




Kanton Zürich  
Baudirektion  
Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft  
Gewässerschutzlabor

# Analyse von Mikro- verunreinigungen im Abwasser

Oliver Jäggi, Gewässerschutzlabor Zürich  
Kantonale Tagung für das zürcherische Klärwerkpersonal 2019

 Gewässerschutzlabor

## Inhalt

- Organische Mikroverunreinigungen
- Probenahme
- Chromatographie und LC-MS
- Methode zur Analytik von Mikroverunreinigungen
- Resultate
- Ausblick

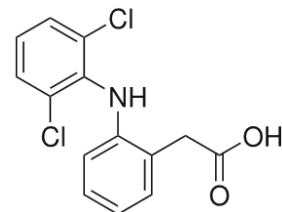
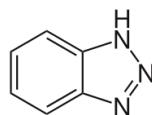
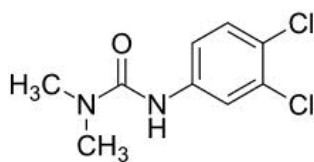
## Organische Mikroverunreinigungen



3

## Organische Mikroverunreinigungen

- Mikroverunreinigungen sind organische Spurenstoffe, die in sehr tiefen Konzentrationen in den Gewässern nachgewiesen werden.



- Einige Mikroverunreinigungen können sich bereits in sehr tiefer Konzentration nachteilig auf die Gewässer und ihre Lebewesen auswirken.
- Viele Mikroverunreinigungen werden in der konventionellen ARA nicht abgebaut.
- Die Elimination von Mikroverunreinigungen ist durch Verfahren wie Ozonung oder Aktivkohle möglich.

4

## Konzentrationen in der Umwelt

Mikrogramm / Liter =  $\mu\text{g/l}$

Anforderung GSchV Pestizide: 0.1  $\mu\text{g/l}$

Volumen Greifensee = 150 Milliarden Liter

Menge im Greifensee = 15 kg

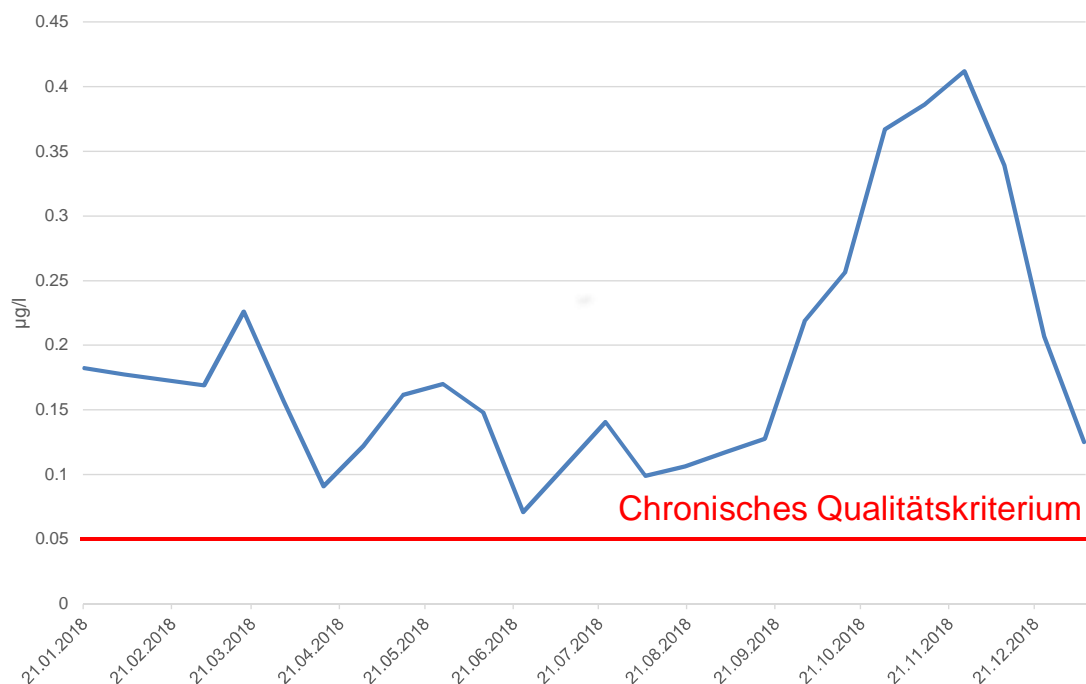


### Vorgeschlagene Qualitätskriterien Fließgewässer (Oekotoxzentrum)

Substanz	Stoffgruppe	Akutes Qualitätskriterium ( $\mu\text{g/l}$ )	Chronisches Qualitätskriterium ( $\mu\text{g/l}$ )
Benzotriazol	Korrosionsschutz	160	19
Diuron	Herbizid	0.06	0.02
Diclofenac	Schmerzmittel	nicht vorgeschlagen	0.05

5

## Verlauf der Diclofenac Konzentration Glatt Rheinsfelden 2018



6

## Leitsubstanzen ARA

Auswahl geeigneter Leitsubstanzen zur Beurteilung der Reinigungsleistung von ARA zur Elimination von Mikroverunreinigungen

- Verbreitetes Vorkommen im kommunalen Abwasser
- Kein vollständiger Abbau in konventioneller ARA
- Abbau durch weitergehende Verfahren möglich

	Substanzen	Stoffgruppe
Gruppe 1 Sehr gut adsorbierbare / oxidierbare Stoffe	<b>Amisulprid</b>	Psychopharmaka
	<b>Carbamazepin</b>	Antiepileptika
	<b>Citalopram</b>	Antidepressivum
	<b>Clarithromycin</b>	Antibiotika
	<b>Diclofenac</b>	Schmerzmittel
	<b>Hydrochlorothiazid</b>	Diuretikum
	<b>Metoprolol</b>	Betablocker
Gruppe 2 gut adsorbierbare / oxidierbare Stoffe	<b>Venlafaxin</b>	Antidepressiva
	<b>Benzotriazol</b>	Korrosionsinhibitor
	<b>Candesartan</b>	Antihypertonikum
	<b>Irbesartan</b>	Antihypertonikum
	<b>Methylbenzotriazol</b>	Korrosionsinhibitor

**80 % Reinigungseffekt** (GSchV), Departementale Verordnung UVEK (2016)

7

## Probenahme- und Untersuchungskonzept

24h **Sammelproben** mit  
Standard-Probennehmer der ARA:

- Ablauf Vorklärung
- Ablauf Filter bzw. Nachklärung
- Ablauf weitergehendes Verfahren  
(Ozonung / Pulveraktivkohle)

Glasfaserfiltration der Proben im Labor  
Mindestmenge: 100ml

Abflussproportionale Mischung von  
48h Sammelproben

Aufbewahrung in Glasflaschen im  
Kühlschrank

**Analyse mit LC-MS**



8

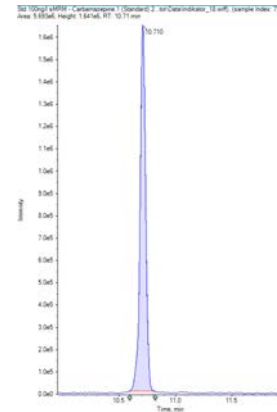
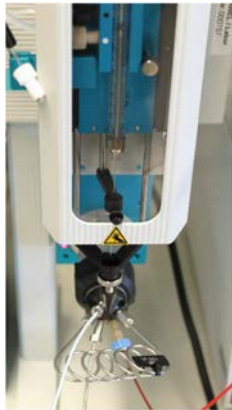
## Messung von Mikroverunreinigungen mit LC-MS

Flüssigchromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (LC-MS) ist ein modernes Verfahren zur Analytik einer Vielzahl von Mikroverunreinigungen.

Direktinjektion oder Anreicherung mit Festphase

Auftrennung der Probe mittels Flüssigchromatographie

Detektion mit mehrstufigen Massenspektrometer (Triple Stage Quadrupol)



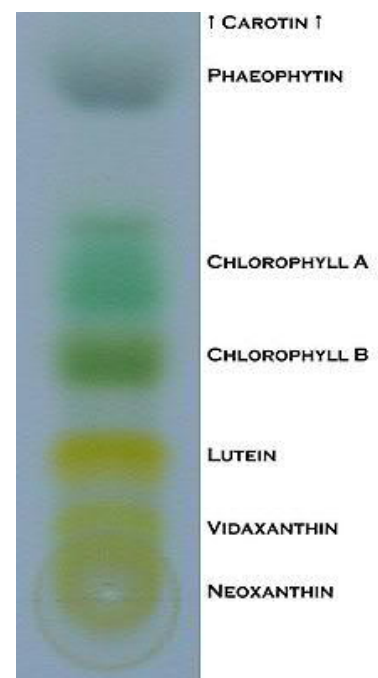
9

## Chromatographie in der organische Analytik

- Chromatographie (deutsch: Farbenschreiben)
- 1903 zum ersten Mal angewandt von Michail Semjonowitsch Zwet zur Trennung von Chlorophyll



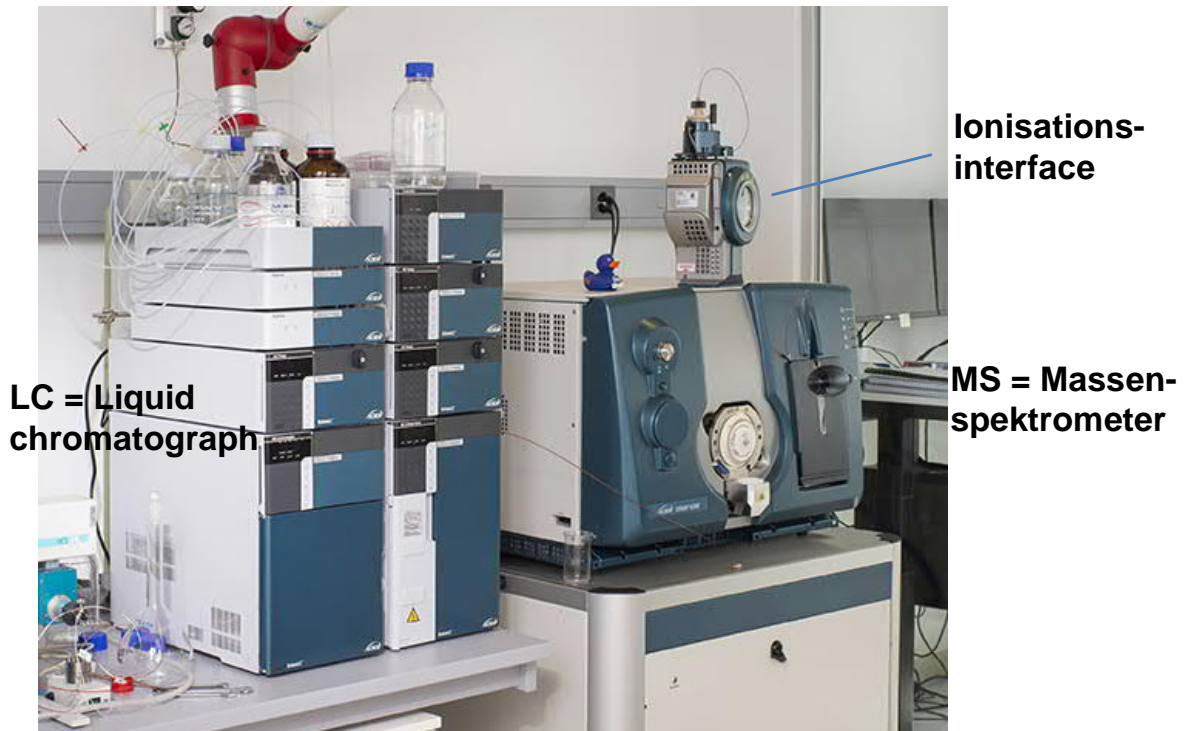
Quelle Bild: Wikipedia



10

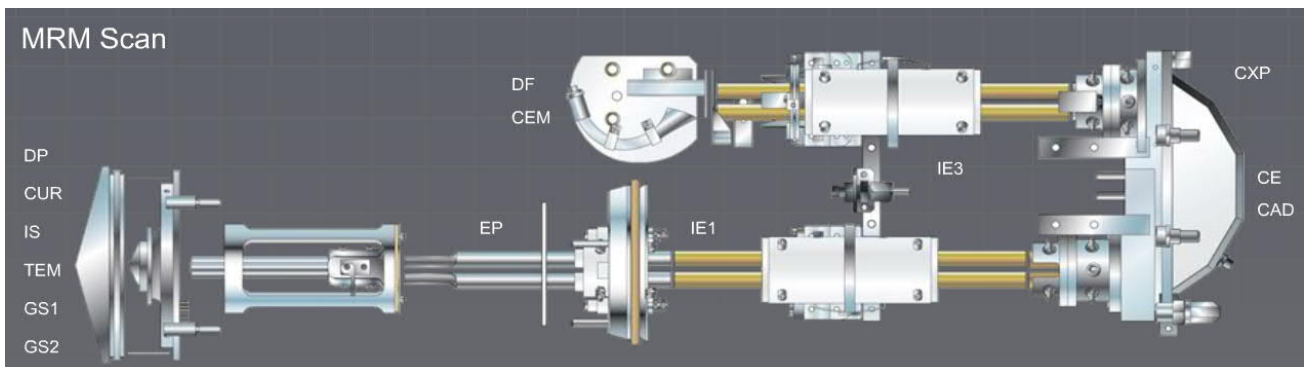


## Aufbau eines LC-MS



11

## Aufbau eines Massenspektrometers



Video zur Funktionsweise

<https://www.youtube.com/watch?v=Jc1uC6EbMCs>

12

## Standardreihe für Kalibration



Standardlösungen mit 10, 50, 100, 500, 1000 ng/l der 12 Leitsubstanzen  
 Mineral – und Reinstwasser als Blindprobe  
 unabhängige Qualitätskontroll-Standards

13

## Probenvorbereitung



1 ml Probe (2 bis 10 x verdünnt)  
 Zugabe von 100 µl Mix mit isotoopenmarkierten Internen Standards

14

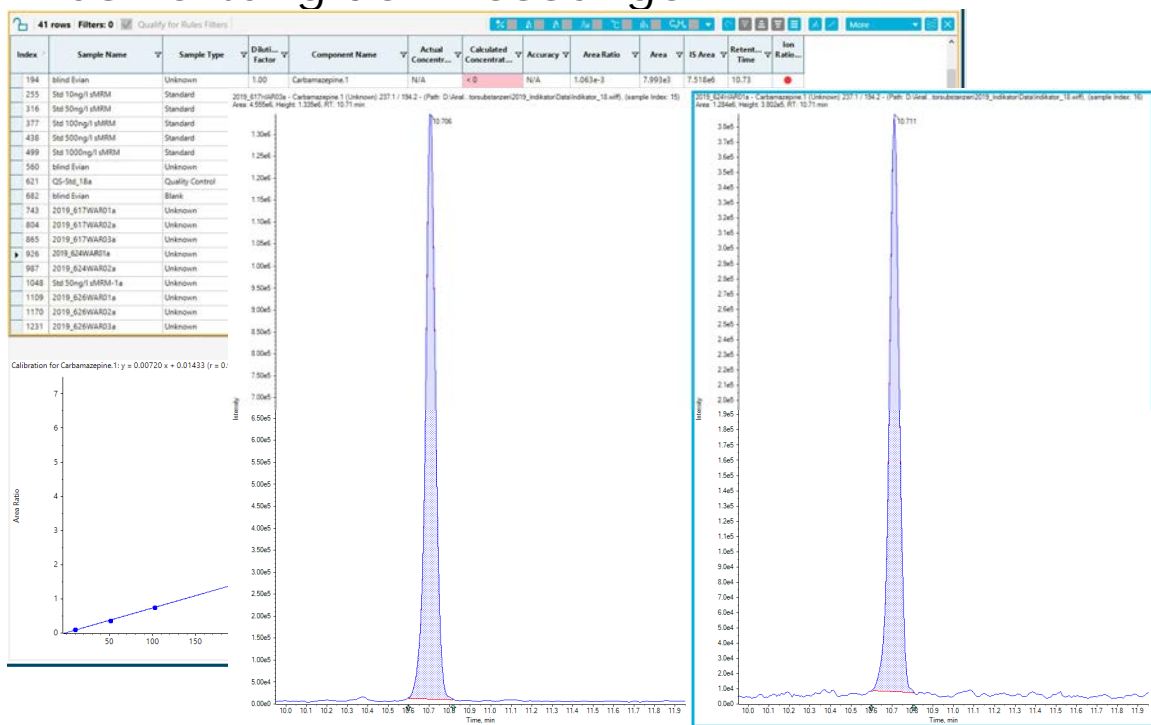
## Messung mit LC-MS



100 µl Probe mit Direktinjektion analysieren auf 12 Leitsubstanzen + weitere Mikroverunreinigungen

15

## Auswertung der Messungen



16

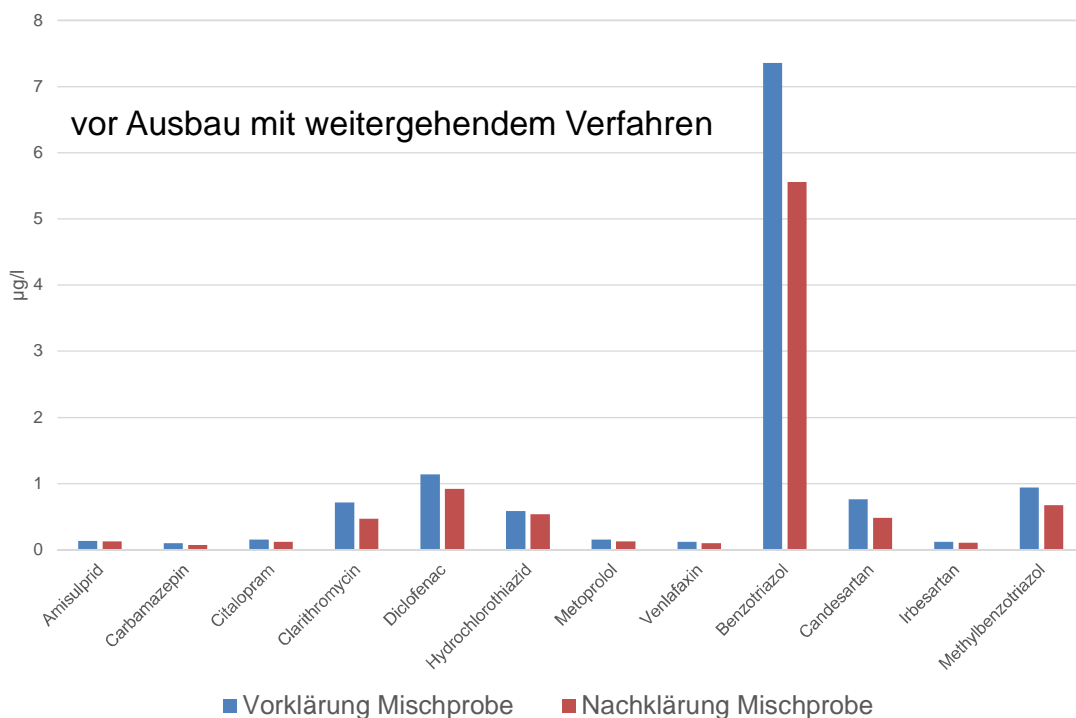


## MV-Untersuchungsprogramm

Substanz	Stoffgruppe	Typischer Bereich Zulauf (µg/l)	Bestimmungsgrenze Zulauf (µg/l)
Amisulprid	Arzneimittel	< 0.05 - 0.8	0.05
Carbamazepin	Arzneimittel	0.1 – 0.3	0.05
Citalopram	Arzneimittel	0.1 – 0.2	0.05
Clarithromycin	Arzneimittel	0.1 – 0.4	0.05
Diclofenac	Arzneimittel	1.3 – 3.5	0.05
Hydrochlorothiazid	Arzneimittel	0.7 – 1.2	0.05
Metoprolol	Arzneimittel	0.2 – 0.4	0.05
Venlafaxin	Arzneimittel	0.2 – 0.4	0.05
Benzotriazol	Korrosionsschutz	3.8 – 11.2	0.05
Candesartan	Arzneimittel	0.3 – 0.7	0.05
Irbesartan	Arzneimittel	0.3 – 1.0	0.05
Methylbenzotriazol	Korrosionsschutz	1.3 – 3.7	0.05
Diuron	Herbizid / Biozid	< 0.05 – 0.2	0.05
Mecoprop	Herbizid / Biozid	0.1 – 2.6	0.05

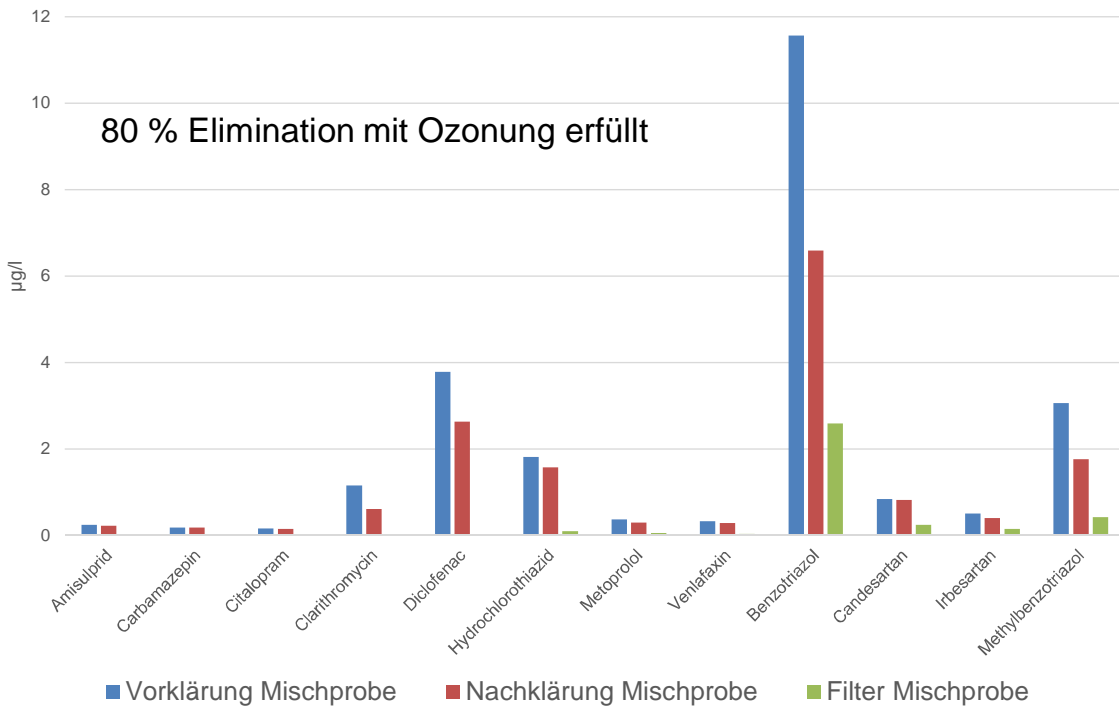
17

## ARA Bassersdorf-Eich, 23. - 25.01.2018



18

## ARA Bassersdorf-Eich, 7. - 9.04.2019



19

## Fazit

- LC-MS ist gut geeignet um Leitsubstanzen ARA zu bestimmen
- Bestimmung von Mikroverunreinigungen ist aufwändig und erfordert teure Ausrüstung
- Mikroverunreinigungen können durch Ozonung oder Aktivkohle zu über 80 % eliminiert werden
- Wichtiger Beitrag zur Verbesserung der Gewässerqualität
- Auftragsanalytik an akkreditierte Labors mit QM-System vergeben (ISO/EN 17025)

20

