



ÜBERPRÜFUNG DES REINIGUNGSEFFEKTS

AUSWAHL GEEIGNETER ORGANISCHER SPURENSTOFFE

Der Reinigungseffekt weitergehender Abwasserbehandlungsverfahren wie Ozonung oder Pulveraktivkohle-Adsorption soll anhand einzelner Spurenstoffe überprüft werden. Dazu werden zwölf Mikroverunreinigungen vorgeschlagen, die schweizweit verbreitet vorkommen, mit gängigen analytischen Methoden messbar sind, in der biologischen Reinigungsstufe ungenügend abgebaut werden und repräsentativ für die Gesamtfracht an organischen Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser sind.

Christian Götz*, Envilab AG

Johanna Otto; Heinz Singer*, Eawag

RÉSUMÉ

CONTRÔLE DE L'EFFET DE NETTOYAGE – SÉLECTION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES APPROPRIÉS

L'effet de nettoyage de procédés avancés de traitement des eaux usées, comme l'ozonation ou l'adsorption de charbon actif en poudre, doit être vérifié à l'aide de différents micropolluants. En outre, 12 substances organiques très répandues en Suisse sont proposées. Celles-ci peuvent être mesurées avec des méthodes d'analyse courantes, sont insuffisamment dégradées dans l'étape de nettoyage biologique et représentatives de la charge totale de micropolluants organiques dans les eaux usées communales. De nouvelles possibilités d'analyse ont été utilisées pour constituer cette liste de substances qui permettent de déterminer simultanément les quantités allant jusqu'à 400 substances. Les substances ont été divisées en deux catégories: les substances très bien adsorbables ou oxydables (élimination > 80%) et celles qui sont bien adsorbables ou oxydables (élimination entre 50% et 80%). Le rapport entre les substances des deux catégories doit être de 2:1 pour le contrôle de la performance de nettoyage des stations d'épuration aménagées.

EINLEITUNG

Um den Eintrag von Mikroverunreinigungen in Schweizer Oberflächengewässer zu minimieren, werden in den nächsten Jahren zahlreiche Kläranlagen mit einer weitergehenden Reinigungsstufe ausgestattet. Die Gewässerschutzverordnung (GSchV), die aktuell überarbeitet wird, wird voraussichtlich vorschreiben, dass die ausgebauten Kläranlagen einen Reinigungseffekt von 80% gegenüber Rohabwasser in Bezug auf ausgewählte Mikroverunreinigungen erzielen müssen. Diese Reinigungsleistung muss durch kantonale Vollzugsbehörden überwacht werden.

Im Jahr 2009 wurde vom eidgenössischen Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK) ein erster Vorschlag zu einer entsprechenden Anpassung der GSchV in die Vernehmlassung gegeben. In diesem Entwurf wurde für die betroffenen Abwasserreinigungsanlagen (ARA) ein Reinigungseffekt für organische Spurenstoffe von 80% gegenüber Rohabwasser gefordert. Begleitend wurde ein Vorschlag zur Überprüfung dieses Reinigungseffekts anhand von Leitsubstanzen ausgearbeitet. Es wurden fünf organische Spurenstoffe bestimmt, die sich für eine solche Überwachung eignen [1]. Ende 2014 wurde eine überarbeitete Version in die Anhörung geschickt. Die An-

* Kontakt: christian.goetz@envilab.ch; heinz.singer@eawag.ch

Alle Autoren haben im gleichen Umfang zum Artikel und Projekt beigetragen

hörung dauert bis am 31. März 2015. Der geforderte Reinigungseffekt von 80% soll wie im ersten Vorschlag von 2009 anhand geeigneter organischer Substanzen überprüft werden. Diese Stoffe sollen in einer Verordnung des UVEK festgelegt werden. Um eine geeignete Stoffauswahl zu treffen, wurde die bisher ausgewählte Stoffliste reevaluiert, angepasst und auf insgesamt zwölf Stoffe erweitert (im Folgenden ebenfalls Leitsubstanzen genannt). Diese Erweiterung ist erforderlich, da das Vorkommen von Mikroverunreinigungen in Schweizer Abwässern Schwankungen unterliegt. Diese Schwankungen entstehen massgeblich durch Veränderungen am Substanzmarkt wie beispielsweise durch Neuzulassungen von Medikamenten oder Verboten bisher verwendeter Substanzen. Den Vollzugsbehörden wird durch eine erweiterte Leitsubstanzliste mehr Freiraum bei der Substanzauswahl zur Überprüfung des Reinigungseffekts gewährleistet: Falls in einer bestimmten ARA eine Leitsubstanz beispielsweise nicht in den für die Überprüfung erforderlichen Konzentrationen vorkommt, ist es möglich, auf andere Leitsubstanzen auszuweichen.

SUBSTANZAUSWAHL

KRITERIEN FÜR LEITSUBSTANZEN

Um eine geeignete Auswahl an Stoffen für die Überwachung der Reinigungsleistung weitergehender Verfahren in Kläranlagen herleiten zu können, soll eine möglichst breite Auswahl von Schadstoffen berücksichtigt werden. Basierend auf bisherigen Befunden von Messungen in Kläranlagen und unter Einbezug von Eawag-Expertenwissen sowie unter Berücksichtigung von nationalen und internationalen Befunden in verschiedenen Monitoringstudien, wurden insgesamt rund 400 potenziell abwasserrelevante Substanzen definiert, die als Basis für die Stoffauswahl der Leitsubstanzen herangezogen werden sollen [2, 3, 4].

Für die quantitative Analyse dieser rund 400 Stoffe wurde eine an der Eawag neu entwickelte Screening-Methode eingesetzt. Mit der verwendeten Methode, die auf Flüssigchromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie basiert, können diese Substanzen simultan quantitativ im Abwasser bestimmt werden [5]. Die Methodik erlaubt den spurenanalytischen Nachweis von Pharmazeutika, Pestiziden, Bioziden, In-

dustrie- und Haushaltschemikalien sowie deren Transformationsprodukte.

Ausgehend von den über 400 Stoffen dieser Basisstoffliste wurden die Leitsubstanzen bestimmt, indem die Stoffliste mittels verschiedener Kriterien schrittweise eingengt wurde. Die Leitsubstanzen stehen stellvertretend für zahlreiche Chemikalien mit gleichen oder ähnlichen chemischen Eigenschaften, Eintragsmustern und Eintragspfaden. Als Kriterien für die Auswahl der Leitsubstanzen wurden folgende herangezogen:

- verbreitetes Vorkommen in Schweizer Kläranlagen
- Persistenz in den heute eingesetzten Reinigungsverfahren
- Abbaubarkeit mit weitergehenden Verfahren mit einer Breitbandwirkung
- Messbarkeit mit gängigen analytischen Verfahren

Das Einengungsverfahren der Basisstoffliste und die angewandten Kriterien sind in *Figur 1* schematisch dargestellt. Die im Artikel verwendeten Bezeichnungen für die verschiedenen Stofflisten sind auf der rechten Seite der Abbildung aufgeführt. Um die Kriterien für diese gesamte Basisstoffliste zu überprüfen und geeignete

Leitsubstanzen zu eruieren, wurden zwei Messkampagnen durchgeführt.

MESSKAMPAGNEN

Substanzinventarisierung und Elimination in der biologischen Reinigungsstufe
In der ersten Messkampagne (Messkampagne CH) wurde eine Auslegeordnung aller in Schweizer Abwässern vorkommenden Mikroverunreinigungen vorgenommen und die Reinigungsleistung der konventionellen ARA überprüft. Bei dieser Substanzinventarisierung wurden rund 400 Substanzen in verschiedenen Schweizer Kläranlagen untersucht. Diese Substanzen gehören allen wichtigen abwasserrelevanten Substanzklassen, wie Pflanzenschutzmitteln (ca. 130), Bioziden (ca. 20), Pharmazeutika (ca. 200), perfluorierten Tensiden (18), oder sonstigen Verbindungen wie Lebensmittelzusätzen, Korrosionsschutzmitteln etc. an. Durch diese stoffliche Bestandsaufnahme wurde gewährleistet, dass eine möglichst breite Substanzpalette die Grundlage für die Auswahl geeigneter Leitsubstanzen für kommunales Abwasser bildet und keine Substanzgruppe aufgrund selektiver Substanzauswahl überrepräsentiert

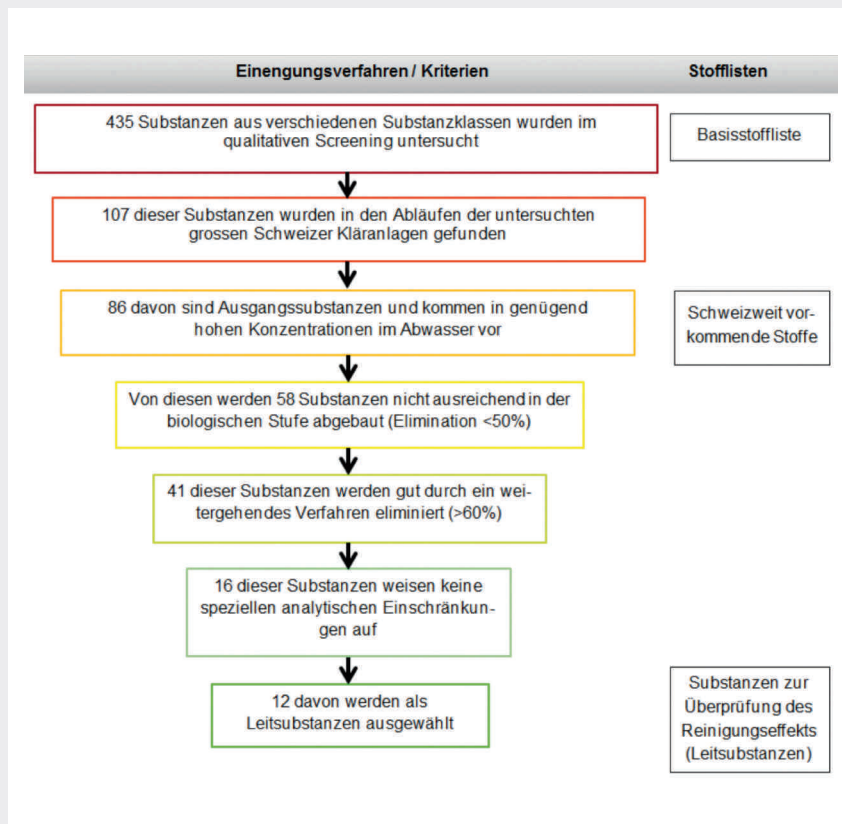


Fig. 1 Vorgehen zur Auswahl der Substanzen für die Überprüfung des Reinigungseffekts weitergehender Verfahren

Méthode de sélection des substances pour le contrôle de l'effet de nettoyage procédé avancé

wird. Des Weiteren wurde in der Messkampagne CH ermittelt, welche Substanzen nach der üblichen mechanisch-biologischen Reinigung noch im Abwasser vorkommen, das heisst nicht ausreichend eliminiert werden.

Über 85% der analysierten Stoffe wiesen eine Bestimmungsgrenze von <100 ng/l im Ablauf der Biologie und über 70% eine Bestimmungsgrenze von <100 ng/l im Zulauf der ARA auf. Insgesamt wurden 225 Substanzen inkl. Transformationsprodukte in mindestens einer der untersuchten Kläranlagen nachgewiesen. Davon wurden 86 Ausgangssubstanzen in allen untersuchten grösseren kommunalen Kläranlagen gefunden (vgl. Fig. 1). Diese 86 schweizweit vorkommenden Stoffe bestanden aus Arzneimitteln ($\Sigma=65$ inkl. zwei isobare Substanzen und ein Transformationsprodukt), Süsstoffen ($\Sigma=4$), Korrosionsschutzmitteln ($\Sigma=3$), Pflanzenschutzmitteln und Bioziden ($\Sigma=10$) und vier weiteren Substanzen. D.h. rund 75% aller überall nachgewiesenen organischen Spurenstoffe waren Arzneimittel. Dies ist insbesondere auf deren Verbrauchsmuster zurückzuführen: Arzneimittel werden im kommunalen Bereich regelmässig ins Abwasser eingetragen und deren Eintrag hängt nicht von Witterungsbedingungen ab, wie dies beispielsweise bei Pflanzenschutzmitteln und im Aussenbereich eingesetzten Bioziden der

Fall ist. In Fig. 2 ist der Median der Konzentrationen aller regelmässig im Abwasser detektierten Arzneimittel abgebildet. Dargestellt ist der Median gemittelt über die untersuchten grossen Kläranlagen. Die Fehlerbalken wurden mittels Standardabweichung des Medians berechnet. Da auf eine wiederholte Messung mit verdünnten Probenextrakten verzichtet wurde, konnten nur Konzentrationen bis 4000 ng/l exakt quantifiziert werden. Alle Werte >4000 ng/l lagen über dem Kalibrationsbereich und sind somit als Orientierungswerte zu betrachten. Der Median der Konzentration aller quantifizierten schweizweit vorkommenden Stoffe beträgt 245 ng/l im Zulauf und 120 ng/l im Ablauf des Nachklärbeckens.

Elimination in der weitergehenden Reinigungsstufe

In der zweiten Messkampagne (Messkampagne D) wurde die Elimination durch die verschiedenen erweiterten Reinigungsstufen (PAK und Ozonung) für alle in Schweizer Abwässern vorkommenden Mikroverunreinigungen bestimmt. Bis zum Zeitpunkt dieser Arbeit gab es noch keine kommunalen Kläranlagen in der Schweiz, die mit einer erweiterten Reinigungsstufe ausgestattet waren. Deshalb wurde für diese Messung auf Kläranlagen in Deutschland zurückgegriffen. Seit längerer

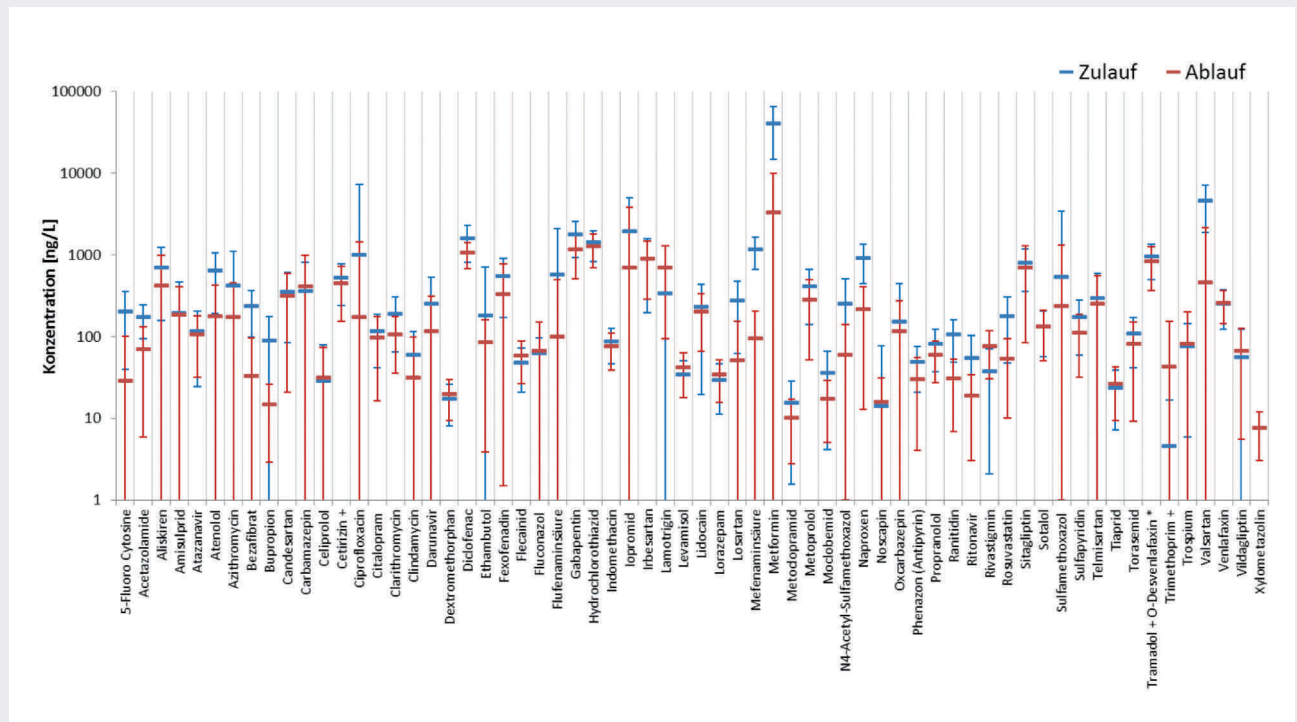


Fig. 2 Median der Konzentrationen aller Arzneimittel ($\Sigma=65$ inkl. zwei isobare Substanzen und ein Transformationsprodukt), die in den grossen untersuchten Kläranlagen im Ablauf gefunden wurden. Bei den Substanzen, die mit einem * angegeben sind, können die Konzentrationen nur als Summe der Substanzen angegeben werden. Dieses sind isobare Substanzen. Isobare Substanzen konnten zwar anhand der hoch aufgelösten Produktionenspektren (HR-MSMS-Spektren) jeweils identifiziert, aber nicht einzeln quantifiziert werden. Aus diesem Grund wurden die entsprechenden Substanzen als Summe angegeben. Die mit + gekennzeichneten Substanzen konnten nicht exakt quantifiziert werden, die Konzentrationen stellen daher einen Näherungswert dar. Die Fehlerbalken repräsentieren die einfache Standardabweichung berechnet anhand des Medians

Médiane des concentrations de tous les médicaments ($\Sigma=65$ y compris deux substances isobares et un produit de transformation) qui ont été enregistrées à la sortie des grandes stations d'épuration analysées. Dans le cas des substances marquées d'un *, les concentrations peuvent être indiquées uniquement comme somme des substances. Il s'agit de substances isobares. Bien que les substances isobares aient pu être identifiées à l'aide des spectres de production à haute résolution (spectres HR-MSMS), elles n'ont pas pu être quantifiées individuellement. C'est pourquoi la valeur indiquée pour les substances concernées est une somme. Les substances signalées par le signe + n'ont pas pu être quantifiées avec précision, les concentrations sont donc indiquées par une valeur approximative. Les barres d'erreurs représentent le simple écart-type calculé à l'aide de la médiane

Stoffe	Schweizweites Vorkommen	Abbau			Analytische Machbarkeit #	Andere Schwierigkeiten	Geeignet als Leitsubstanz
		Biologie (CH)	Ozon (D)	PAK (D)			
Geeignete Leitsubstanzen							
Atiskiren	Ja	3%	96%	97%			Ja
Amisulprid	Ja	5%	90%	97%			Ja
Benzotriazol	Ja	31%	63%	85%			Ja
Candesartan	Ja	1%	72%	59%			Ja
Carbamazepin	Ja	-22%	96%	91%			Ja
Citalopram	Ja	4%	85%	96%			Ja
Clarithromycin	Ja	35%	92%	78%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Ja
Diclofenac	Ja	29%	97%	90%			Ja
Hydrochlorothiazid	Ja	9%	78%	88%			Ja
Irbesartan	Ja	3%	67%	85%			Ja
Mecoprop	Ja	21%	64%	63%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Ja
Metoprolol	Ja	24%	71%	94%			Ja
Oxcarbazepin	Ja	23%	72%	88%			Ja
Sitagliptin	Ja	-26%	65%	97%			Ja
Sotalol	Ja	-6%	96%	83%			Ja
Venlafaxin	Ja	10%	79%	84%			Ja
Nicht geeignet als Leitsubstanz aufgrund konzeptioneller oder analytischer Einschränkungen							
4- und 5-Methyl-Benzotriazol *	Ja	41%	64%	84%		Ähnlich zu Benzotriazol	Nein
Azithromycin	Ja	37%	94%	87%	Hoher LOQ	Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Carbendazim	Ja	13%	82%	86%		Sehr tiefe Konzentrationen	Nein
Celiprolol	Ja	-8%	94%	93%		Sehr tiefe Konzentrationen	Nein
Cetirizin	Ja	2%	93%	82%		Eventuelle Saisonalität	Nein
Diuron	Ja	13%	72%	99%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Ethambutol	Ja	37%	87%	66%	Hoher LOQ		Nein
Fexofenadin	Ja	2%	81%	91%	Hoher LOQ		Nein
Indomethacin	Ja	-1%	99%	53%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Lidocain	Ja	5%	87%	87%	Teilweise hoher LOQ		Nein
Methadon	Ja	11%	79%	91%		Tiefe Konzentrationen	Nein
Oxazepam	Ja	-6%	60%	90%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Phenazon (Antipyrin)	Ja	22%	92%	69%		Tiefe Konzentrationen	Nein
Propranolol	Ja	34%	77%	62%	Hoher LOQ		Nein
Sulfapyridin	Ja	41%	97%	72%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Tiaprid	Ja	7%	66%	93%		Tiefe Konzentrationen	Nein
Telmisartan	Ja	3%	98%	94%	Hoher LOQ		Nein
Torasemid	Ja	12%	79%	86%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Tramadol + O-Desvenlafaxin *	Ja	8%	86%	69%	Isobare Substanzen		Nein
Nicht geeignet als Leitsubstanz aufgrund ungenügenden Abbaus durch Ozon und/oder PAK							
Moclobemid	Ja	46%	75%	n. b.		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Vildagliptin	Ja	-11%	88%	38%		Tiefe Konzentrationen	Nein
Acesulfam	Ja	8%	54%	42%			Nein
Atazanavir	Ja	13%	n. b.	89%	Hoher LOQ		Nein
Darunavir	Ja	23%	n. b.	93%			Nein
Dextromethorphan	Ja	-18%	n. b.	n. b.		Sehr tiefe Konzentrationen	Nein
Dinoseb	Ja	6%	n. b.	n. b.		Sehr tiefe Konzentrationen	Nein
Fluconazol	Ja	-14%	36%	65%			Nein
Gabapentin	Ja	29%	10%	2%	Hoher LOQ		Nein

Tab. 1

Stoffe	Schweizweites Vorkommen	Abbau			Analytische Machbarkeit #	Andere Schwierigkeiten	Geeignet als Leitsubstanz
		Biologie (CH)	Ozon (D)	PAK (D)			
Lorazepam	Ja	-2%	n. b.	n. b.		Tiefe Konzentrationen	Nein
Metolachlor	Ja	25%	n. b.	86%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Noscapin	Ja	-9%	n. b.	49%		Tiefe Konzentrationen	Nein
Sucralose	Ja	0%	36%	48%			Nein
Triethylphosphat	Ja	-16%	n. b.	n. b.	Sehr kontaminationsanfällige Substanz		Nein
Nicht geeignet als Leitsubstanz aufgrund ausreichenden Abbaus in der biologischen Stufe							
5-Fluoro Cytosine	Ja	76%	n. b.	n. b.		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Acetazolamide	Ja	55%	16%	88%		Sehr tiefe Konzentrationen	Nein
Atenolol	Ja	68%	67%	94%			Nein
Bezafibrat	Ja	81%	71%	88%			Nein
Bupropion	Ja	69%	94%	87%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Ciprofloxacin	Ja	80%	88%	91%			Nein
Climbazol	Ja	56%	93%	97%		Tiefe Konzentrationen	Nein
Clindamycin	Ja	n. b.	94%	87%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Coffein	Ja	100%	**	**			Nein
Cyclamat	Ja	100%	**	**			Nein
Fipronil	Ja	n. b.	5%	85%		Nur im Ablauf messbar	Nein
Flecainid	Ja	-32%	66%	96%		Tiefe Konzentrationen	Nein
Flufenaminsäure	Ja	67%	95%	93%	Hoher LOQ		Nein
Iopromid	Ja	59%	n. b.	68%	Hoher LOQ		Nein
Lamotrigin	Ja	-78%	43%	77%		Wird aus Metabolit in der Kläranlage rückgespalten	Nein
Levamisol	Ja	-29%	82%	95%		Tiefe Konzentrationen	Nein
Losartan	Ja	85%	96%	84%			Nein
MCPA	Ja	67%	63%	80%		Tiefe Konzentrationen	Nein
Mefenaminsäure	Ja	87%	n. b.	46%	Hoher LOQ		Nein
Metformin	Ja	91%	21%	53%	Hoher LOQ		Nein
Metoclopramid	Ja	63%	98%	92%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Naproxen	Ja	78%	84%	85%	Hoher LOQ		Nein
N-N-diethyl-3methylbenzamid (DEET)	Ja	90%	46%	61%		Eventuelle Stossbelastung	Nein
Ranitidin	Ja	62%	98%	97%			Nein
Ritonavir	Ja	56%	84%	76%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Rivastigmin	Ja	-109%	n. b.	72%			Nein
Rosuvastatin	Ja	66%	n. b.	n. b.			Nein
Saccharin	Ja	96%	**	**	Hoher LOQ		Nein
Sulfamethoxazol & N4-Acetyl-Sulfamethoxazol *	Ja	65%	96%	19%		Muss immer mit Metabolit gemessen werden	Nein
Thiamethoxam	Ja	n. b.	n. b.	n. b.		Tiefe Konzentrationen	Nein
Trimethoptim	Ja	n. b.	97%	84%		Teilweise tiefe Konzentrationen	Nein
Trospium	Ja	-40%	56%	97%		Tiefe Konzentrationen	Nein
Valsartan	Ja	93%	63%	89%			Nein
Xylometazolin	Ja	n. b.	60%	70%		Nur im Ablauf messbar	Nein

Schweizweites Vorkommen bedeutet in allen untersuchten grossen Kläranlagen. Die Ozonkonzentration betrug ca. 0,75 mg O₃/g DOC und die PAK-Konzentration lag bei ca. 10 g PAK/m³ Abwasser. # = Probleme bei der Analyse des jeweiligen Stoffes mit der verwendeten Methode werden als Hinweis auf eine analytisch schwierige Analyse gewertet. n. b. = nicht bestimmbar, da Konzentration unter der Bestimmungsgrenze liegt. * = Substanzen können nur zusammen analysiert werden. ** = Durch die biologische Stufe wird schon fast alles abgebaut, sodass Elimination durch PAK und Ozon kaum noch berechenbar ist. Für alle Eliminationen ist von einem Messfehler von 20% auszugehen. Einer stark negativen Elimination liegt eine Rückspaltung aus dem Metabolit der Substanz in der Kläranlage zugrunde. LOQ = Bestimmungsgrenze (limit of quantification)

Tab. 1 Abgleich der Eignungskriterien zur Überprüfung des Reinigungseffekts für die 86 schweizweit vorkommenden Stoffe. Wenn alle Eignungskriterien erfüllt sind, sind die Substanzen zur Überprüfung des Reinigungseffekts geeignet
 Alignement des critères d'aptitude - contrôle de l'effet de nettoyage pour les 86 substances présentes en Suisse. Si tous les critères d'aptitude sont respectés, les substances conviennent pour le contrôle de l'effet de nettoyage

Zeit gibt es dort einige mit einer erweiterten Reinigungsstufe ausbaute kommunale Kläranlagen. In dieser Messkampagne wurden vier Anlagen, die mit einer PAK-Stufe ausgerüstet sind, und zwei Anlagen, die eine Ozonung als erweiterte Reinigungsstufe besitzen, untersucht. Aus diesen Messdaten wurde die Elimination der Stoffe in den weitergehenden Verfahren ermittelt.

ENDAUSWAHL DER LEITSUBSTANZEN

Aufgrund der Resultate der zwei Messkampagnen konnte die Liste der für die Überprüfung der Reinigungsleistung infrage kommenden Stoffe weiter eingeeengt werden (vergl. Fig. 1). Es wurden für das weitere Auswahlverfahren nur Stoffe berücksichtigt, die in der biologischen Stufe im Mittel zu weniger als 50% abgebaut werden. Dazu wurden die Daten der Messkampagne CH herangezogen. Die Anzahl infrage kommender Substanzen wurde so auf 58 eingeeengt. Im Weiteren wurden nur Substanzen berücksichtigt, die durch eines der untersuchten weitergehenden Verfahren zu mehr als 60% abgebaut werden. Dazu wurden die Daten der Messkampagne D ausgewertet. Mit diesem Kriterium wurde die Anzahl Stoffe auf 41 reduziert. Die aus den Auswertungen der beiden Messkampagnen resultierenden Abbauleistungen der unterschiedlichen Stufen sind in *Tabelle 1* zusammengefasst.

Als letztes Kriterium wurde die Eignung für die Analyse mittels gängiger Messverfahren berücksichtigt. Dabei wurden neben spezifischen analytischen Schwierigkeiten auch die analytischen Bestimmungsgrenzen und die im Abwasser vorkommenden Konzentrationen in Relation gesetzt. Um eine Abbauleistung von mindestens 80% zuverlässig bestimmen und den Abbau über die gesamte Anlage bilanzieren zu können, muss die analytische Bestimmungsgrenze der Leitsubstanzen im Abwasser nach der weitergehenden Behandlung mindestens einen Faktor 10 unterhalb der im Zulauf vorkommenden Konzentrationen liegen. Diese Forderung stellt eine Mindestanforderung an die Bestimmungsgrenze der verwendeten Methode dar, da es zu berücksichtigen gilt, dass die Messunsicherheit in der Nähe der Bestimmungsgrenze deutlich zunimmt. Wendet

man diese Kriterien an, reduziert sich die Substanzliste auf 16 grundsätzlich geeignete Substanzen. Um die 16 Substanzen auf die gewünschte Anzahl an Leitsubstanzen (12 Stoffe) einzuzengen, wurden möglichst Stoffe aus unterschiedlichen Substanzgruppen ausgewählt, um die gesamte in der Kläranlage vorkommende Stoffvielfalt abzudecken. Dies heisst auch, dass in der Liste der Leitsubstanzen viele Pharmazeutika enthalten sein müssen, da diese am häufigsten in Kläranlagen gefunden werden. In einer Expertenrunde mit Vertretern der Eawag und privaten analytischen Laboren sowie unter Einbezug des Kompetenznetzwerks der kantonalen Gewässerschutz- und Umweltschutzzentren (Lab'Eaux) wurden aus den 16 Stoffen die 12 Leitsubstanzen definiert. Dabei sind die Substanzen in sehr gut adsorbierbare oder oxidierbare Stoffe (Elimination >80%) und gut adsorbierbare bzw. oxidierbare Stoffe (Elimination zwischen 50% und 80%) eingeteilt. Die Stoffliste ist in *Tabelle 2* wiedergegeben.

ÜBERPRÜFUNG DER REINIGUNGSLEISTUNG

Angelehnt an die Verteilungshäufigkeit von sehr gut zu gut adsorbierbaren bzw. oxidierbaren Stoffen wurde für die Überprüfung der Reinigungsleistung ausgebauter Kläranlagen das Stoffverhältnis zwischen den zwei Kategorien auf 2:1 festgelegt. Dabei sollen mindestens vier Stoffe aus der Kategorie 1 (sehr gut eliminierbare Stoffe) und mindestens zwei Stoffe aus der Kategorie 2 (gut eliminierbare Stoffe) ausgewertet werden. Bei den in den zwei Messkampagnen untersuchten Stoffen kommen circa doppelt so häufig sehr gut wie gut eliminierbare Substanzen in den Kläranlagen vor. Die vorliegende Stoffauswahl von zwölf Stoffen, von denen mindestens sechs gemessen und ausgewertet werden müssen, gibt den Anlagenbetreibern und kantonalen Vollzugsbehörden eine gewisse Flexibilität bei der Überwachung des Reinigungseffekts. Es soll den kantonalen Laboratorien überlassen werden, welche der Stoffe in ihre gängige analytische Methode passen und somit untersucht werden. Mit dem Verhältnis 2:1 sollte ein Erreichen eines mittleren Reinigungseffekts von 80% gegenüber dem Rohabwasser unter

	Substanzen	Stoffgruppe	Abbau Biologie	Elimination Ozonung	Elimination Aktivkohle
Kategorie 1: Sehr gut adsorbierbare/oxidierbare Stoffe	Amisulprid	Arzneimittel – Psychopharmakum	Gelb	Blau	Blau
	Carbamazepin	Arzneimittel – Antiepileptikum	Gelb	Blau	Blau
	Citalopram	Arzneimittel – Antidepressivum	Gelb	Blau	Blau
	Clarithromycin	Arzneimittel – Antibiotikum	Gelb	Blau	Blau
	Diclofenac	Arzneimittel – Analgetikum	Gelb	Blau	Blau
	Hydrochlorothiazid	Arzneimittel – Diuretikum	Gelb	Blau	Blau
	Metoprolol	Arzneimittel – Betablocker	Gelb	Blau	Blau
Venlafaxin	Arzneimittel – Antidepressivum	Gelb	Blau	Blau	
Kategorie 2: gut adsorbierbare/oxidierbare Stoffe	Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	Gelb	Grün	Grün
	Candesartan	Arzneimittel – Antihypertonikum	Gelb	Grün	Blau
	Irbesartan	Arzneimittel – Antihypertonikum	Gelb	Grün	Blau
	Mecoprop	Biozid / Pflanzenschutzmittel	Gelb	Grün	Grün

Blau = Elimination über 80%, Grün = Elimination zwischen 50 und 80% und Gelb = unter 50% Elimination

Tab. 2 Die 12 ausgewählten Leitsubstanzen zur Überprüfung des Reinigungseffekts weitergehender Verfahren aufgeteilt nach sehr gut und gut adsorbierbaren bzw. oxidierbaren Stoffen

Les 12 substances sélectionnées pour le contrôle de l'effet de nettoyage de procédés avancés, divisées en substances très bien et bien adsorbables ou oxydables

DANK AN

Vielen Dank für die Mitarbeit, die Analytik und die fachliche Begleitung an *Bernadette Vogler, Fabian Deuber, Philipp Longrée, Christa S. McArdell, Nadine Czekalski, Juliane Hollender* (alle Eawag), *Michel Schärer* (BAFU), *Christian Abegglen* und *Pascal Wunderlin* (beide VSA) und an alle Mitglieder der Fachgruppe LC-MS des Lab'Eaux.

stabilen Betriebsbedingungen möglich sein. Bei der Ermittlung des Reinigungseffektes ist das arithmetische Mittel des Reinigungseffektes der sechs Einzelstoffe massgeblich.

OFFENE FRAGEN

Die Datengrundlage für die Berechnung der Eliminationen der Leitsubstanzen ist noch relativ dünn ist. Es bleibt abzuwarten, ob diese Eliminationen im Routinebetrieb für verschiedene Anlagentypen mit unterschiedlicher Abwasserzusammensetzung bestätigt werden können. Den kantonalen Laboratorien steht es frei, ihre eigenen Analysemethoden zu verwenden. Um unter diesen Randbedingungen belastbare und vergleichbare Eliminationswerte zu erhalten, sollten Empfehlungen

für die anzuwendende Analyseverfahren und das Probeentnahmeverfahren hinsichtlich Durchführung und anzustrebender Genauigkeit getätigt werden. Dazu zählen verschiedene Aspekte wie zum Beispiel, wann die Proben genommen werden (werktags oder am Wochenende), wie viele Einzelproben zu einer Mischprobe vereint werden oder ob das Probeentnahmeschema zeit-, fluss- oder volumenproportional erfolgen soll. Eventuell könnten Mehrfachmessungen derselben Probe helfen, den Bestimmungsfehler der Elimination möglichst gering zu halten, obgleich eine Messunsicherheit von ca. 20% bei jeder Messung anhängt, abhängig von Methode, Matrix und Stoffkonzentrationen. Um eventuelle Unstimmigkeiten in der Probeentnahme oder Analyse schnellstmöglichst zu erkennen und eventuelle weitere Schritte einleiten zu können (z.B. durch genauere Festlegung der Methoden), empfehlen sich Ringversuche für die involvierten Laboratorien.

Im Weiteren müssen noch Daten über längere Zeiträume erhoben werden, die Hinweise auf starke Konzentrationsänderungen im Zulauf liefern und in dessen Folge Schwankungen in der berechneten Eliminationleistung für die ausgewählten 12 Stoffe verursachen. Ob 48-h-Mischproben ausreichen, um Zulaufschwankungen

soweit abzdämpfen, dass der Reinigungseffekt über die untersuchten Leitsubstanzen zuverlässig bestimmt werden kann, ist noch nicht ausreichend untersucht. Insbesondere für Stoffe, welche nicht aus dem häuslichen Abwasser stammen, wie beispielsweise Mecoprop, können Konzentrationsunterschiede in 24-h-Sammelproben im Zulauf von bis zu einem Faktor 100 auftreten.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Götz, C. et al. (2010): *Mikroverunreinigungen – Beurteilung weitergehender Abwasserreinigungsverfahren anhand Indikatormaterialien, s.l.: Gas, Wasser, Abwasser. gwa 4/10*
- [2] Schymanski, E.L. et al. (2014): *Strategies to characterize polar organic contamination in wastewater: Exploring the capability of high resolution mass spectrometry, Environmental Science and Technology, 48 (3), 1811–1819*
- [3] Balsiger, C. et al. (2013): *Koordinierte Gewässeruntersuchungen auf Mikroverunreinigungen im Glatttal, AWEL, Abteilung Gewässerschutz*
- [4] CIPEL (2014): *Commission internationale pour la protection des eaux du Léman, diverse Berichte zur aktuellen Gewässerqualität auf www.cipel.org*
- [5] Singer, H.; Kern, S. (2010): *Ultrace-level screening of target and non-target contaminants in natural waters using layered mixed mode solid phase extraction followed by data-dependent LC-LTO-Orbitrap detection*



METAWATER

METAWATER Co., Ltd.
 Europe office | Prof J.H. Bavincklaan 2, 1183 AT Amstelveen, the Netherlands
 Phone: +31-2-0723-0750 | Fax: +31-2-0723-0751 | www.metawater.co.jp/eng/