

Analytik von prioritären Stoffen in Abwasserproben – Eine wichtige Voraussetzung für eine Bestandsaufnahme in deutschen Kläranlagen

Frank Sacher¹ (sacher@tzw.de), Veronika Kümme¹ (veronika.kuemmel@tzw.de), Astrid Thoma¹ (astrid.thoma@tzw.de), Stephan Fuchs² (stephan.fuchs@kit.edu), Maria Kaiser² (maria.kaiser@kit.edu), Benedikt Lambert³ (bioplan-lambert@t-online.de), Antje Ullrich⁴ (antje.ullrich@uba.de)

¹ DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruher Straße 84, 76139 Karlsruhe

² Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Fachbereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft, Karlsruher Institut für Technologie, Gotthard-Franz-Straße 3, 76131 Karlsruhe

³ BIOPLAN Landeskulturgesellschaft, Pfohlhofstraße 20, 74889 Sinsheim

⁴ Umweltbundesamt, Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau

Abstract

In den Jahren 2017 und 2018 werden im Rahmen eines durch die Länder geförderten und durch das Umweltbundesamt koordinierten Monitoring-Vorhabens eine Vielzahl an Abwasserproben aus 49 kommunalen Kläranlagen in Deutschland chemisch-analytisch untersucht, um repräsentative und belastbare Aussagen zum Eintrag von prioritären Stoffen in die Gewässer zu erhalten. Insgesamt werden mehr als 1.000 Proben aus den Abläufen kommunaler Kläranlagen auf 38 prioritäre Stoffe und eine Reihe von Begleitparametern untersucht. Die hierbei zur Untersuchung der Gesamtwasserproben angewendeten Analyseverfahren zeichnen sich durch eine hohe Nachweisempfindlichkeit und gleichzeitig eine hohe Robustheit aus. Die wesentlichen Elemente dieser Analyseverfahren werden in dem vorliegenden Artikel vorgestellt.

Einleitung

Der Eintrag von Stoffen in die aquatische Umwelt über kommunale Kläranlagen ist unbestritten und trägt maßgeblich zur Belastung der Gewässer bei. Die europäische Richtlinie 2013/39/EU zu Umweltqualitätsnormen (UQN), die mit der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) in deutsches Recht umgesetzt wurde, sieht in einem ersten Schritt zur Ableitung umweltentlastender Maßnahmen eine Bestandsaufnahme der aktuellen Eintragungssituation von prioritären Stoffen vor.

In einem durch die Länder finanzierten und durch das Umweltbundesamt koordinierten Monitoring-Vorhaben, das durch den Fachbereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft im Institut für Wasser und Gewässerentwicklung am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), die BIOPLAN Landeskulturgesellschaft in Sinsheim und das DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe bearbeitet wird, soll die bestehende Datenbasis zum Eintrag von prioritären Stoffen in die Gewässer über die Abläufe kommunaler Kläranlagen erweitert werden [1]. 49 nach definierten Kriterien ausgewählte Kläranlagen in Deutschland werden über einen Zeitraum von 12 Monaten regelmäßig beprobt und auf 38 prioritäre Stoffe und einige Begleitparameter (Ammonium, Nitrat) untersucht. Neben den Abläufen werden bei fünf Kläranlagen auch die Zuläufe und verschiedene Schlämme aus dem Aufbereitungs-

prozess untersucht. Das Untersuchungsprogramm auf prioritäre Stoffe wird ergänzt durch ein Messprogramm auf ausgewählte Biozid-Wirkstoffe und -Transformationsprodukte und durch verschiedene Zusatzmessprogramme einzelner Länder. Alle Untersuchungen werden an denselben Abwasserproben durchgeführt, sodass die Ergebnisse direkt vergleichbar sind.

Im Rahmen eines Vorläuferprojekts wurde eine harmonisierte Probenahmestrategie entwickelt, die es erlaubt, auf Basis von 7-Tages-Mischproben und einer strengen Unterscheidung zwischen Trockenwetter- und Regenwetterbedingungen repräsentative Aussagen über die mittlere Belastung der Kläranlagen zu gewinnen [2]. Zentrales Element des Monitoring-Vorhabens ist die Anwendung geeigneter Analyseverfahren. Da die Ergebnisse für eine Modellierung der Einträge in die Gewässer genutzt werden sollen, ist es wichtig, dass die Verfahren so empfindlich sind, dass für die Mehrzahl der untersuchten Verbindungen positive Befunde erhalten werden. Mindestanforderung an die Bestimmungsgrenze war ein Drittel der Umweltqualitätsnorm, die aber für einzelne Stoffe weiter abgesenkt werden konnte. Gleichzeitig müssen die Verfahren aber so robust sein, dass sie den hohen Anforderungen, welche die Matrix Abwasser stellt, gerecht werden. Da in dem Monitoring-Vorhaben eine Vielzahl an Proben (mehr als 100 Abwasserproben pro Monat) auf eine Vielzahl an Parametern (38 Parameter, verschiedene Begleitparameter zur Charakterisierung der Proben sowie teilweise weitere Spurenstoffe wie Biozide oder Arzneimittelrückstände und Hormone) analysiert werden, müssen die Verfahren zudem einen entsprechend hohen Probendurchsatz ermöglichen. Im Folgenden werden die wesentlichen Elemente der eingesetzten Analyseverfahren beschrieben.

Probenvorbereitung

Die Abwasserproben werden direkt nach der Entnahme auf der Kläranlage eingefroren und in gefrorenem Zustand in Edelstahlgefäßen an das TZW in Karlsruhe geliefert. Dort werden die Proben bei Raumtemperatur über Nacht aufgetaut. Nach dem Auftauen werden sie homogenisiert und in Braunglasflaschen (für die Bestimmung der organischen Verbindungen) bzw. in Kunststoffflaschen (für die Bestimmung der

Elemente) umgefüllt und bis zur Analyse kühl bei 4 °C gelagert. Die Proben für die Elementanalytik werden durch Zugabe von Salpetersäure stabilisiert.

Analytik der prioritären Stoffe

Alle Analyseverfahren wurden vor Beginn des Monitorings hinsichtlich ihrer Nachweisempfindlichkeit und ihrer Anwendung zur Analyse der Gesamtabwasserprobe optimiert. Zur Empfindlichkeitssteigerung werden bei vielen Verfahren größere Volumina in das Analysensystem injiziert (bis zu 25 µL in die GC-Systeme und bis zu 100 µL in die HPLC-Systeme). Um bei den großen Injektionsvolumina eine Kontamination des Messsystems zu vermeiden, wurden viele Analyseverfahren um einen Aufreinigungsschritt (clean-up) ergänzt, bei dem störende Matrixbestandteile abgetrennt werden. Besonderes Augenmerk wurde auch auf die Reduzierung von Blindwerten gelegt, die insbesondere bei Parametern wie Quecksilber, DEHP oder 4-iso-Nonylphenol relevant sein können. Durch aufwändige Reinigungsmaßnahmen aller verwendeten Gefäße und Geräte können die Laborblindwerte deutlich reduziert werden. Dennoch werden in allen Messserien entsprechende Blindproben (Trinkwasser) mitgeführt, um sicherzustellen, dass die Blindwerte deutlich unter den Bestimmungsgrenzen der Verfahren liegen. Darüber hinaus werden als weitere Qualitätssicherungsmaßnahme in jeder Messserie dotierte Proben mitgeführt. Nur wenn für diese Kontrollproben eine gute Übereinstimmung zwischen Messwert und dotierter Konzentration erhalten wird, werden die Ergebnisse der unbekanntenen Proben für die Auswertung berücksichtigt.

Eine Zusammenstellung der untersuchten Einzelstoffe, der angewendeten Analyseverfahren sowie der in Abläufen aus Kläranlagen erreichten Bestimmungsgrenzen zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Untersuchte Stoffe, Analyseverfahren und Bestimmungsgrenze (BG) für Kläranlagenabläufe (Abkürzungen: siehe Text)

Analyte	Analyseverfahren	BG [µg/L]
Blei	Mikrowellenaufschluss, ICP-MS	0,1
Nickel	Mikrowellenaufschluss, ICP-MS	1,0
Cadmium	Mikrowellenaufschluss, ICP-MS	0,002
Quecksilber	Mikrowellenaufschluss, AFS	0,001
Atrazin	SPE, HPLC/MS-MS	0,010
Diuron	SPE, HPLC/MS-MS	0,010
Isoproturon	SPE, HPLC/MS-MS	0,010
Terbutryn	SPE, HPLC/MS-MS	0,010
Aclonifen	SPE, HPLC/MS-MS	0,010
Dichlorvos	SPE, HPLC/MS-MS	0,010
Cybutryn	SPE, HPLC/MS-MS	0,005

Bifenox	SPE, HPLC/MS-MS	0,004
Quinoxifen	SPE, HPLC/MS-MS	0,010
Dicofol	LLE, GC/MS-MS	0,020
Heptachlor	LLE, GC/MS-MS	0,004
Heptachlorepoxyd (cis und trans)	LLE, GC/MS-MS	0,004
Cypermethrin	LLE, GC/MS-MS	0,005
Acenaphthen	LLE, GC/MS-MS	0,001
Acenaphthylen	LLE, GC/MS-MS	0,001
Anthracen	LLE, GC/MS-MS	0,001
Benzo(a)anthracen	LLE, GC/MS-MS	0,001
Benzo(a)pyren	LLE, GC/MS-MS	0,0005
Benzo(b)fluoranthen	LLE, GC/MS-MS	0,001
Benzo(g,h,i)perylen	LLE, GC/MS-MS	0,0005
Benzo(k)fluoranthen	LLE, GC/MS-MS	0,001
Chrysen	LLE, GC/MS-MS	0,001
Dibenzo(a,h)anthracen	LLE, GC/MS-MS	0,001
Fluoranthen	LLE, GC/MS-MS	0,001
Fluoren	LLE, GC/MS-MS	0,001
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	LLE, GC/MS-MS	0,0005
Naphthalin	LLE, GC/MS-MS	0,010
Phenanthren	LLE, GC/MS-MS	0,001
Pyren	LLE, GC/MS-MS	0,001
tert.-Oktylphenol	LLE, GC/MS-MS nach Derivatisierung	0,020
4-iso-Nonylphenol	LLE, GC/MS-MS nach Derivatisierung	0,040
DEHP	LLE, GC/MS-MS	0,10
Perfluoroktansulfonsäure	SPE, HPLC/MS-MS	0,001
Hexabromocyclododekan	LLE, GC/MS	0,005

Die Bestimmung von Blei, Cadmium und Nickel erfolgt mittels induktiv gekoppeltem Plasma und Massenspektrometrie (ICP-MS) nach EN ISO 17294 und die Bestimmung von Quecksilber nach DIN EN 13506 mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS). Alle Abwasserproben wurden vor der Messung nach EN ISO 15587-2 in der Mikrowelle aufgeschlossen, um die Gehalte in der Gesamtwasserprobe zu erhalten.

Für die Anreicherung der organischen Zielverbindungen wird die Festphasenextraktion (SPE) oder die flüssig-flüssig-Extraktion (LLE) verwendet. Da die Mehrzahl der betrachteten Stoffe zur Sorption an Partikel neigt, wird immer die Gesamtwasserprobe analysiert. Gleichzeitig werden Analysengeräte der neuesten Generation eingesetzt, die sich durch eine hohe Nachweisempfindlichkeit auszeichnen. Sowohl bei der Flüssigchromatographie als auch bei der Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion kommt i. d. R. die Tandem-Massenspektrometrie zum Einsatz (HPLC/MS-MS

bzw. GC/MS-MS), die eine deutlich verbesserte Nachweisempfindlichkeit im Vergleich mit konventionellen Quadrupol-Massenspektrometern aufweist. Die Massenfragmente bzw. Massenübergänge bei der MS-MS-Detektion werden dabei spezifisch an die jeweilige Zielverbindung angepasst. Eine nachträgliche Erfassung weiterer Verbindungen, die nicht Bestandteil des Monitoring-Vorhabens sind, ist auf diese Weise allerdings nicht möglich.

Die Bestimmung der Pflanzenschutzmittel- bzw. Biozidwirkstoffe Atrazin, Diuron, Isoproturon, Terbutryn, Aclonifen, Dichlorvos, Cybutryn, Bifenox und Quinoxifen erfolgte mittels HPLC/MS-MS nach Festphasenanreicherung der Gesamtwasserprobe (20 mL) auf einem Polymermaterial.

Die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)- und Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Dibenz(a,h)anthracen und Benzo(g,h,i)perylene werden gemeinsam mit den chlorierten Verbindungen Dicofol, Heptachlor, Heptachlor-epoxid und Cypermethrin (cis- und trans-Isomer), mit Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) und mit Hexabromocyclododekan (HBCDD) mittels Ultraschall unterstützter flüssig-flüssig-Extraktion mit Cyclohexan (1 L Wasserprobe mit 25 mL Cyclohexan) aus der Wasserprobe extrahiert. Das organische Lösemittel wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und für die weitere Analytik in drei Teile geteilt. Für die Bestimmung der PAK, der chlorierten Insektizide und DEHP folgt vor der Analyse mittels GC/MS-MS ein clean-up über eine Amino-Festphase, bei dem polare Matrixbestandteile abgetrennt werden. Durch den Aufreinigungsschritt ist es möglich, größere Volumina (bis zu 25 µL) in das GC-System zu injizieren und eine hohe Nachweisempfindlichkeit zu erreichen. Für die Analyse von HBCDD wird das Aliquot des organischen Extrakts einem clean-up mit einer mixed-mode Silikagel-Festphase unterzogen. Anschließend folgt die Analyse mittels GC/MS. Ein weiterer Aliquot wurde für die Bestimmung von tert.-Oktylphenol und 4-iso-Nonylphenol (Isomeregemisch) mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA) derivatisiert und anschließend mittels GC/MS-MS analysiert. Durch die Derivatisierung werden die Phenole in ihre Trimethylsilylether überführt, was ihre Erfassung mittels Gaschromatographie wesentlich verbessert. Im Falle des 4-iso-Nonylphenols werden die wichtigsten Isomere der technischen Mischung summarisch erfasst.

Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) wird in enger Anlehnung an das in DIN 38407-42 beschriebene Verfahren mittels HPLC/MS-MS nach Festphasenanreicherung auf einem Polymermaterial bestimmt.

Erste Ergebnisse

Bislang liegen für etwa 400 Proben aus Kläranlagenabläufen Ergebnisse vor. In jeder Probe wurden zwischen 6 und 27 der analysierten 38 Stoffe nachgewiesen. Im statistischen Mittel wurden in jeder Probe 16 positive Befunde erhalten. Eine Korrelation zwischen den positiven Befunden und den Charakteristika der Kläranlage (Einzugsgebiet, Reinigungsstufen,...) wurde bislang noch nicht erstellt. Insgesamt 17 der analysierten Stoffe wurden in mehr als der Hälfte der untersuchten Proben nachgewiesen. Zwei Stoffe (Nickel und DEHP) wurden bislang in allen untersuchten Abwasserproben gefunden. Keine positiven Befunde gab es bislang für sieben Stoffe. Hohe Konzentrationen wurden erwartungsgemäß für Blei und Nickel gefunden. Bei den organischen Verbindungen traten die höchsten Konzentrationen für die Industriechemikalien DEHP (75 µg/L) und 4-iso-Nonylphenol (3,4 µg/L) sowie für den PSM-Wirkstoff Isoproturon (4,3 µg/L) auf.

Das Monitoring-Programm wird im Herbst 2018 abgeschlossen. Der Abschlussbericht zu dem Vorhaben, der neben den Analyseergebnissen eine umfangreiche Auswertung der erhobenen Daten enthält, wird zum Ende des Jahres 2019 vorliegen.

Literatur

- [1] S. Fuchs, M. Kaiser, S. Toshovski, F. Sacher, A. Thoma, B. Lambert, A. Ullrich, C. Meier, K. Pohl: Schadstoffe aus kommunalen Kläranlagen – Ein koordiniertes und harmonisiertes deutschlandweites Vorhaben zum Kläranlagen-Monitoring. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall. Im Druck.
- [2] B. Lambert, S. Fuchs, S. Toshovski, F. Sacher, A. Thoma: Entwicklung eines Bilanzierungsinstruments für den Eintrag von Schadstoffen aus kommunalen Kläranlagen in Gewässer. Abschlussbericht zu einem DBU/UBA-Forschungsvorhaben 2014. (<https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-29630-01.pdf>)

Korrespondenzadresse

Dr. Frank Sacher
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe
E-Mail: frank.sacher@tzw.de
Tel.: 0721 9678-120
FAX: 0721 9678-109
Web: www.tzw.de