

# Abschätzung des Stoffeintrags bei der Uferfiltration

Scheytt, T., Müller, B., Zippel, M., Hannappel, S.



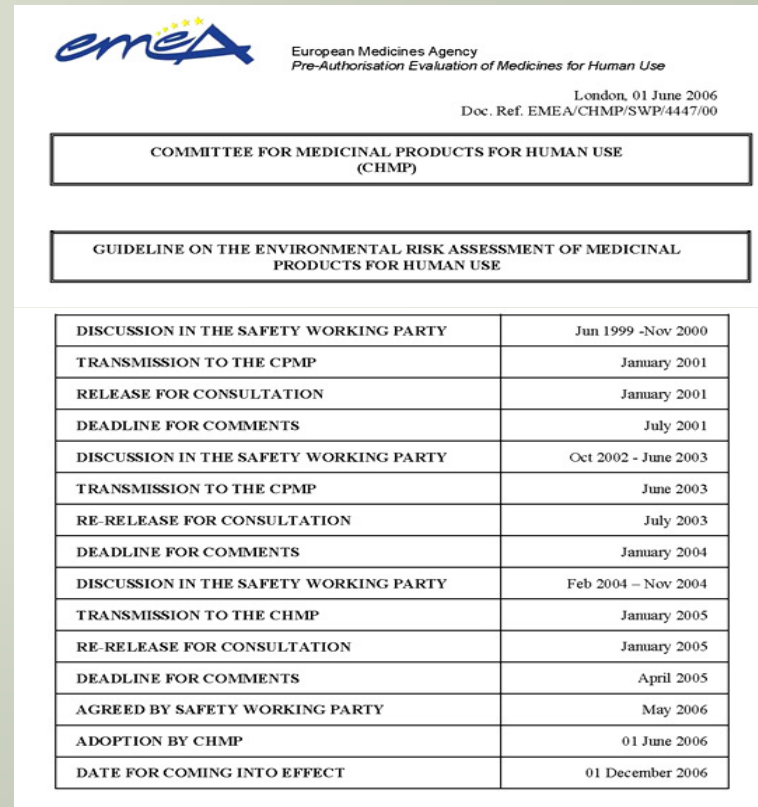
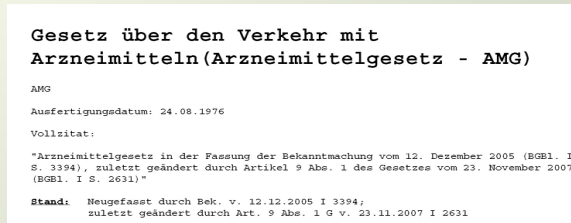
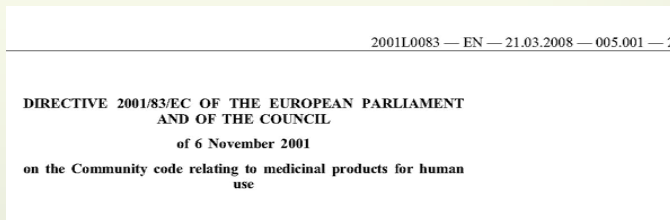
PD Dr. Traugott Scheytt  
Technische Universität Berlin  
Institut für Angewandte Geowissenschaften  
traugott.scheytt@tu-berlin.de

# Gesetzlicher Hintergrund

European Commission -  
Council Directive  
2001/83/EC

Deutschland -  
Arzneimittelgesetz  
(Fassung 12.12.2005)

EMA European Medicines Agency  
–Guideline on the Environmental  
Risk Assessment of Medicinal  
Products for Human Use (2006)



Where applicable, applications for marketing authorizations shall include a **risk assessment overview evaluating possible risks to the environment** due to the use and/or disposal of the medicinal product and make proposals for appropriate labeling provisions.

§22(3c) Ferner sind Unterlagen vorzulegen, mit denen eine **Bewertung möglicher Umweltrisiken** vorgenommen wird, ...

**Aber:** Zulassung des Arzneimittels darf **nicht** auf Grund eines Umweltrisikos verwehrt werden.

# Ziel des Projektes

## Bisherige Vorgehensweise (EMEA Guideline)

### 5.1.4 Groundwater assessment

An exposure assessment for groundwater is required. Entry into the groundwater is considered via bank filtration, except for substances with an average  $K_{OC} > 10000$  L/kg or for substances that are readily biodegradable or for substances that have a  $DT_{90}$  of  $< 3$  days. A simple estimation is  $PEC_{GROUNDWATER} = 0.25 * PEC_{SURFACEWATER}$ . The  $PEC_{GROUNDWATER}$  should be compared to the  $PNEC_{GROUNDWATER}$ .

$$PEC_{Groundwater} = 0,25 \times PEC_{Surface\ water}$$

## Aufgabe

Ersetzen des Multiplikators (0,25) durch eine modellbasierte Entscheidungsmatrix (Computeranwendung zur Bestimmung der  $PEC_{GW}$ )

# Berechnung der $PEC_{sw}$

$$PEC_{SURFACEWATER} = \frac{DOSE_{ai} * F_{pen}}{WASTEW_{inhab} * DILUTION}$$

**Table 2: Default values for  $PEC_{SURFACEWATER}$  calculation in Phase I**

Parameter	Symbol	Value	Unit	Origin	Remarks
<b>Input</b>					
• Maximum daily dose consumed per inhabitant	$DOSE_{ai}$		$[mg \cdot inh^{-1} \cdot d^{-1}]$	A	The highest recommended dose should be used
• Percentage of market penetration	$F_{pen}$	0.01	[--]	D	Default
• Amount of wastewater per inhabitant per day	$WASTEW_{inhab}$	200	$[L \cdot inh^{-1} \cdot d^{-1}]$	D	From TGD
• Dilution factor	$DILUTION$	10	[--]	D	From TGD
<b>Output</b>					
• Local surface water concentration	$PEC_{SURFACEWATER}$		$[mg \cdot L^{-1}]$	O	

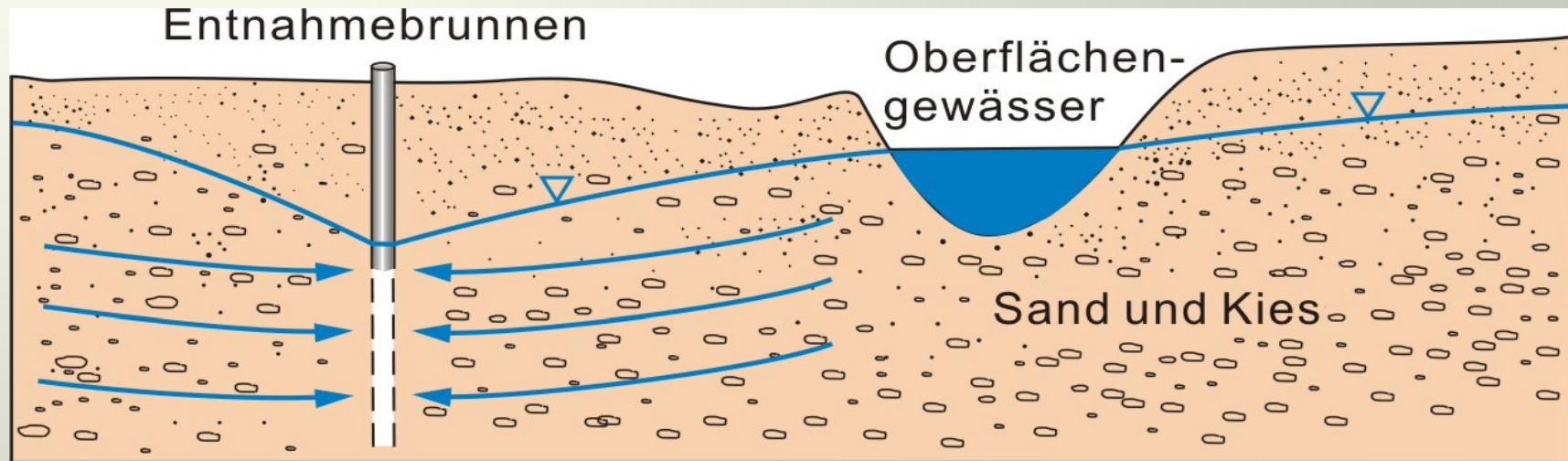
A = information from Applicant, D = Default value, O = Output TGD = Technical Guidance Document

## Annahmen:

- Abwassersystem ist Haupteintragspfad für pharmazeutische Wirkstoffe in das Oberflächenwasser
- In Kläranlage erfolgt weder Abbau noch Retention der pharmazeutischen Wirkstoffe
- Metabolismus, der im Körper des Patienten stattfindet, wird nicht berücksichtigt

# Prozess Uferfiltration

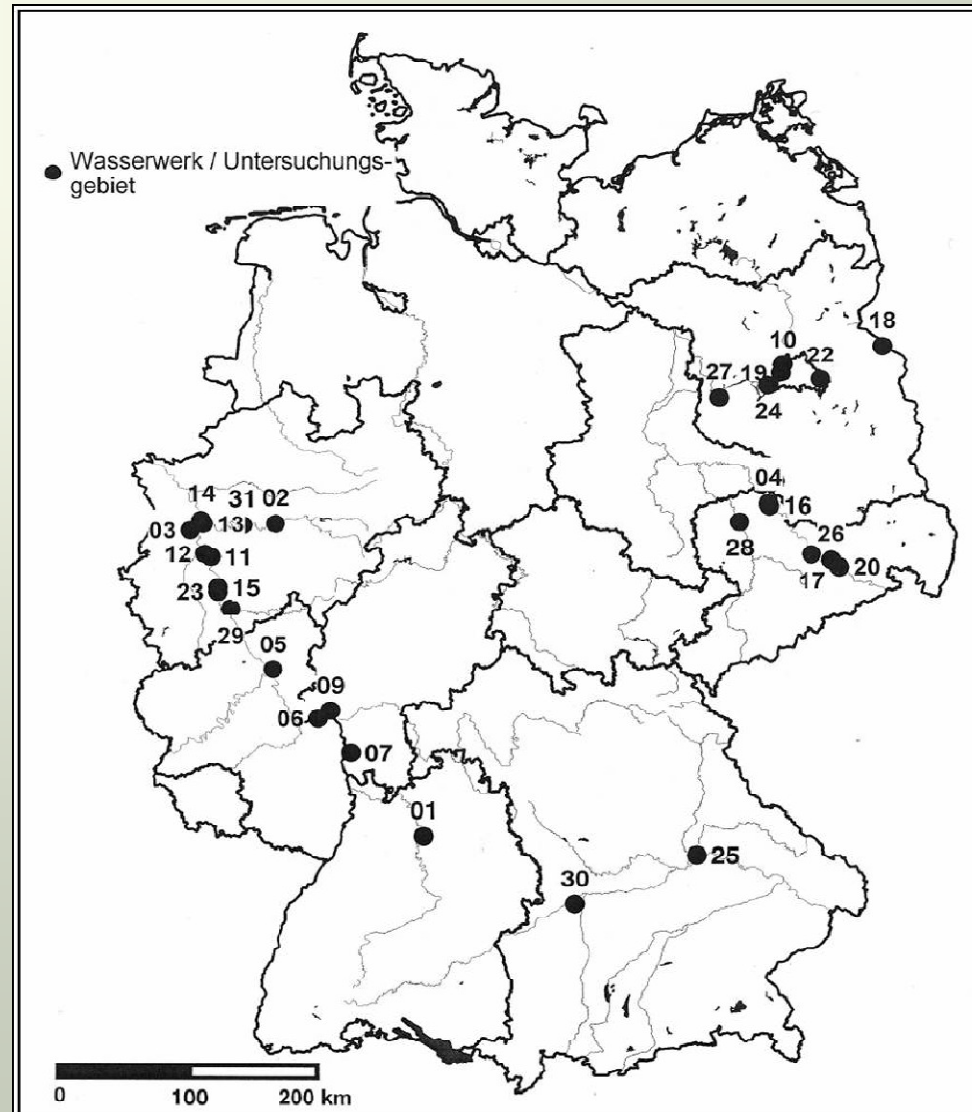
## schematischer Profilschnitt eines UF Standortes



- Entnahmebrunnen pumpt Grundwasser aus dem Grundwasserleiter, Oberflächenwasser infiltriert, d.h. Gradient zwischen Oberflächengewässer und Grundwasser bildet sich aus.
- Filtrat fließt durch die Sedimente des Grundwasserleiters, Schadstoffe werden “gefiltert” oder entfernt.
- Filtrat hat eine höhere Wasserqualität als Oberflächenwasser.

# Uferfiltrationsstandorte in Deutschland

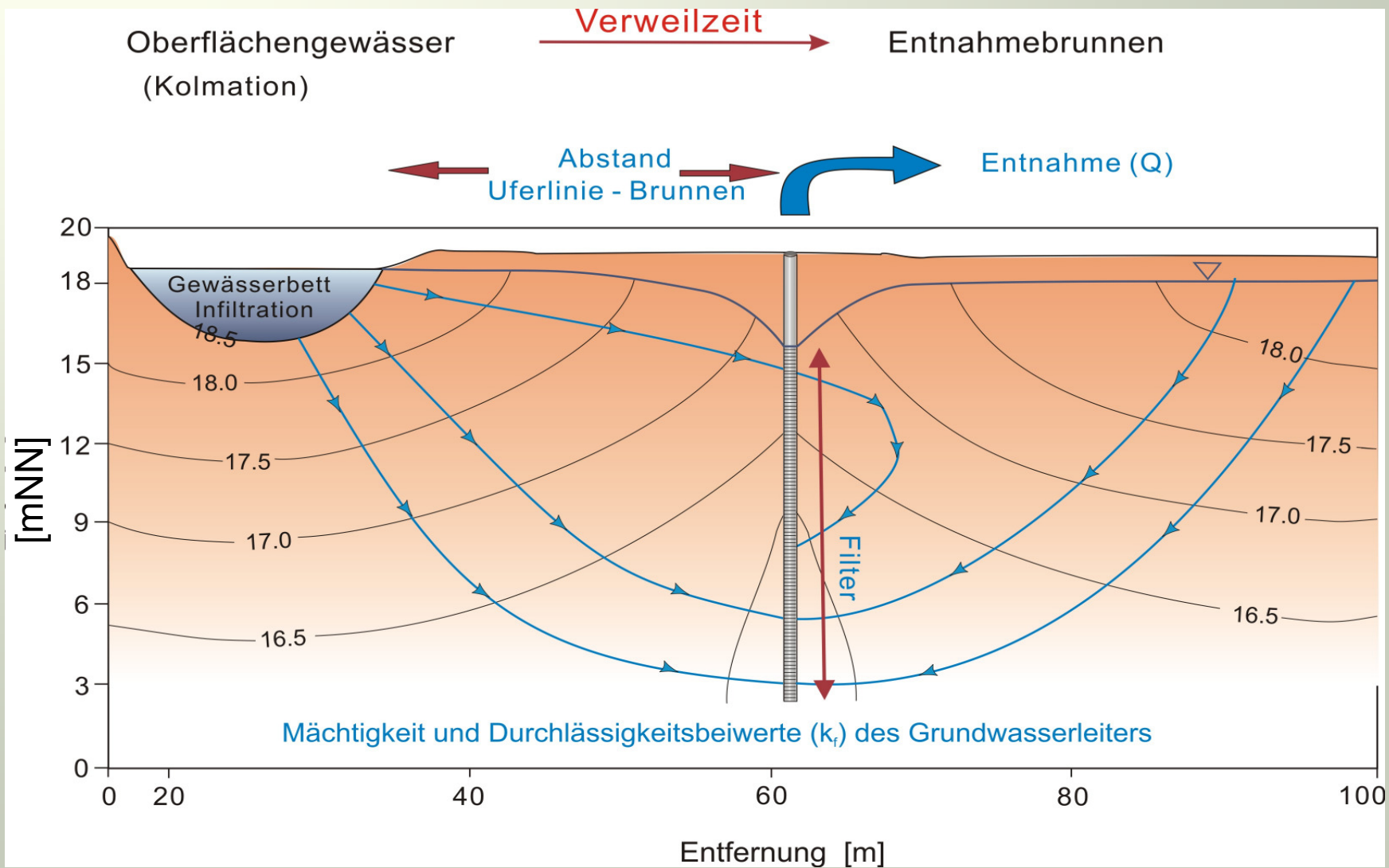
Schwerpunkte:  
Rhein  
Elbe  
Berlin (Havelgewässer)



Quelle: Lenk et al. 2006

# Systemverständnis und Vorgehensweise

## Einflussgrößen auf die Verweilzeit – schematischer Profilschnitt



# **Systemverständnis und Vorgehensweise**

## **Einflussgrößen (Parameter) und Ableitung der Modellparameter**

### **Verweilzeit / Fließzeit**

**Zeit in der sich ein (gelöster) Stoff im Grundwasser befindet.**

**Zeit in der also ein Stoffabbau bzw. eine Konzentrationsminderung erfolgen kann.**

### **Verweilzeit wird bestimmt durch:**

**Entfernungen und Fließgeschwindigkeit im Grundwasserleiter**

### **Fließgeschwindigkeit wird bestimmt durch:**

**Durchlässigkeitsbeiwerte, Entnahmemenge und verfilterter Bereich des Brunnens (Gradient)**



# Methodik

## Einflussgrößen und Spannweiten (Datenrecherche)

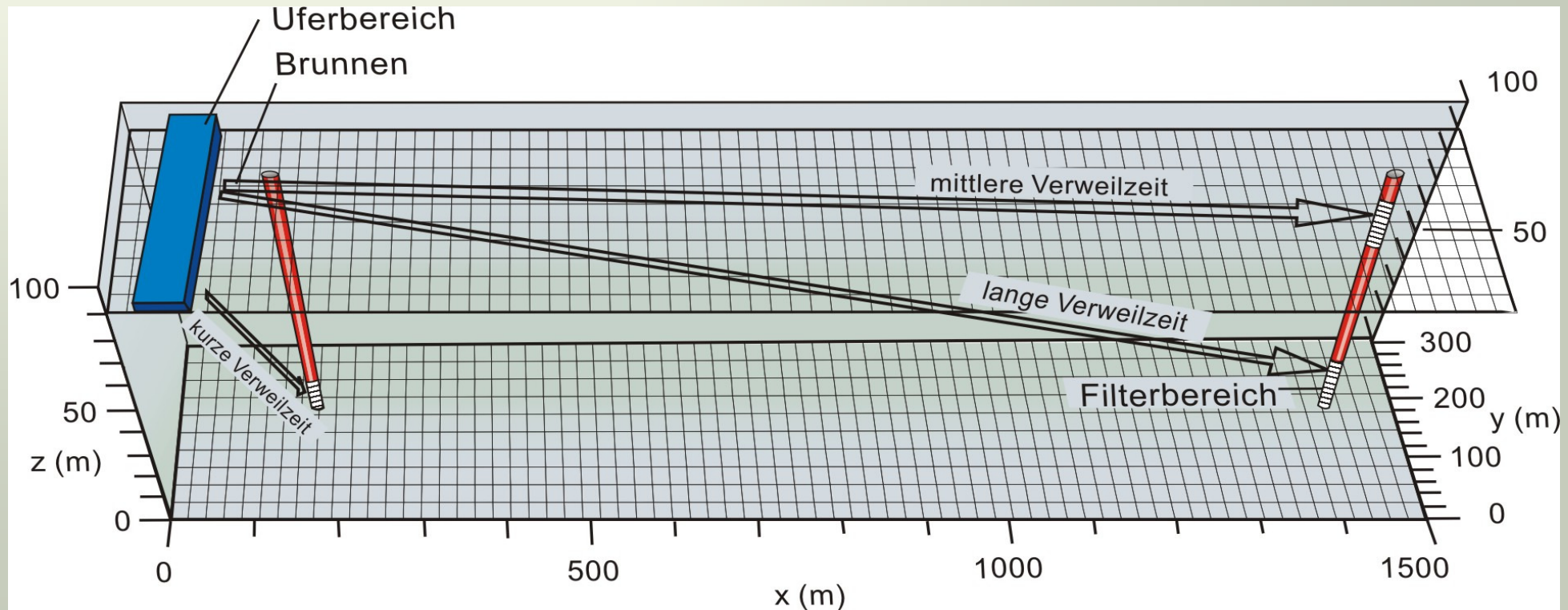
<b>Einflussgrößen</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maximum</b>
Verweilzeit	Kurz (< 1 Tag)	Lang (1100 Tage)
<i>Entnahmemenge je Brunnen*</i> <i>(Infiltrationsraten)</i>	Hoch (5000 m <sup>3</sup> /d)	Niedrig (250 m <sup>3</sup> /d)
<i>Ufer-Brunnen-Abstand</i>	Gering (1,5 m)	Hoch (1200 m)
<i>Filterbereich (Mächtigkeit GWL)</i>	Gering (4 m)	Hoch (70 m)
<i>Durchlässigkeitsbeiwerte (<math>k_f</math>)</i>	Hoch (0,02 m/s)	Niedrig (0,0001 m/s)
<i>Abstandsgeschwindigkeit</i>	Hoch (50 m/d)	Niedrig (0,15 m/d)

Angaben der Spannweiten nach Lenk et al. 2006 außer Entnahmemengen - \* wie in Berlin

# Modellierung der Grundwasserströmung bei der Uferfiltration 3D-Modell mit Visual Modflow

**Ergebnisse** : kürzeste Fließzeiten, Absenkung am Brunnen

**Variablen** :  $k_f$ -Wert, Entnahmen, Ufer-Brunnen-Abstand, Filterbereich



# Modellierung der Grundwasserströmung

## Schrittweiten der Variablen zur Berechnung der Grundwasserströmung

<i>Variablen</i>	<i>Schrittweiten der Berechnung</i>
<i>Abstand Ufer- Brunnen [m]</i>	1000; 500, 300; 100; 50; 25; 5
<i>Durchlässigkeitsbeiwert <math>k_f</math> [m/s]</i>	$1 \cdot 10^{-2}$ , $5 \cdot 10^{-3}$ ; $3 \cdot 10^{-3}$ ; $1 \cdot 10^{-3}$ ; $5 \cdot 10^{-4}$ , $1 \cdot 10^{-4}$
<i>Filterbereich [m u. GOK]*</i>	80-90; 50-60; 30-40; 20-30; 10-20; 10-15
<i>Entnahmemenge [m<sup>3</sup>/d]</i>	5000; 2000; 1000; 750; 500; 250

\*als GOK wird im Modell eine Höhe von 100 m angenommen – obere Modellbegrenzung

Mögliche Kombinationen für Modellrechnungen: 1512

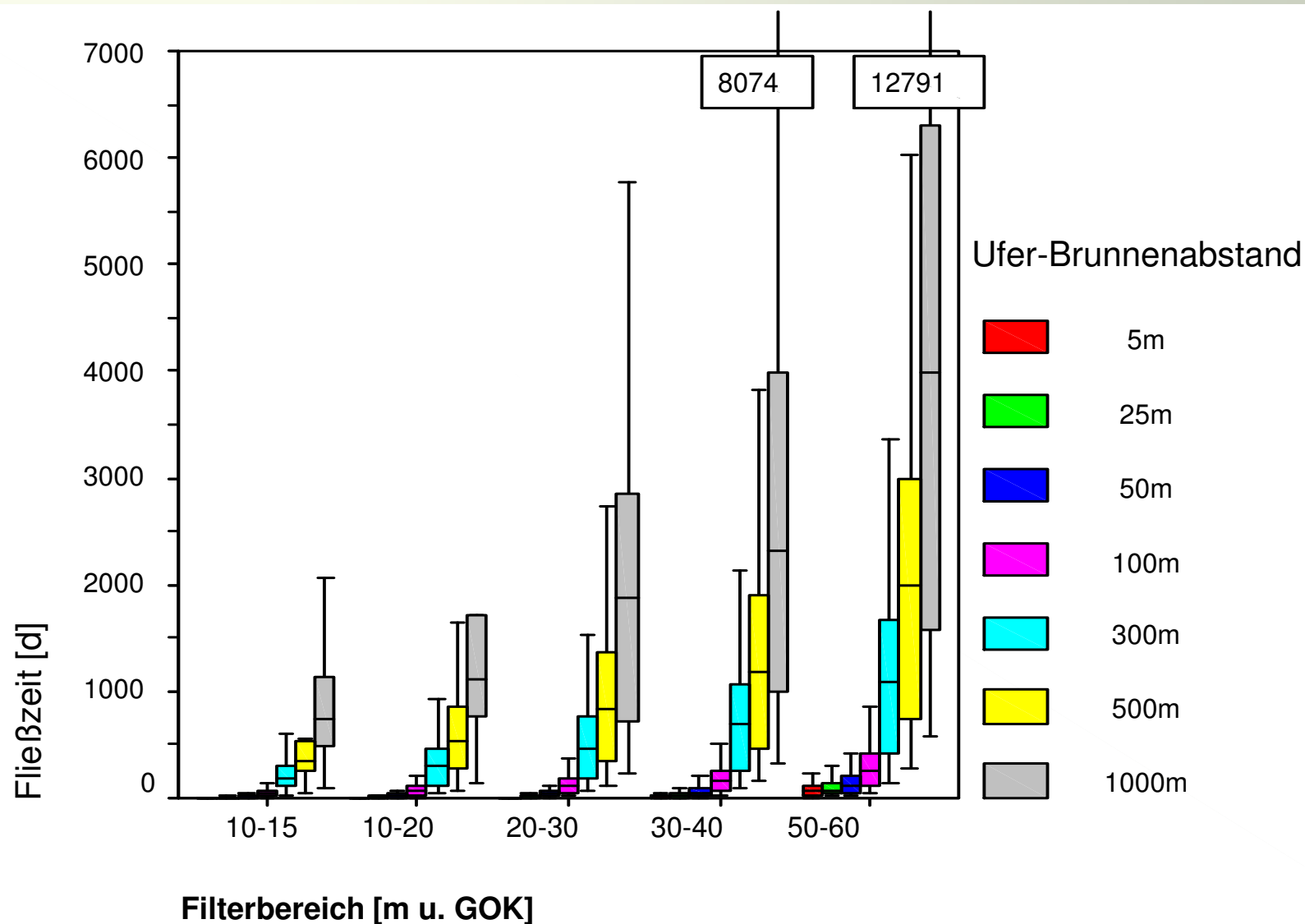
**Durchgeführte Modellrechnungen: 1383**

Ohne Ergebnis da „trockener Filter“: 93

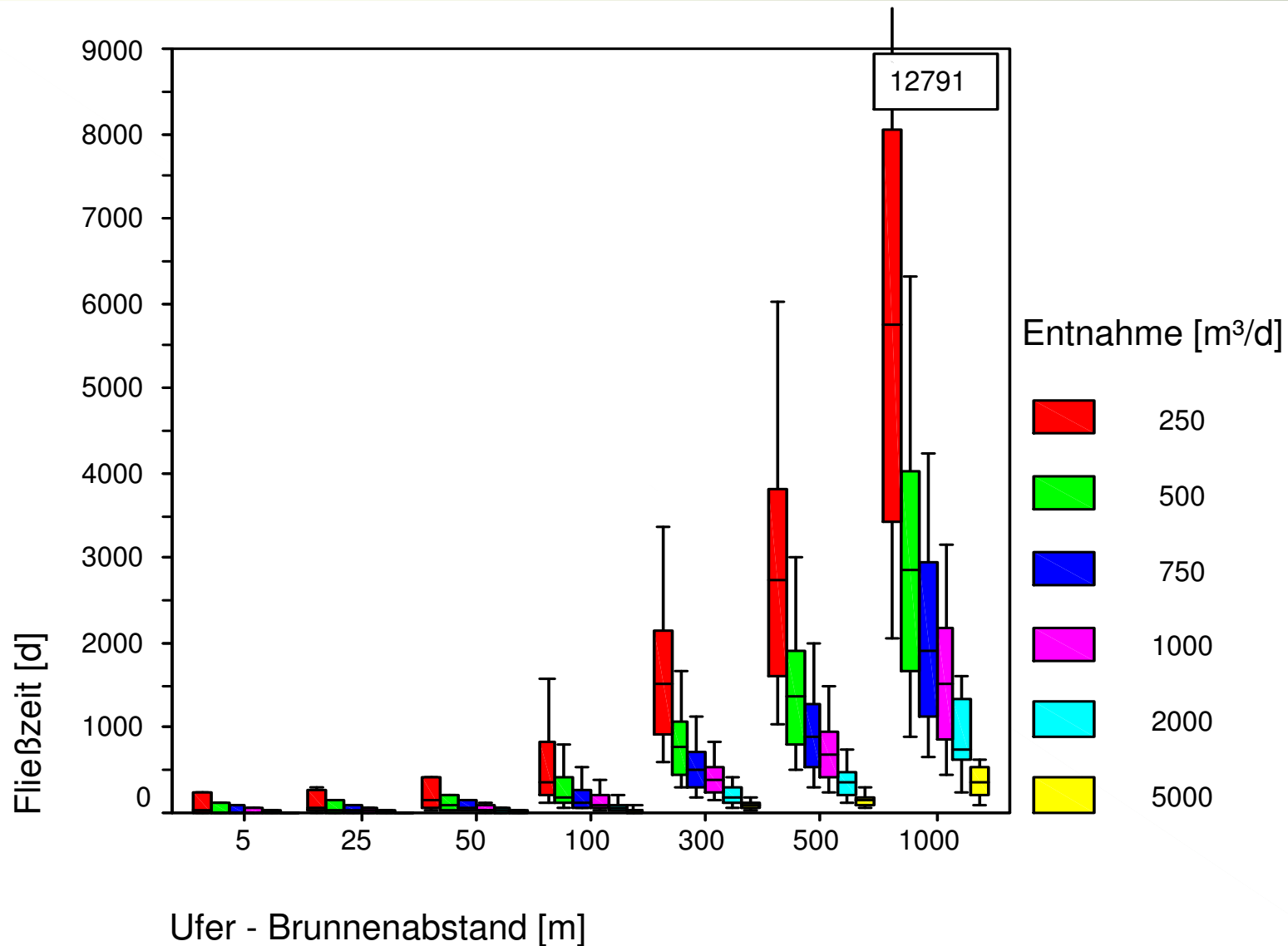
Ohne Ergebnis da Ausschluss vorab: 129

**Berechnungsergebnis: 1290 Wertepaare (Fließzeit/Absenkung)**

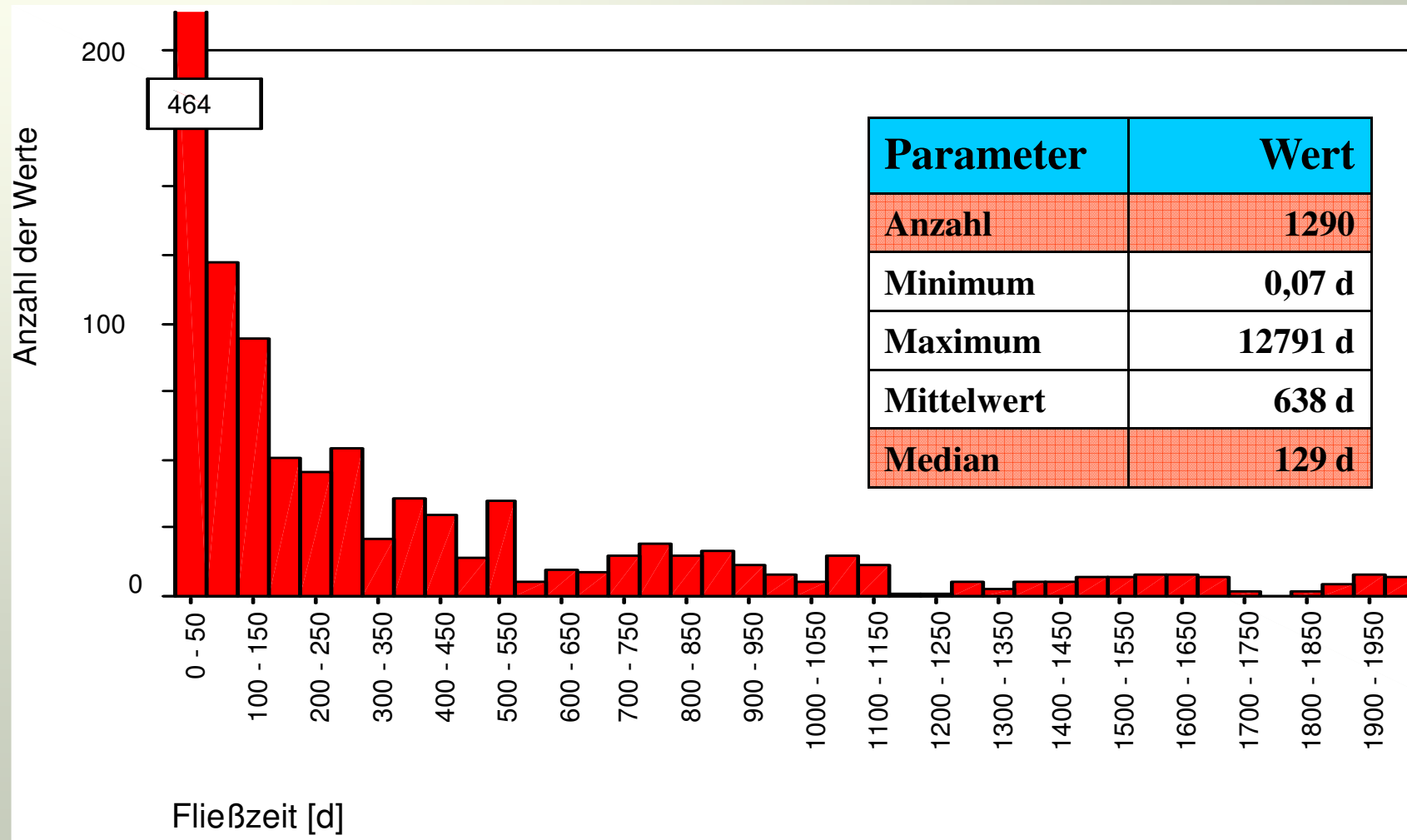
# Ergebnisse der Strömungsmodellierung - Statistiken (Filterbereich/Ufer-Brunnen-Abstand)



# Ergebnisse der Strömungsmodellierung - Statistiken (Entnahmemenge/Ufer-Brunnen-Abstand)



# Ergebnisse der Strömungsmodellierung – Statistische Auswertung



Advektion

Dispersion

Diffusion

(“Verdünnung”)

Hydraulisches Potential

Hydrogeologische Situation

Hydraulische Durchlässigkeit

Strömungsregime

## Transport

Sorption

Abbau

Komplexierung

Kolloidaler Transport

Polarität

Hydrophobizität

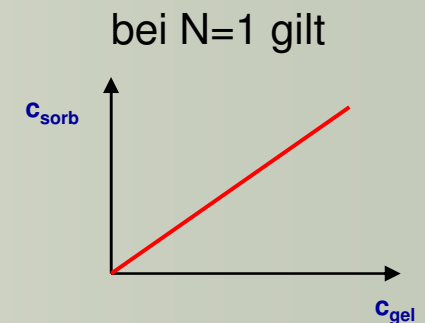
Löslichkeit

Dichte

# Grundlagen Sorption

**Verhältnis der Konzentration der Substanz sorbiert ( $c_{\text{sorb}}$ ) und in der wässrigen Phase gelöst ( $c_{\text{gel}}$ ); in diesem Fall linearer Zusammenhang  $\rightarrow K_d$ -Wert (Henry-Isotherme)**

$$c_{\text{sorb}} = K_F \cdot c_{\text{gel}}^{1/N}$$



**Sorptionskoeffizient im Verhältnis zu Gehalt an organischem Kohlenstoff**

$$K_{OC} = \frac{K_F}{C_{org}}$$

**Retardation: Durch Sorption verursachte Verzögerung des Transportes des Stoffes gegenüber dem Grundwasser**

$$R_d = \frac{v_{a,Wasser}}{v_{a,Substanz}} = 1 + \frac{(1-n)}{n} \rho_s \cdot K_d$$



# Behandlung Sorption

Bisher:  $K_{oc} > 10.000$  l/kg keine Verlagerung (EMEA guideline)

Neu:  $K_{oc} < 10.000$  l/kg Berechnung  $R_d$  mittels  $K_d$

Wirkstoff	Adsorption						Abbau					
	$K_{oc}$ [ml/g]	$K_d$ [ml/g]	$K_F$	Charakterisierung Boden			$DT_{50}$ Wasser aerob [d]	$DT_{50}$ Wasser anaerob [d]	$DT_{50}$ Sediment aerob [d]	$DT_{50}$ Sediment anaerob [d]	$DT_{50}$ Boden [d]	Charakterisierung
				pH	% Sand	% o.c.						
Stoff A	25	0.568		5.7	77.5	2.29	0.9					sandy loam pH Wasser 7.98 pH Sediment 7.11
	146	1.812		6.8	48.4	1.24	1.1					silty clay loam pH Wasser 8.17 pH Sediment 7.19
	381	7.235		6.7	22.1	1.90		3.06				silt loam pH Wasser 7.09 pH Sediment 7.13
	151	2.202		7.2	14.5	1.46						
Koc-Studie valide nach OECD 106, April 2007						Wasser/Sediment-Studie valide nach OECD 308, Mai 2007						

# Behandlung Abbau

**Bisher:  $DT_{90} < 3$  Tage entspricht hohe Abbaubarkeit (EMEA guideline)**

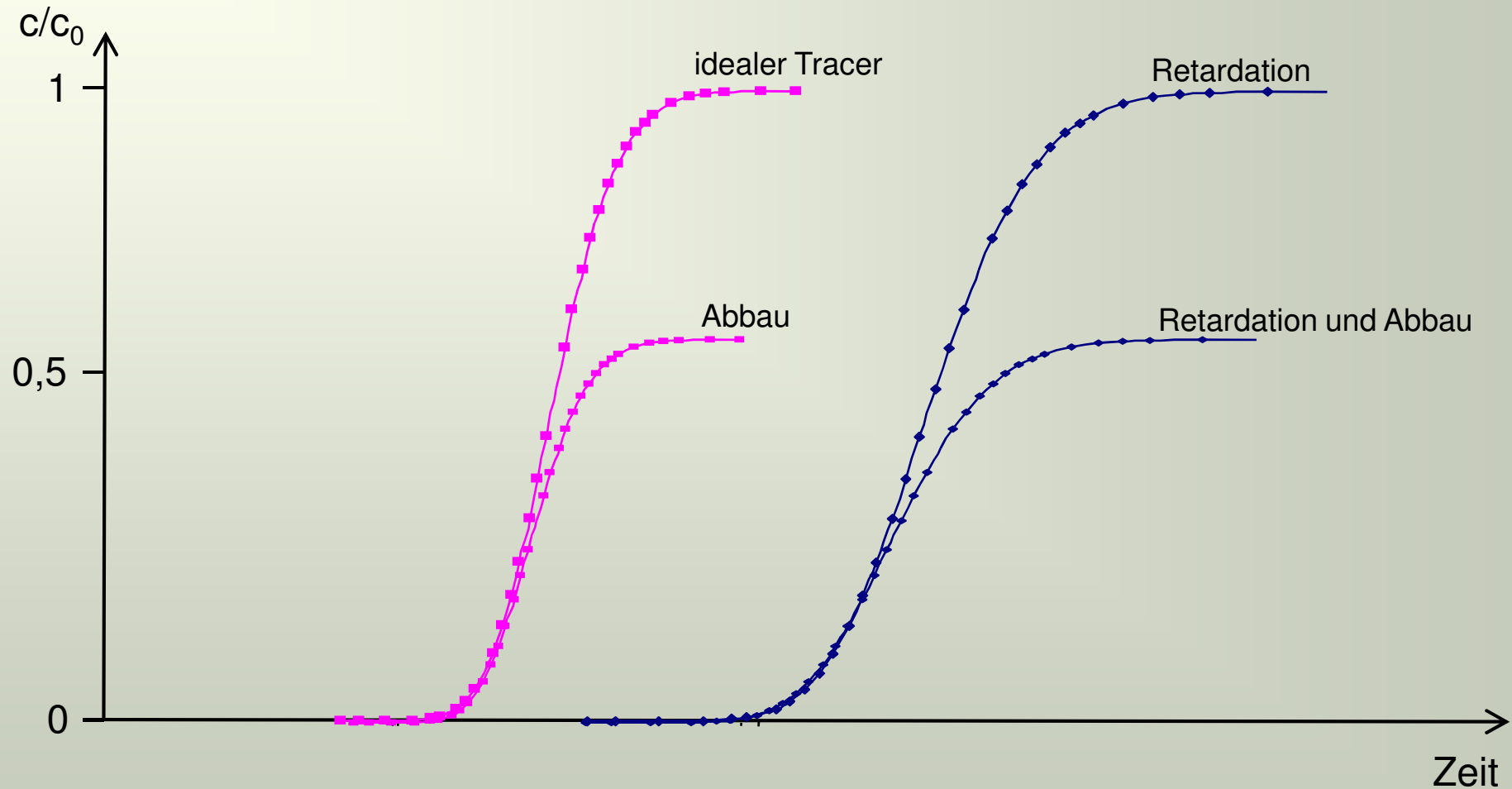
**Neu: Abbaurrate 1. Ordnung  
Trennung in aeroben und anaeroben Abbau  
(soweit Daten hierzu vorhanden)**

**Stoffkonzentration ( $c$ ) zu einem bestimmten Zeitpunkt ist von der Ausgangskonzentration ( $c_0$ ) und der Abbaukonstante ( $\lambda$ ) des Abbaus abhängig**

$$c = c_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{DT_{50}}$$

# Auswirkung von Sorption und Abbau auf den Verlauf der Stoffkonzentration am Ort der Beurteilung bei kontinuierlicher Quelle



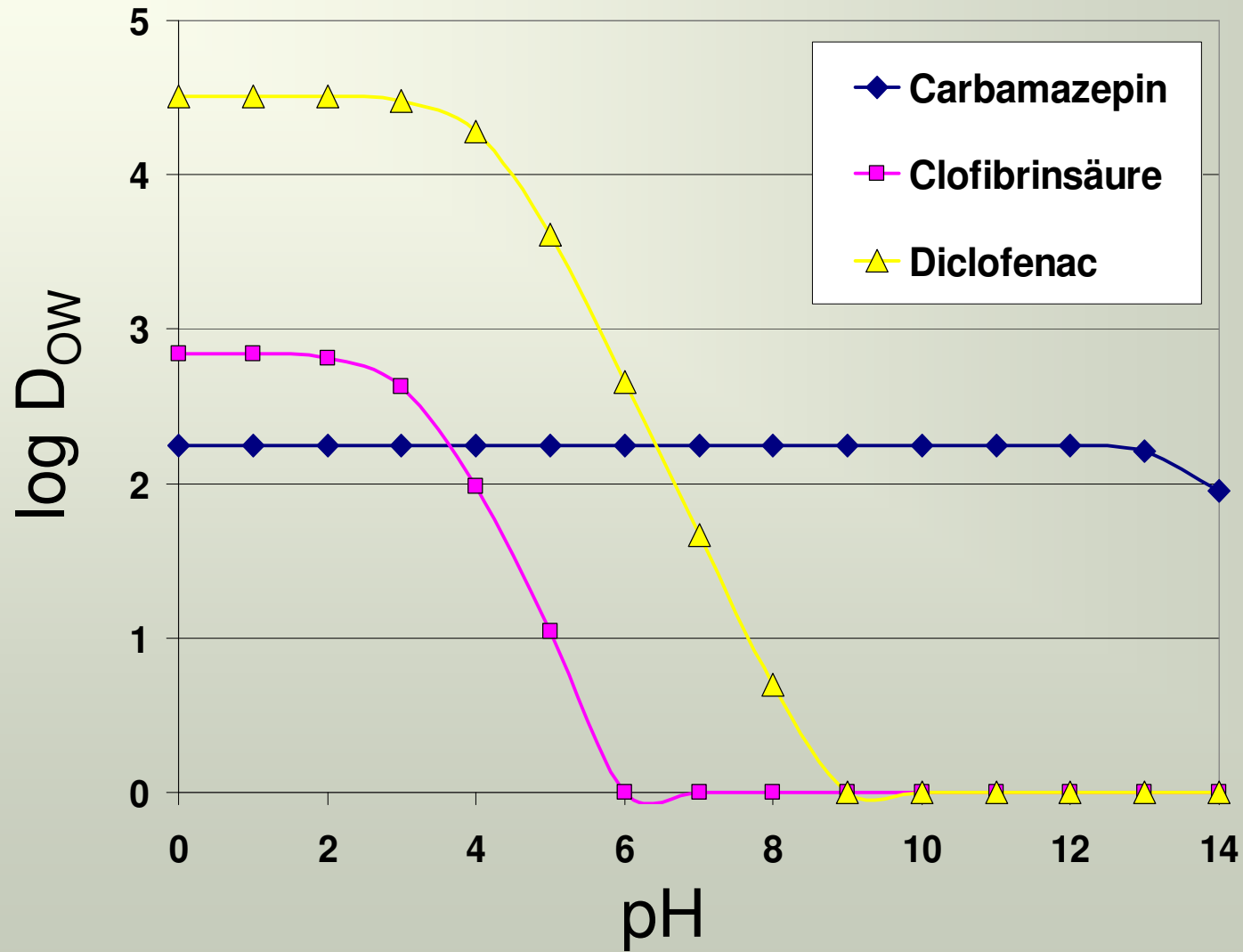
# $K_{OW}$ und Säuredissoziationskonstanten

	$\log K_{OW}$	$pK_s$
Carbamazepin	2.25 <sup>a</sup>	14.0
Clofibrinsäure	2.84 <sup>b</sup>	3.2
Diclofenac	4.51 <sup>c</sup>	4.2
Ibuprofen	3.5 <sup>a</sup>	4.4
Propyphenazon	1.91 <sup>d</sup>	2.4*

•Protoniertes Kation

•a = Syracuse Science Center, b = Henschel et al. (1997), c = Avdeef et al. (1998), d = Scheytt et al. (2005) Water Air and Soil Pollution

# pH-Abhängigkeit der hydrophoben Sorption



# Vergleich der modellierten, berechneten und analysierten $PEC_{GW}$

Standort		Flehe/ Rhein	Flehe/ Rhein	Torgau/ Elbe	Torgau/ Elbe
	Arzneimittelwirkstoff	Carbamazepin	Diclofenac	Diclofenac	Carbamazepin
<b>Stoffparameter</b>					
$K_d$ -Wert	[ml/g]	0,131 <sup>1</sup>	0,572 <sup>1</sup>	0,572 <sup>1</sup>	0,131 <sup>1</sup>
Retardationsfaktor (berechnet)		2,30	6,70	6,70	2,30
Halbwertszeit	[d]	328 <sup>2</sup>	45 <sup>1</sup>	45 <sup>1</sup>	328 <sup>2</sup>
(Ausgangs-)Konzentration Gewässer** (Maximalwert)	[ng/l]	200	110	130	340
<b>Modellparameter und Randbedingungen</b>					
Ufer-Brunnen-Abstand**	[m]	50	50	300	300
Filterbereich Brunnen**	[m u. GOK]	10-17	10-17	35-55	35-55
Entnahme Brunnen**	[m <sup>3</sup> /d]	840	840	3600	3600
Mittlere Fließzeit Uferfiltrat**	[d]	35	35	>150	>150
Durchlässigkeitsbeiwerte** $k_f$	[m/s]	0,001	0,001	0,002	0,002
<b>Ergebnisse im Vergleich</b>					
Modellierte Fließzeit	[d]	33	33	210	210
<i>Konzentration am Brunnen [ng/l] analysiert**</i>		<b>220</b>	<b>&lt;NG</b>	<b>&lt;NG</b>	<b>86</b>
<i>Konzentration am Brunnen [ng/l] analytisch berechnet</i>		<b>177</b>	<b>14</b>	<b>0</b>	<b>164</b>

<sup>1</sup> Scheytt et al. 2006; <sup>2</sup> Löffler et al. 2005; \*\*Angaben Wasserwerksbetreiber

# Zusammenfassung

- Grundwasserströmungsmodellierung → **Fließzeiten** in Abhängigkeit von den Spannweiten der Standortparameter (Datenmatrix)
- Berechnung der Retardation → **verlängerte Fließzeiten (Verweilzeit)** für die Substanz
- Berechnung des Abbaus auf Basis der Verweilzeiten → Konzentrationen im Entnahmebrunnen (**PEC<sub>GW</sub>**)
- Computeranwendung zur Berechnung der PEC<sub>GW</sub> (Eingabemaske)

## Beispiel: Berechnung der zu erwartenden Konzentration am Entnahmebrunnen

### 1. Schritt: Retardation berechnen

gegeben:

$K_d = 2 \text{ ml/g}$  → aus Wirkstoffdatenblatt entnehmen

$n = 0,35$  → Annahme

$\rho_s = 2,65 \text{ g/cm}^3$  → Annahme

$c_0 = 10 \text{ ng/l}$  → Annahme

### Retardation:

$$R_d = 1 + \left( \frac{1-n}{n} \right) * \rho_s * K_d$$

$$R_d \approx 11$$

### 2. Schritt: Abstandsgeschwindigkeit berechnen

gegeben:

$l = 10 \text{ m}$  → Fallannahme (als Standortbedingung)

$t = 20 \text{ d}$  → Fallannahme (Ergebnis aus Strömungsmodellierung)

$$v_{a,Wasser} = \frac{l}{t}$$

$$v_{a,Wasser} = 0,5 \text{ m/d}$$

$$v_{a,Substanz} = \frac{v_a}{R_d}$$

$$v_{a,Substanz} = 0,045 \text{ m/d}$$

der Stoff braucht für die Strecke von 10m ca. **220 Tage**



## Fortsetzung Beispiel

3. Schritt: *Abbau*

gegeben:

$DT_{50} = 100 \text{ d} \rightarrow$  aus Wirkstoffdatenblatt entnehmen

**Abbau:**

$$c = c_0 * e^{-\lambda * t}$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{DT_{50}}$$

$$\lambda = 0,00693 \text{ d}^{-1}$$

$$\underline{c = 2,18 \text{ ng/l}}$$