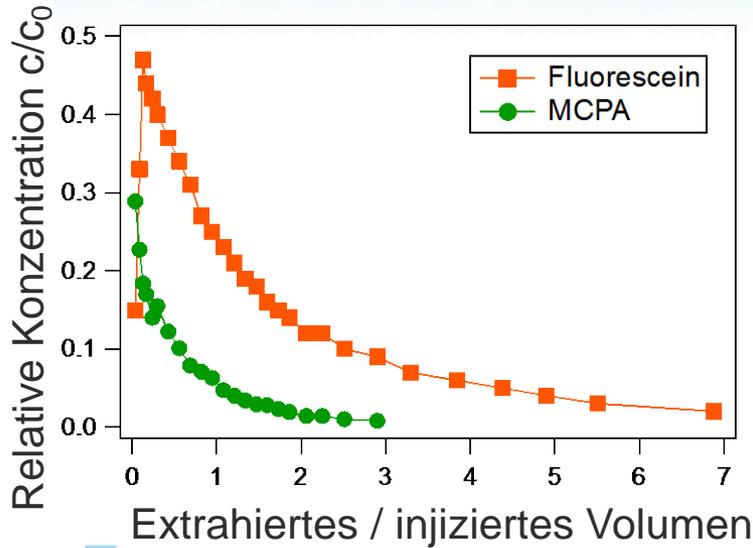
Extraktion

- Herauspumpen von > 500 L Grundwasser
- Analyse von Tracer und Schadstoffen

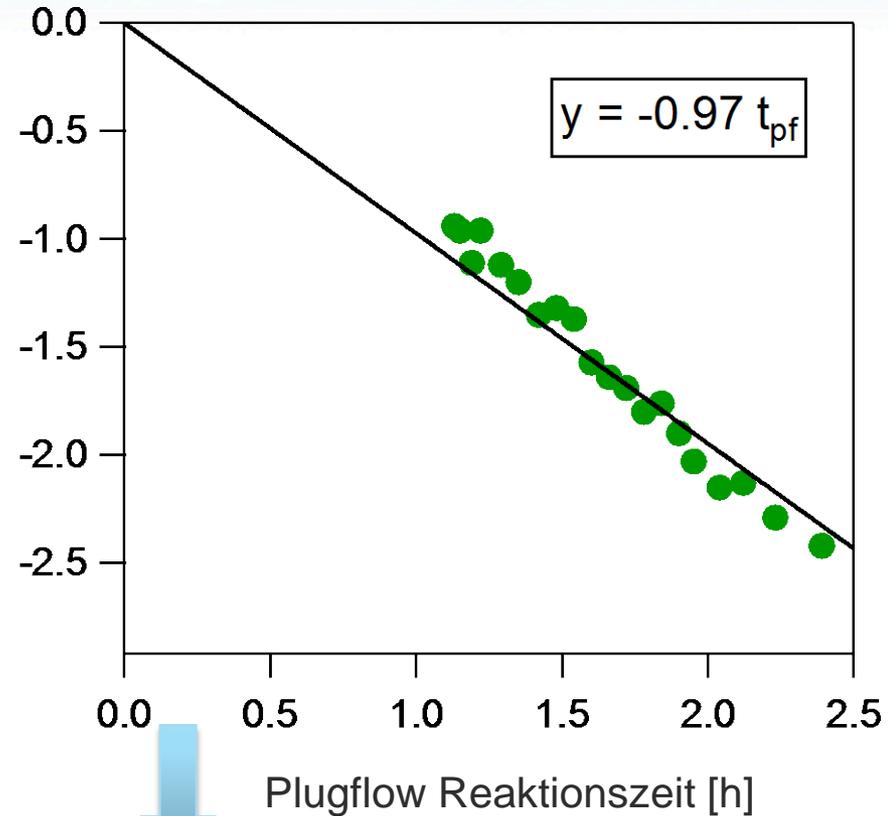




Auswertung Push-pull Test für MCPA



$\ln(C_{MCPA}^* / C_{Fluorescein}^*)$



Annahmen (Schroth et al. 2006):

- Gleicher Rückhalt Tracer und Schadstoff
- Reaktion 1. Ordnung

$$\ln\left(\frac{C_{MCPA}(t^*)}{C_{tr}(t^*)}\right) = -kt_{MCPA, pf}$$

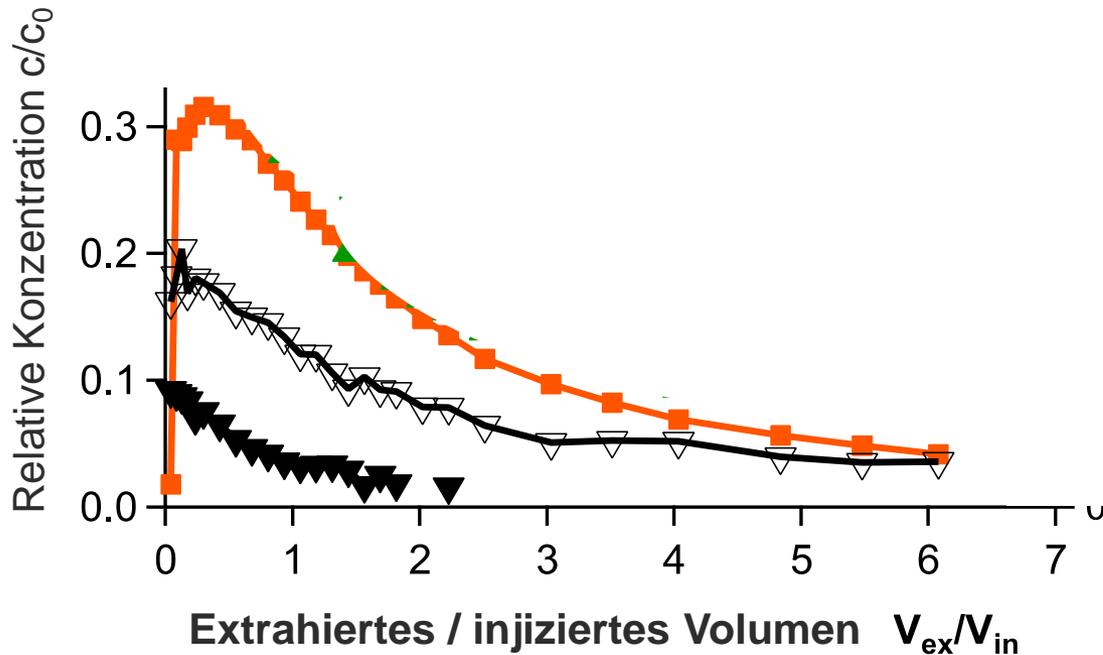
Steigung ergibt abgeschätzte

Abbaurrate $k_{est, MCPA} = 0.97 \text{ h}^{-1}$

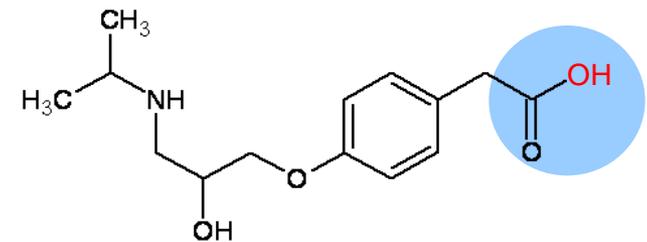
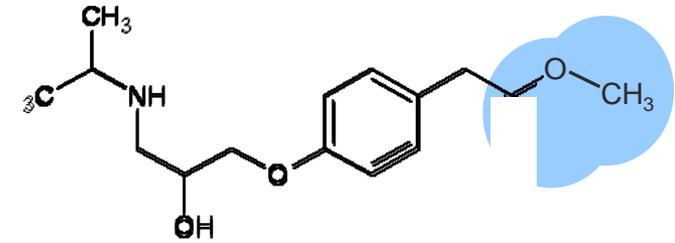
$\rightarrow t_{1/2} = 0.7 \text{ h}$

Push-Pull Tests - Ergebnisse

R093 – kanalisierter Bereich, 16° C, Reaktionszeit 3 h

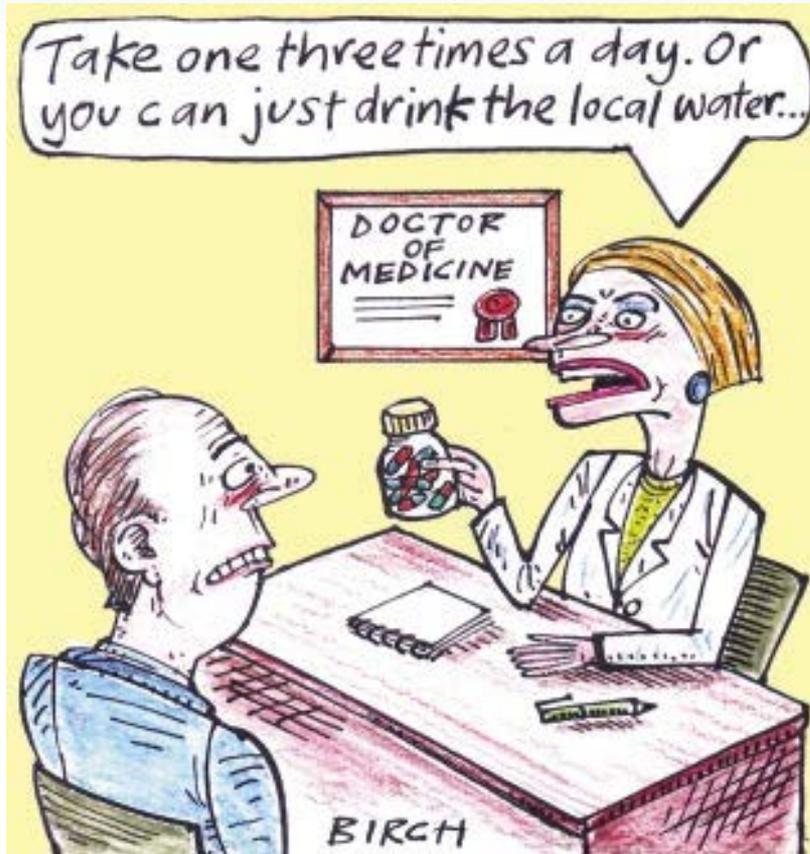


Atenolol Metoprolol



Atenololsäure

Sicheres Trinkwasser?



Nature, Vol. 424, 2003, p. 5



www.apo-stern.de

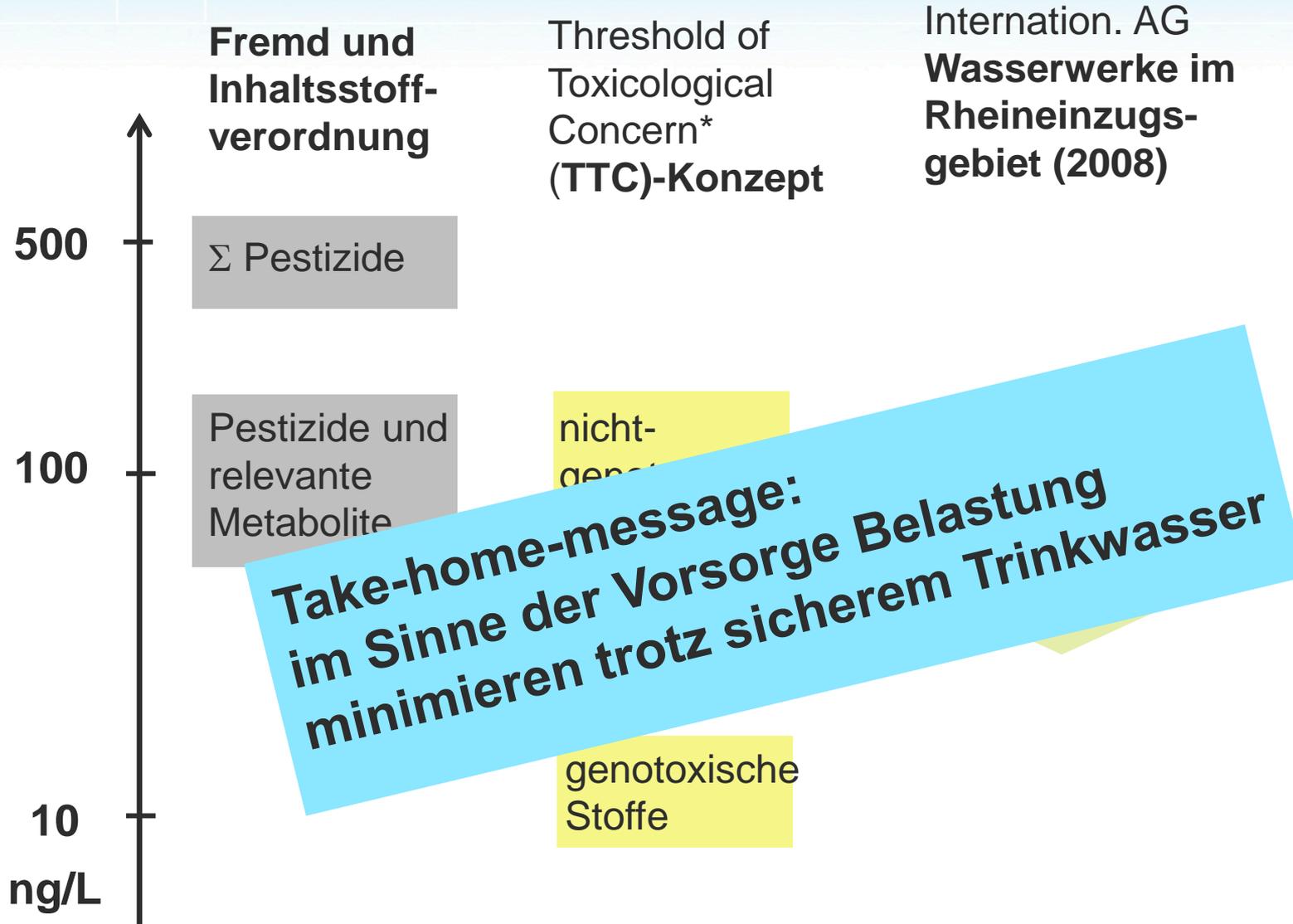
Arzneimittel:

lebenslang aufgenommene Dosis über
Trinkwasser < therapeutische Dosis pro Tag

Nahrungsmittel

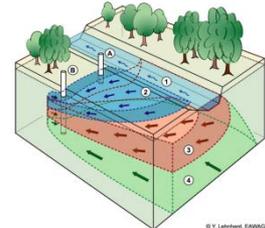
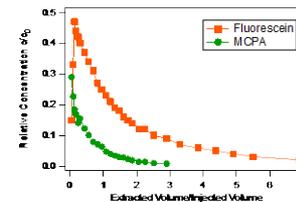
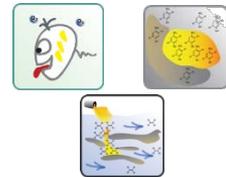
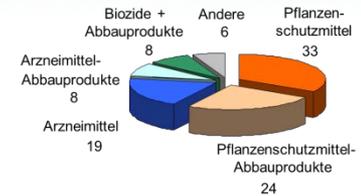
~90 % der Aufnahme von
Schadstoffen

Risikobewertung



Zusammenfassung

- Nach Uferfiltration sind einige Mikroschadstoffe im Grundwasser mit Herkunft aus Landwirtschaft, Siedlung, Industrie nachweisbar
- Viele Stoffe werden während der Passage vom Fluss zum Grundwasserbrunnen abgebaut, zurückgehalten oder verdünnt
- Umweltbedingungen wie Temperatur, Sauerstoffgehalt und Fließzeiten bestimmen den Umsatz
- angepasste Probenahmestrategien und Systemkenntnis sind nötig für Prozessverständnis in dynamischen Systemen
- Eine Gesundheitsgefährdung ist nicht gegeben, aber im Sinne der Vorsorge sind langlebige Stoffe im Trinkwasser nicht erwünscht und ihr Eintrag in die Gewässer sollte daher gut überwacht und minimiert werden



Danksagung

- Bafu für die Finanzierung
- Kantone Thurgau und Zürich für Unterstützung
- Record Projekt Partner: Tobias Vogt, Samuel Diem, Simone Peter, Mario Schirmer
- Feldarbeit + Analytik: Diana Rodriguez, Alfred Lück, Tobias Doppler, Louise Camenzuli, Claudia Bieler, Carolin Frank, Heinz Singer

