

Mikroverunreinigungen im Abwasser und Oberflächengewässern – ein Überblick

Eawag Infotag, 3. September 2015

Christa S. McArdell
Christa.mcardell@eawag.ch
Abteilung Umweltchemie

Inhalt und Einführung

- ✓ Eintragspfade und Stoffvielfalt
- ✓ Effekte in der Umwelt
- ✓ Analyse von Mikroverunreinigungen
- ✓ Beispiele für verschiedene Einträge
- ✓ Massnahmen zur Reduktion

Mikroverunreinigungen:

- Stoffe im Konzentrationsbereich Millionstel-Gramm pro Liter ($\mu\text{g/L}$) oder kleiner
- Stoffe können einen Effekt auf Organismen und das Oekosystem haben
- **Z.B. Pestizide, Biozide, Arzneimittel, Schwermetalle**

Beispiel: 1 t/Jahr Gebrauch im Schweizer Haushalt

Annahmen: alles geht ins Wasser, Wasserverbrauch 300L/Person_Tag,
keine Elimination in Kläranlage, Verdünnung ins Gewässer Faktor 10

➤ 0.1 $\mu\text{g/L}$ durchschnittliche Konzentration im Gewässer

Eintragungspfade in den Wasserzyklus

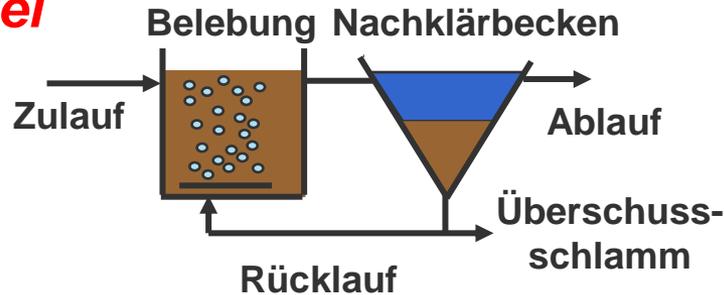


Kläranlagen in der Schweiz

Probleme:

1950

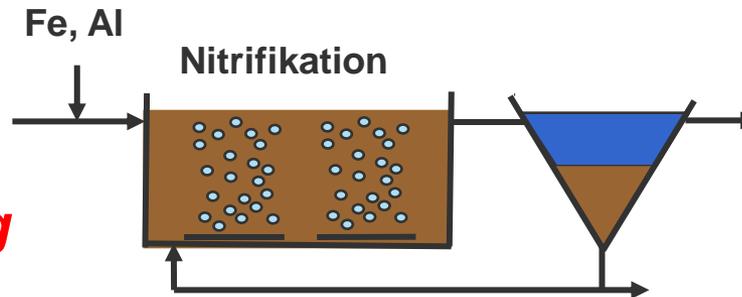
Sauerstoffmangel



Biologisch abbaubare organische Stoffe (BSB)

1960

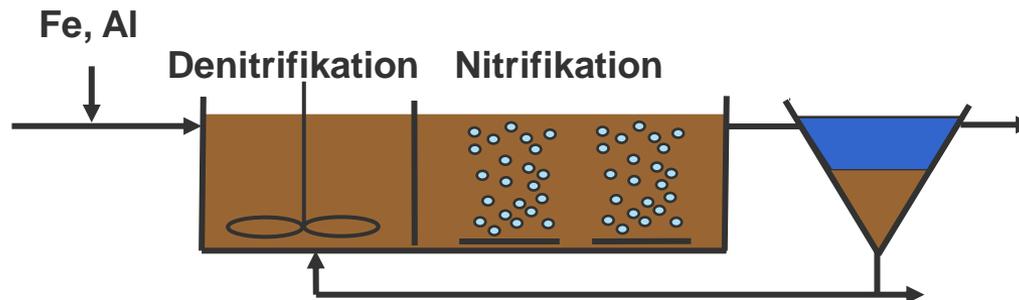
Fischtoxizität



Ammonium Phosphat

1970

Eutrophierung



Nitrat

1980

➤ Deutliche Verbesserung der Gewässerqualität

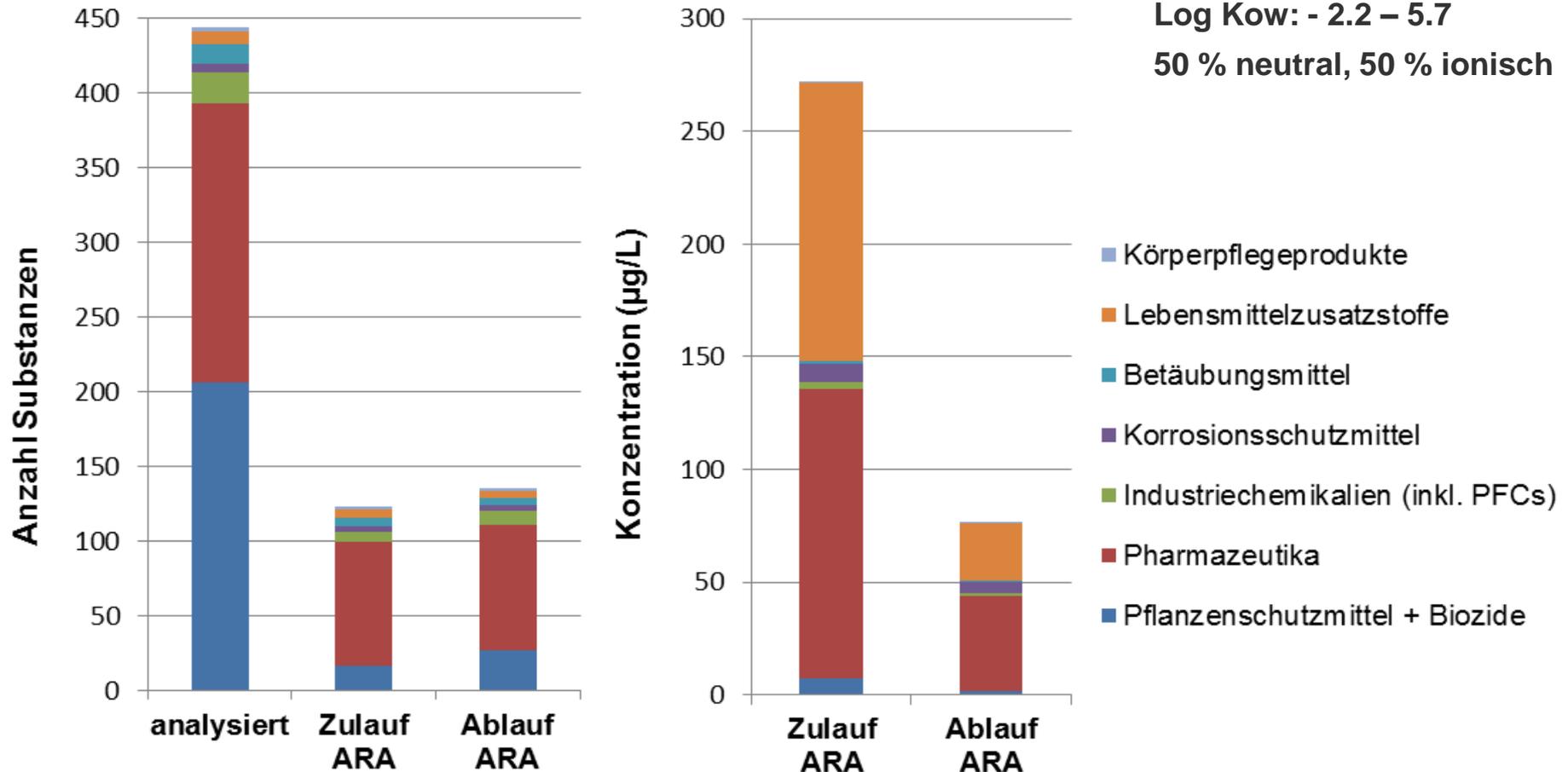
Mikroverunreinigungen in neun Schweizer ARAs ⁻⁵⁻

➤ **Eawag LC/MS/MS screening Liste (444, inklusive Metaboliten)**

MW: 120 – 915 g/mol

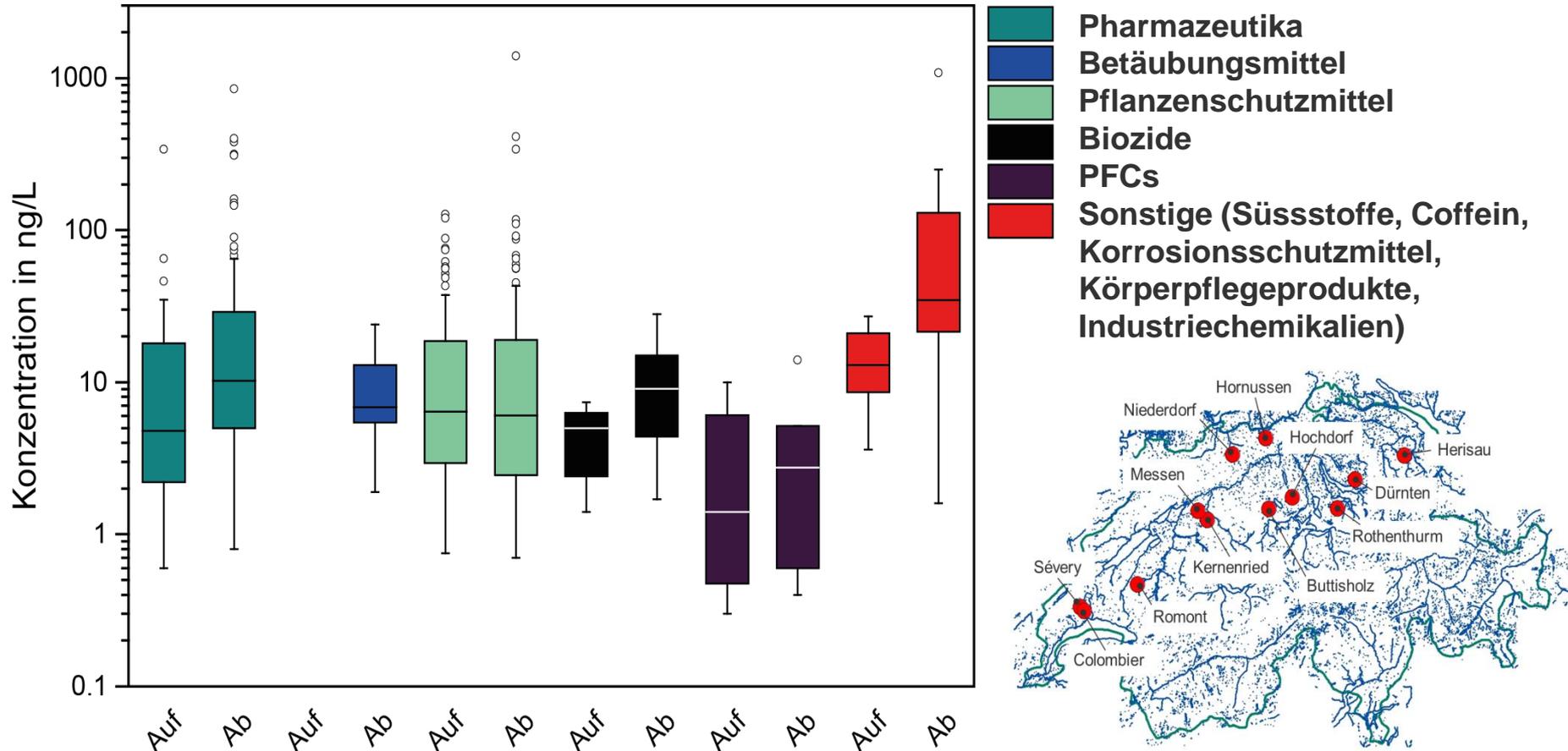
Log Kow: - 2.2 – 5.7

50 % neutral, 50 % ionisch



Screening Fließgewässer

Konzentrationen von Substanzgruppen flussauf- und flussabwärts von zwölf Kläranlagenabläufe

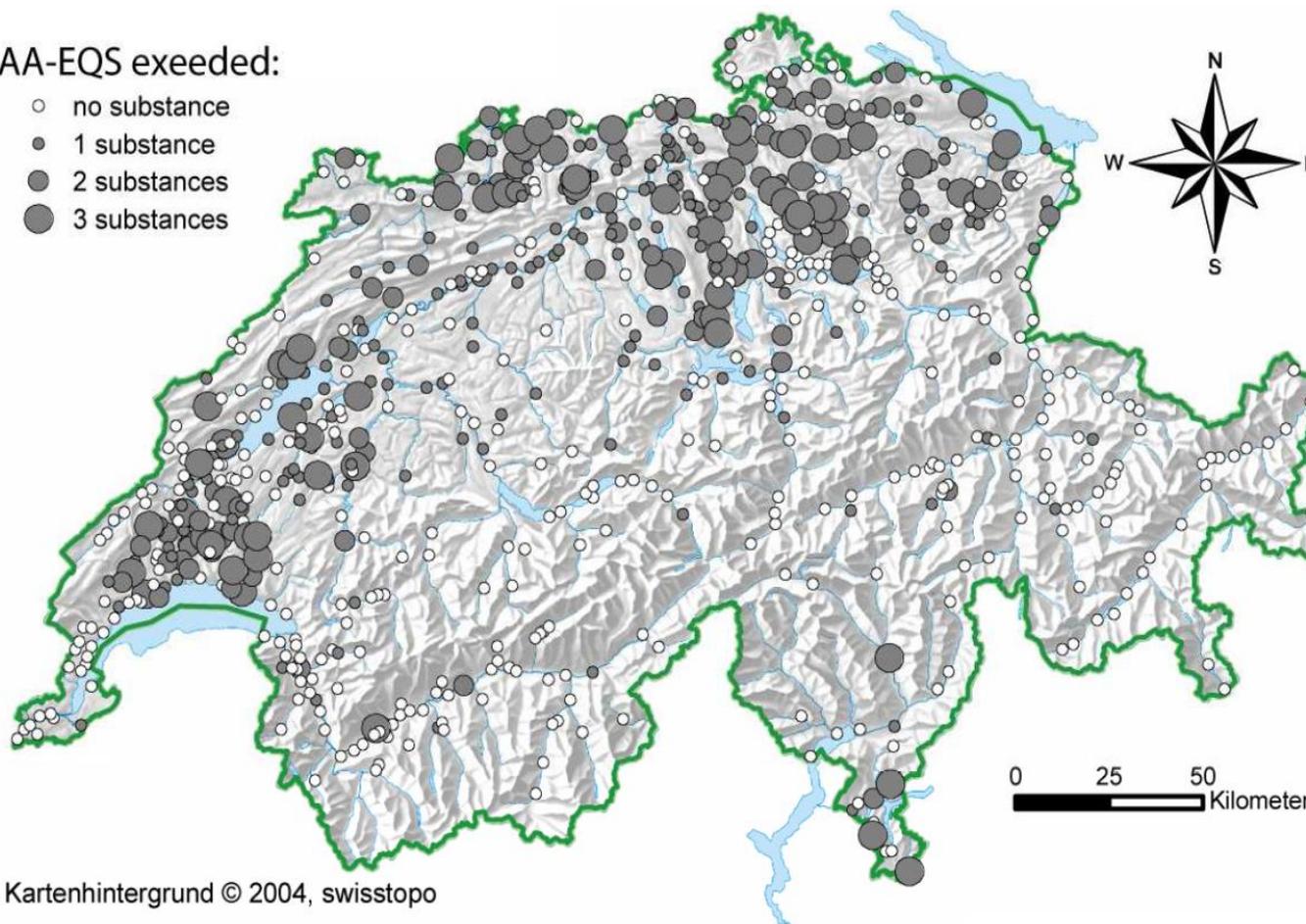


Überschreitung der chronischen Qualitätskriterien

Überschreitungen der Umwelt-Qualitätskriterien für jährlichen Durchschnitt (AA-EQS) für 6 Substanzen (Atenolol, Benzotriazol, Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Sulfamethoxazol):

AA-EQS exceeded:

- no substance
- 1 substance
- 2 substances
- 3 substances



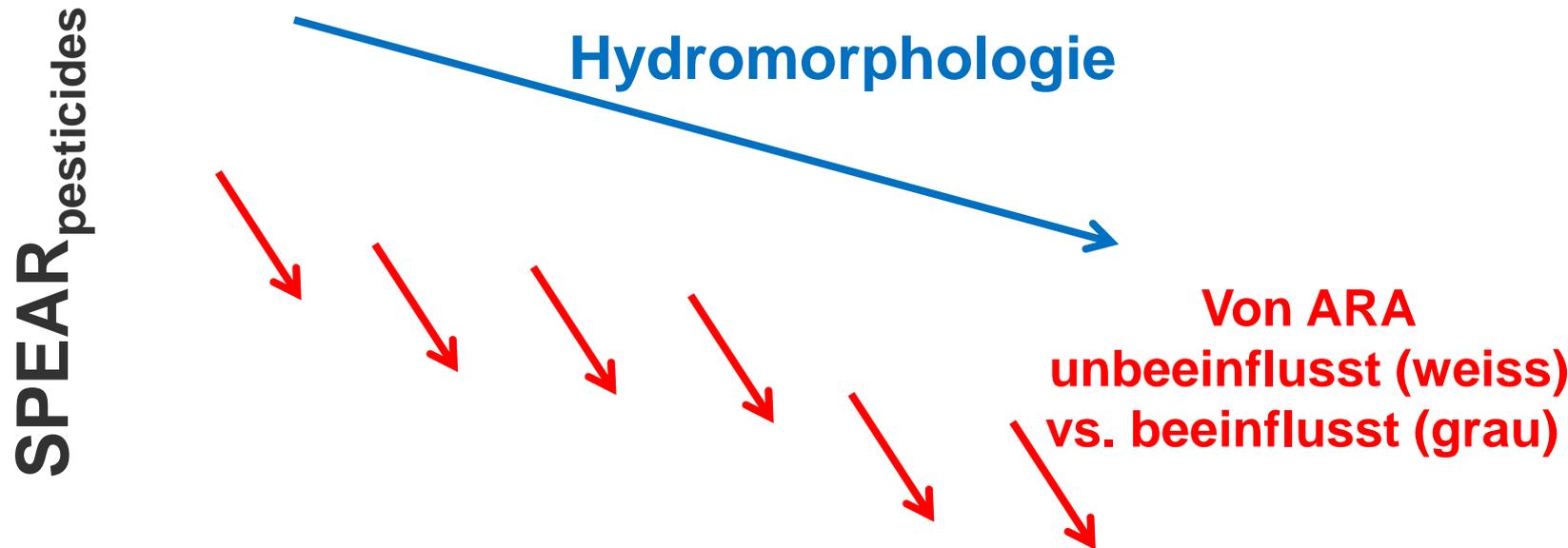
Beurteilung von 543 Gewässerabschnitten unterhalb von ARA

Kartenhintergrund © 2004, swisstopo

Kase et al. 2011, InTech

Ökologischer Zustand der Gewässer

Effekte von Pestiziden auf Gemeinschaft der Makroinvertebraten



No Copyright for figure

Erfassung von (polaren) Mikroverunreinigungen

LC-HRMS (LTQ-Orbitrap)

Hoch aufgelöster FullScan & MSMS Fragmentierung

Target Analyse

Auswahl
10-500

Bekannte
Substanzen



Non-target Analyse

übrige Massen
 ∞

Unbekannte
Substanzen

- x Standard-Kalibration
- x manuelle Auswertung
- x exakte Quantifizierung

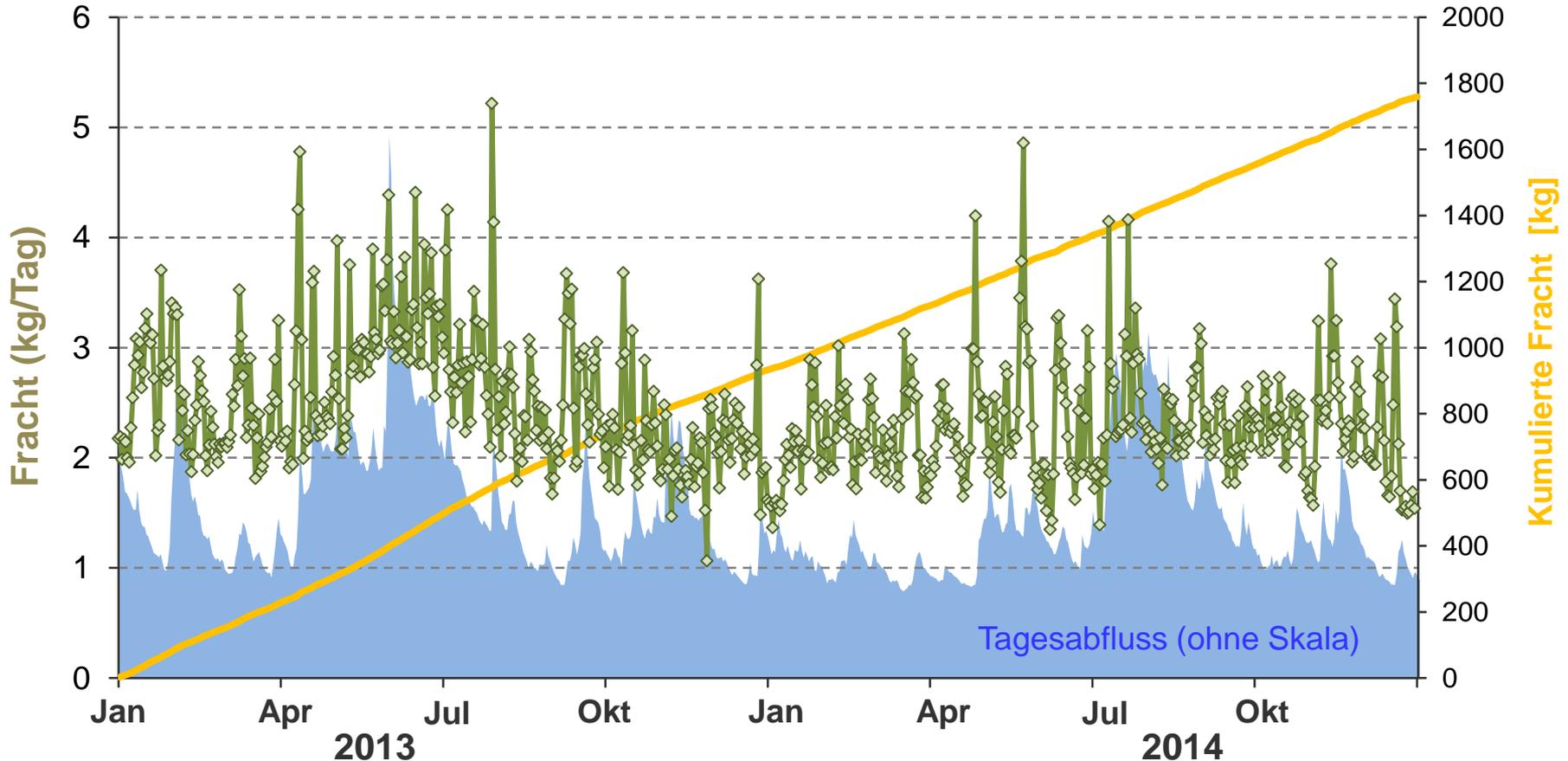
- x keine Kalibration
- x nur automatisiert auswertbar
- x Konzentrationen abgeschätzt

Carbamazepin 2013/14, Weil am Rhein

Fracht und kumulierte Fracht von 24 h Mischproben

Keine Elimination in ARA

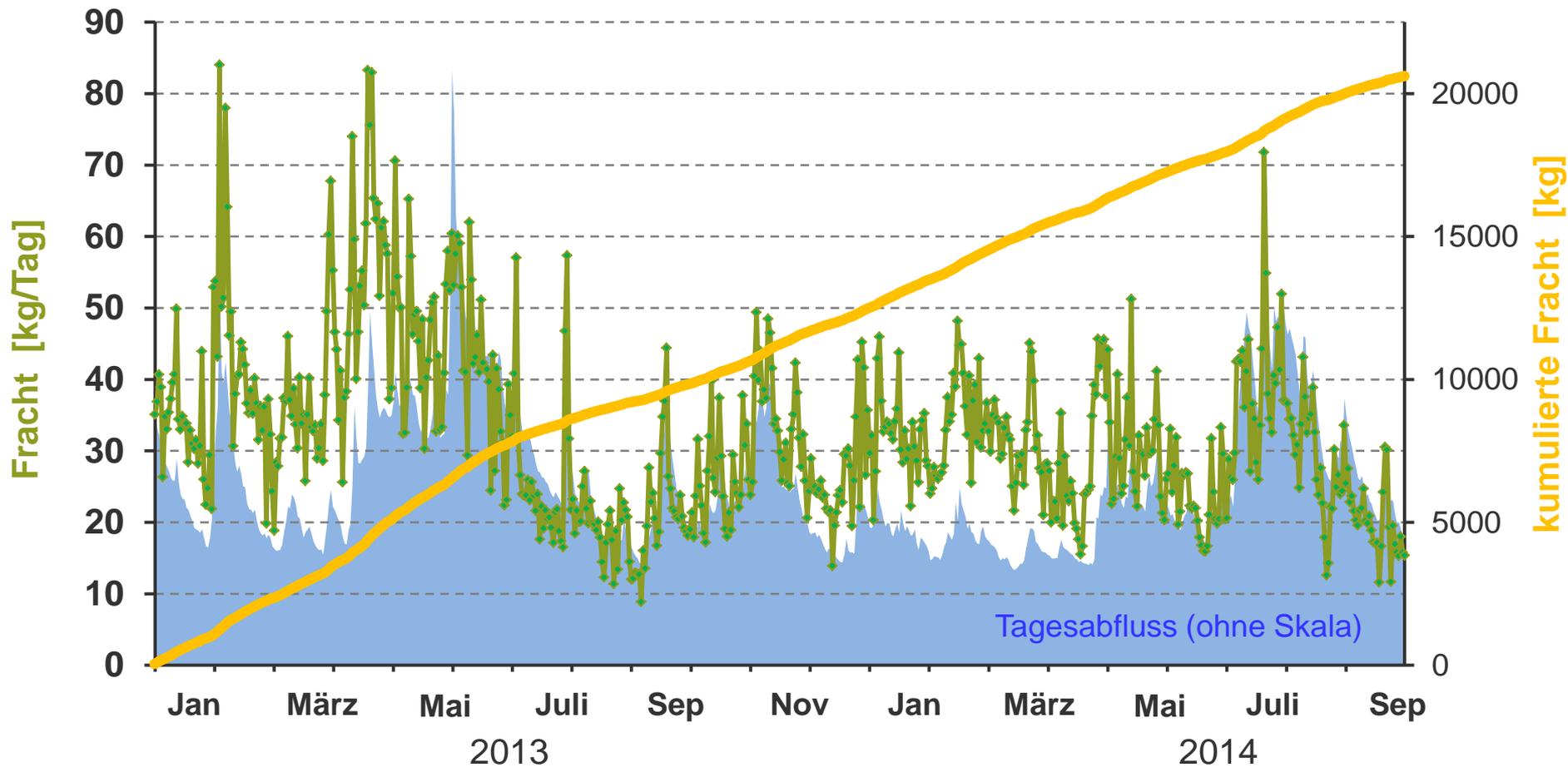
Verbrauch: 3900 kg (2009), Ausscheidung: 1000 kg, erwartet im Rhein (80%): 800 kg



Daten: Rhine monitoring station bei Weil am Rhein, Amt für Umwelt und Energie Basel

Metformin 2013/14, Weil am Rhein

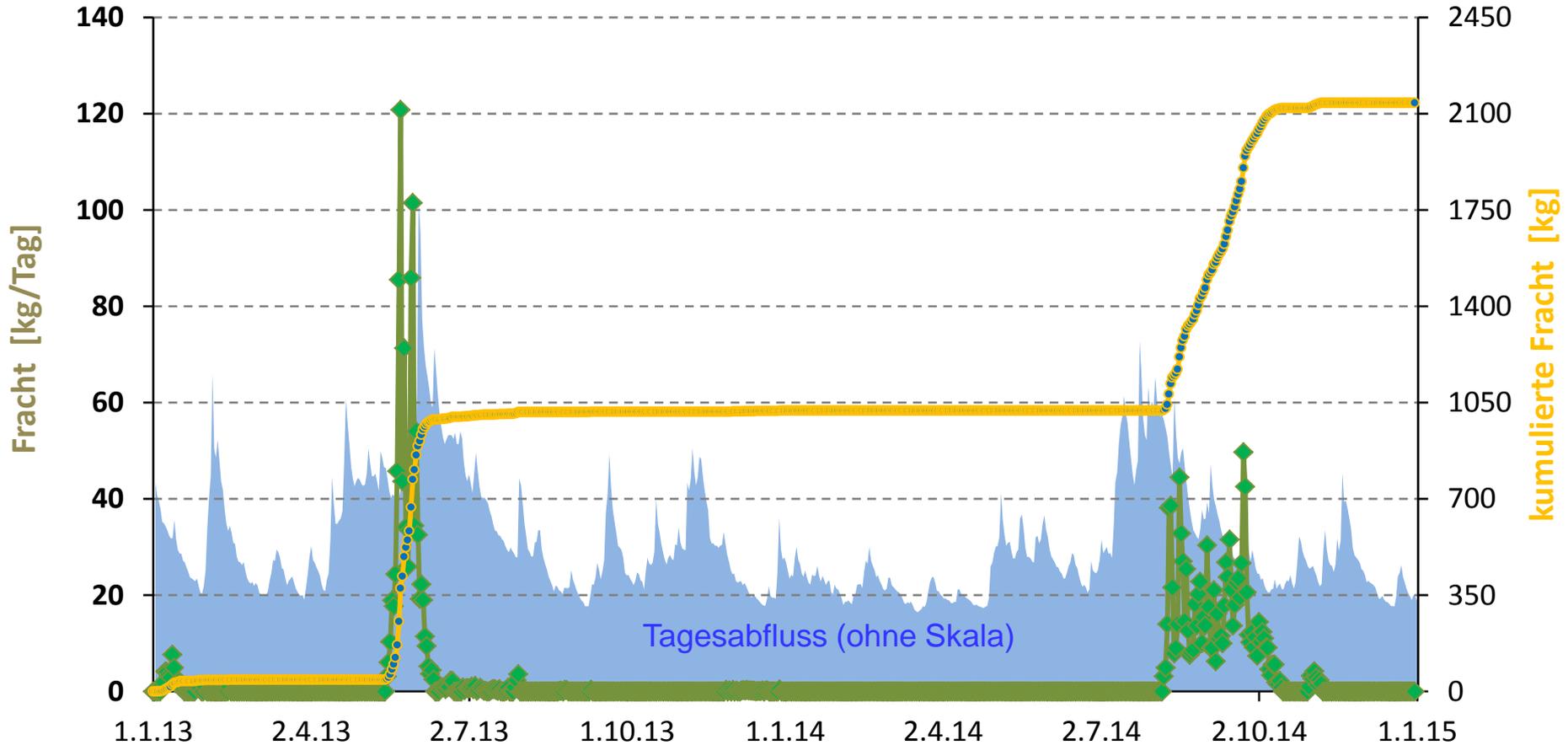
Gute Elimination in ARA (90%)
Einträge aus Mischwasserüberläufen



Daten: Rhine monitoring station bei Weil am Rhein, Amt für Umwelt und Energie Basel

N,N-didesmethylvenlafaxin 2013/14

Einträge von Punktquelle (Industrie)

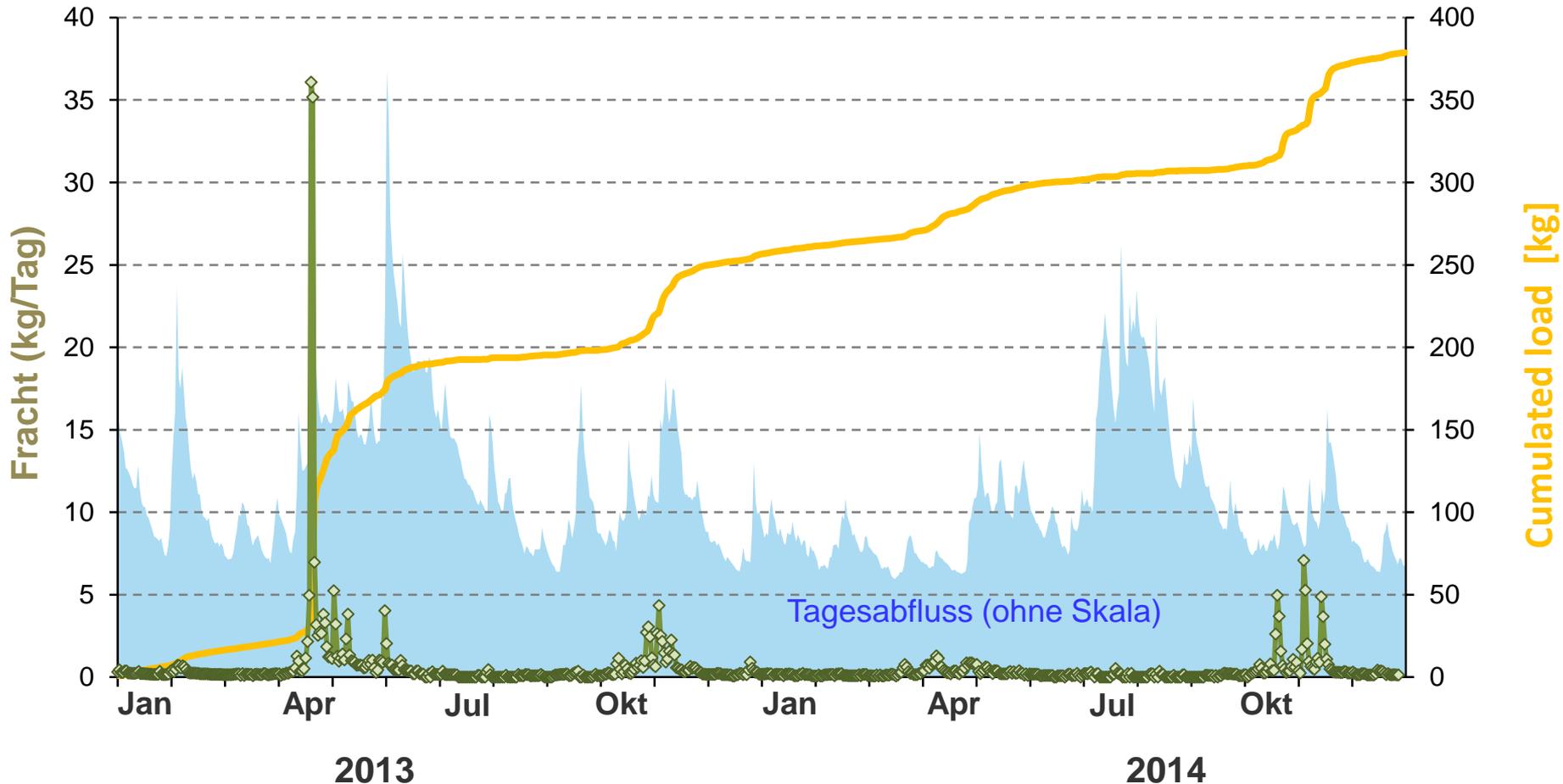


Daten: Rhine monitoring station bei Weil am Rhein, Amt für Umwelt und Energie Basel

Isoproturon 2013/14, Weil am Rhein

Einträge aus Landwirtschaft

Konzentration: 0.002 – 0.18 µg/L



Daten: Rhine monitoring station bei Weil am Rhein, Amt für Umwelt und Energie Basel
Ruff et al (2013) Aqua & Gas 5, 16-25

Erfassung von (polaren) Mikroverunreinigungen

LC-HRMS (LTQ-Orbitrap)

Hoch aufgelöster FullScan & MSMS Fragmentierung

Target Analyse

Auswahl
10-500

Bekannte
Substanzen

- x Standard-Kalibration
- x manuelle Auswertung
- x exakte Quantifizierung



Non-target Analyse

übrige Massen
 ∞

Time profiles

Statistical analysis

Changes / trends

Prioritization

enviMass2

www.eawag.ch/en/departement/uchem/software/envimass/

Beitrag der Spitäler an Arzneimittel

Messungen am Spital Baden und an der Kläranlage Laufäcker (3 Wochen 2009)
Abwasseranteil des Spitals in der ARA: ~1%

**Kläranlage Laufäcker:
Fracht vom Spital 41%
(2/3 Röntgen-
kontrastmittel)**

**Gesamtschweizerisch:
Fracht von Spital 20%**

Pestizid Screening

Zugelassenen Pestiziden in CH:

~ 230 synthetische Pflanzenschutzmittel

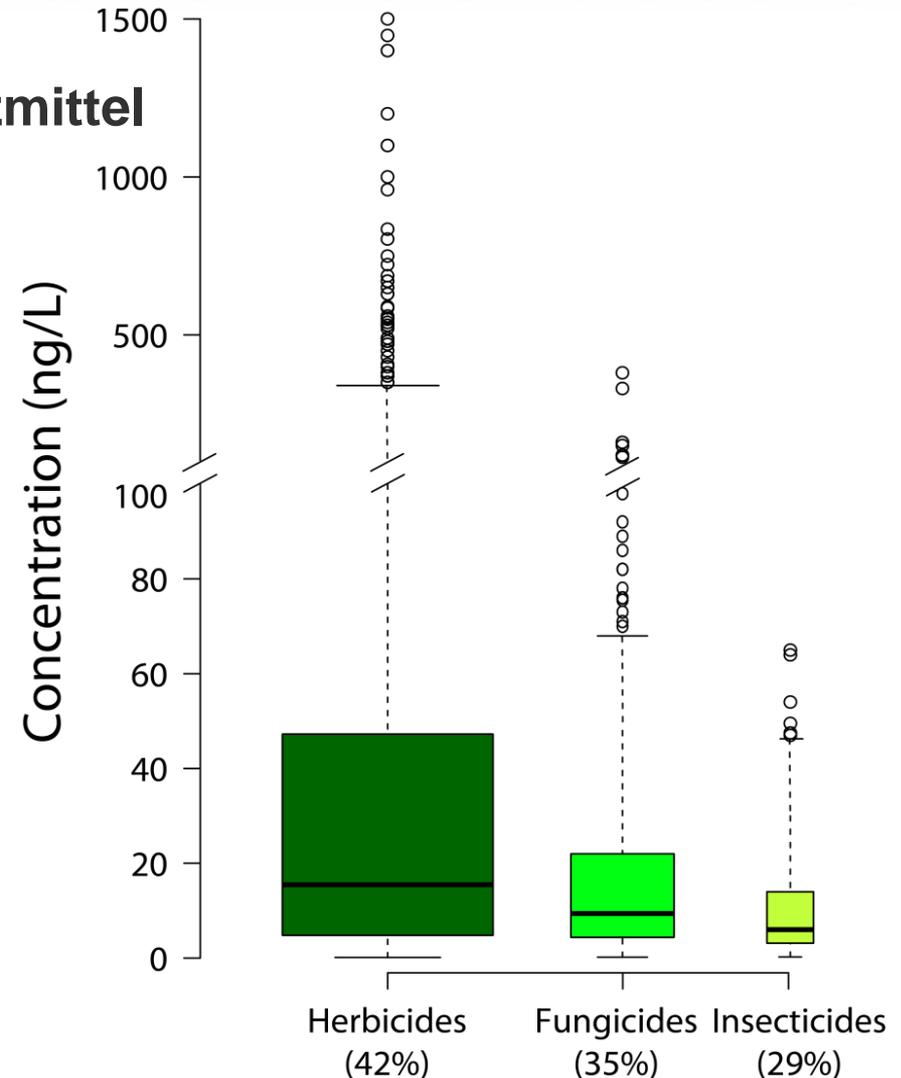
~ 160 synthetische Biozide

Heutige Monitoringprogramme
beinhalten 15 - 40 Pestizide

Pflanzenschutzmittel:

200 gemessen, 102 detektiert

(5 Gewässer, je 9 Proben)



Bewertung der Exposition & Risiko

No Copyright for figure

→ **Überschreitung des chronischen Qualitätskriteriums in allen Gewässern von März – Juli!**

Massnahmen in der Schweiz

➤ Vortrag M. Schärer, Bafu

- Problematik der Mikroverunreinigungen in der neuen vorgeschlagenen Gewässerschutzverordnung GSchV erkannt:
 - 80% Reinigungseffekt für organische Spurenstoffe in kommunalem Abwasser, gemessen anhand ausgewählter Stoffe bez. Rohabwasser (Ausbau von rund 100 der 700 Kläranlagen in der Schweiz)
- Erste Schweizer Anlage mit erweiterter Behandlung von Abwasser:
ARA Neugut Ozonung läuft seit März 2014
www.neugut.ch
 - Bestimmung der geeigneten Ozonkonzentration für die Elimination der Mikroverunreinigungen (anhand Untersuchungen der vom BAFU vorgeschlagenen 12 Leitsubstanzen)
 - Bildung von Transformationsprodukten / Nebenprodukten (Bromat und NDMA): siehe Vortrag U. von Gunten
 - Biotests für ökotoxikologische Effekte: siehe Vortrag C. Kienle

Mikroverunreinigungen in ARA Neugut mit Ozonung (2.7 mg/L Ozone = 0.55 gO₃/gDOC, 2 48h Sammelproben)

- *Eawag LC/MS/MS screening Liste (550, inklusiv Metaboliten)*

Elimination von Zulauf ARA zu
Ablauf ARA: > 90%

Substanzen im Ablauf > 1 µg/L:
Acesulfam, Sucralose,
Metformin, Iopromid

Dank

Eawag Mitarbeiter, insbesondere Mathias Rueff, Heinz Singer, Christian Stamm, Hansruedi Siegrist, Irene Wittmer, Rebekka Teichler, Marc Bourgin
Cornelia Kienle (EcotoxCenter)

Danke für Ihre Aufmerksamkeit



Rhein in Basel