

## Regengetriebene Mikroverunreinigungen in Abwasser mit Passivsammlern erfassen

Mutzner Lena<sup>1,2\*</sup>, Longree Philipp<sup>1</sup>, Maurer Max<sup>1,2</sup>, Singer Heinz<sup>1</sup>, Vermeirssen Etienne<sup>3</sup>, Ort Christoph<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Eawag, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, 8600 Dübendorf, Switzerland.

<sup>2</sup> Institute of Civil, Environmental and Geomatic Engineering, ETH Zürich, 8093 Zurich, Switzerland.

<sup>3</sup> Swiss Centre for Applied Ecotoxicology Eawag-EPFL, Überlandstrasse 133, 8600 Dübendorf, Switzerland

\*Email des korrespondierenden Autors: lena.mutzner@eawag.ch

**Kurzfassung** Mikroverunreinigungen in Abwasser weisen eine grosse räumliche und zeitliche Variabilität auf. Diese Dynamik macht eine repräsentative Probenahme logistisch und finanziell aufwändig. Daher prüfen wir den Einsatz von Passivsammlern zur Beprobung dynamischer Regenereignisse um eine zeit-gemittelte, semi-quantitative Konzentration im Abwasser zu ermitteln. Versuche in einer Durchlaufrinne zeigen, dass Passivsammler eine fast lineare Aufnahme während mindestens 9 Stunden aufweisen und somit für die Beprobung der meisten Regendauern geeignet sind. Erste Erfahrung im Feld weisen darauf hin, dass Passivsammler voraussichtlich erfolgreich zur Beprobung von Regenereignissen eingesetzt werden könnten.

**Schlagwörter:** Passivsammler, Regenereignisse, Mikroverunreinigungen

### 1 EINLEITUNG

Während Regenereignissen wird eine Vielzahl von Mikroverunreinigungen (z.B. Pflanzenschutzmittel aus Gärten oder Biozide aus Fassaden) von urban Flächen abgewaschen und in die Siedlungsentwässerung eingetragen. Diese regengetriebenen Stoffe können über Niederschlagswassereinleitungen (Mischwasserentlastungen- und Regenwassereinleitungen) ohne Behandlung entlastet werden und zu Konzentrations- und Frachtspitzen im Gewässer führen. Die Konzentrationen der Mikroverunreinigungen weisen dabei eine grosse zeitliche und räumliche Variabilität auf (Staufer and Ort 2011), welche die messtechnische Erfassung logistisch und finanziell aufwändig macht. Dies führt dazu, dass bis heute nur vereinzelt Messdaten zu Mikroverunreinigungen für ausgewählte Niederschlagswassereinleitungen vorliegen. Um eine flächendeckende Datenbasis für die Gewässerbelastungen durch regengetriebene Mikroverunreinigungen aus Niederschlagswassereinleitungen zu schaffen, möchten wir Passivsammler einsetzen. Mit diesen könnte voraussichtlich kostengünstig eine grössere Anzahl von Einzugsgebieten untersucht werden, um die räumliche Variabilität von Mikroverunreinigungen während Regenereignissen detaillierter zu untersuchen.

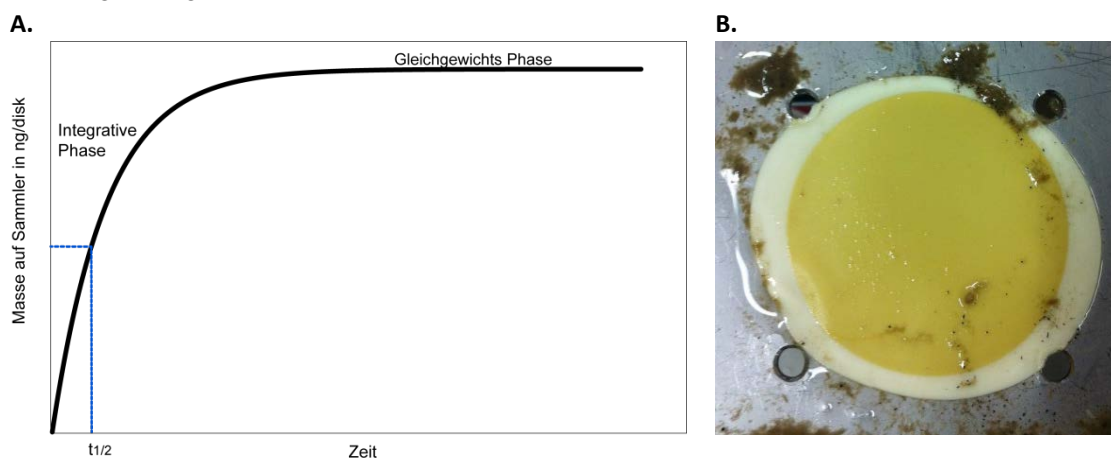


Abbildung 1.A. Theorie Aufnahme auf Passivsammler mit Integrativer und Gleichgewichts Phase (Vrana et al. 2005). B. Passivsammler (Empore™ SDB-RPS Disk, Chemcatcher) nach Exposition in Rinnenexperiment mit Rohabwasser.

Passivsammler (siehe Abbildung 1B) sind eine etablierte Messtechnik in der Umweltchemie (Vrana et al. 2005), die seit ca. 30 Jahren auch für die Beprobung von Wasser in unterschiedlichen Systemen angewendet wird. Dabei werden unterschiedliche Materialien und Designs verwendet, wobei für polare Substanzen ( $\log K_{ow} < 4.5$ ) oft POCIS und Chemcatcher zum Einsatz kommen.

Passivsammler nehmen Stoffe durch Adsorption und Absorption aus der Wasserphase auf. Zu Beginn ist die Aufnahme typischerweise linear (integrativ) und nähert sich bei längerer Exposition einem Gleichgewicht (z.B. Greenwood et al. 2007, Abbildung 1A). Während der integrativen Phase kann von der akkumulierten Masse im Sammler auf die zeitgemittelte Konzentration im Wasser geschlossen werden. Die Aufnahmerate des Sammlers ist dabei von der Substanz, dem Sammlerdesign und den Umweltbedingungen (Fließgeschwindigkeit, Temperatur, pH etc.) abhängig. Wobei die Fließgeschwindigkeit einen Einfluss von bis zu einem Faktor 5 auf die Aufnahmeraten haben kann (im Bereich von 0.03 bis 0.4 m/s; Vermeirssen et al. 2009). Aufgrund der hohen Variabilität der Umweltbedingungen im Feld sind die Aufnahmeraten mit hohen Unsicherheiten verbunden und die Wasserkonzentrationen können somit nur semi-quantitativ bestimmt werden.

Passivsammler wurden unter anderem entwickelt, um vor allem in natürlichen Gewässern kontinuierlich über längere Zeiträume ohne Energiequelle messen zu können. Obwohl vermehrt damit auch in Abwassersystemen gemessen wird, ist wenig bekannt über die mögliche Anwendung während relativ kurzen und dynamischen Ereignissen in (verdünntem) Rohabwasser.

In diesem Beitrag stellen wir Methoden und Resultate zu folgenden Punkten vor: i) Experiment mit Rohabwasser in einer Durchlaufrinne, um Aufnahmeraten aus Rohabwasser während einer kurzen Expositionszeit zu bestimmen und ii) erste Erfahrungen aus einer Feldstudie zur Vergleichbarkeit von Passivsammlern mit aktiver Probennahme während Regenereignissen.

## 2 MATERIAL UND METHODEN

### 2.1 Rinnenexperiment

Zur Bestimmung der Aufnahmeraten aus Rohabwasser wurden 20 Passivsammler (inklusive Feldblindwert im Duplikat) in einer Durchlaufrinne (Fließgeschwindigkeit  $v = \text{ca. } 0.8 \text{ m/s}$ , Temperatur =  $18.6^\circ\text{C}$ , pH = 8.3, Volumen Vorlagentank = 750L) bei einer konstanten Stoffkonzentration in Rohabwasser exponiert. Um eine genügend hohe Stoffkonzentration (Ziel:  $2 \mu\text{g/L}$ ) zu erhalten wurde am Beginn des Experiments eine Lösung bestehend aus 13 Substanzen (Pestizide, Pharmazeutika mit  $\log K_{ow} < 4.5$ ) zugegeben und das Abwasser während des Experiments im Kreis geführt. Die Passivsammler wurden jeweils im Duplikat zu verschiedenen Zeitpunkten entnommen (Abbildung 2).

	Dry		Wet						
Time	2 Weeks	1 Week		2 h	3 h	5 h	7 h	9 h	14 h
PS 1	x							o	
PS 2		x						o	
PS 3			x					o	
PS 4			x	o					
PS 5			x		o				
PS 6			x			o			
PS 7			x				o		
PS 8			x						o Dry at End
PS 9			x						o Background Wastewater

Abbildung 2: Übersicht über das Experiment zur Bestimmung von Aufnahmeraten in der Durchlaufrinne. Rote Kreuze: Start der Exposition in der Durchlaufrinne, schwarze Kreise: Ende der Exposition.

Empore™ SDB-RPS Passivsammler (47mm Durchmesser, Sigma Aldrich) wurden wie in Vermeirssen et al. (2013) beschrieben konditioniert und extrahiert. Das Extrakt wurde auf 0.1mL eingedampft und auf 1mL mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Wasserproben wurden zu verschiedenen Zeitpunkten entnommen, zentrifugiert und 1mL abgenommen.

Nach Zugabe isotoopenmarkierter Standards (für 12 der 13 untersuchten Substanzen) wurden 100 µl in das LC-HRMS injiziert.

Die Quantifizierung der Analyten erfolgte aus dem hochaufgelösten FullScan ( $R=140'000@200m/z$ ) nach der Methode des internen Standards gegen den Abgleich von Referenzstandards.

Zusätzlich wurde analysiert, welcher Einfluss ein Trockenfallen des Sammlers (vor oder nach einem Regenereignis) auf die aufgenommene Substanzmenge hat. Dazu wurde je ein Sammlerpaar für 1 beziehungsweise 2 Wochen nach der Konditionierung in der Kanalatmosphäre der Durchlaufrinne gelagert (PS 1 und 2 in Abbildung 2). Des Weiteren wurde PS 8 und 9 nach 9 Stunden Exposition für 5 Stunden trocken respektive in stehendem Abwasser (ohne Substanz Spike) gelagert.

Unter der Annahme einer linearen Aufnahme der Substanzen auf die Sammler wurden die Aufnahme-raten  $R_s$  basierend auf der mittleren gemessenen Konzentration  $C_w$  jeder Substanz in der Wasserphase und der gemessenen Menge auf dem Sammler  $M_s$  gemäss Gleichung 1 bestimmt (z.B. Greenwood et al. 2007).

$$M_s = C_w R_s t \quad (1)$$

## 2.2 Feldstudie

Der Einsatz von Passivsammlern für die Beprobung von Regenereignissen wird seit April 2016 an einer ausgewählten Stelle (5.7ha<sub>red</sub>, 1'330 Einwohner, 600mm Durchmesser, 2.2% Gefälle) im Kanalnetz des urbanhydrologischen Feldlabors in der Gemeinde Fehraltorf getestet (Messstandort 1 in Abbildung 3). Wobei der Messstandort mit einer Durchflussmessung (FloDar 4000SR) sowie einem Ultraschall Sensor (MB7369 HRXL-MaxSonar-WRM) ausgestattet ist. Die Passivsammler werden während eines Regenereignisses exponiert und aufgrund der aufgenommenen Masse die zeitlich-gemittelte Ereigniskonzentration ermittelt.

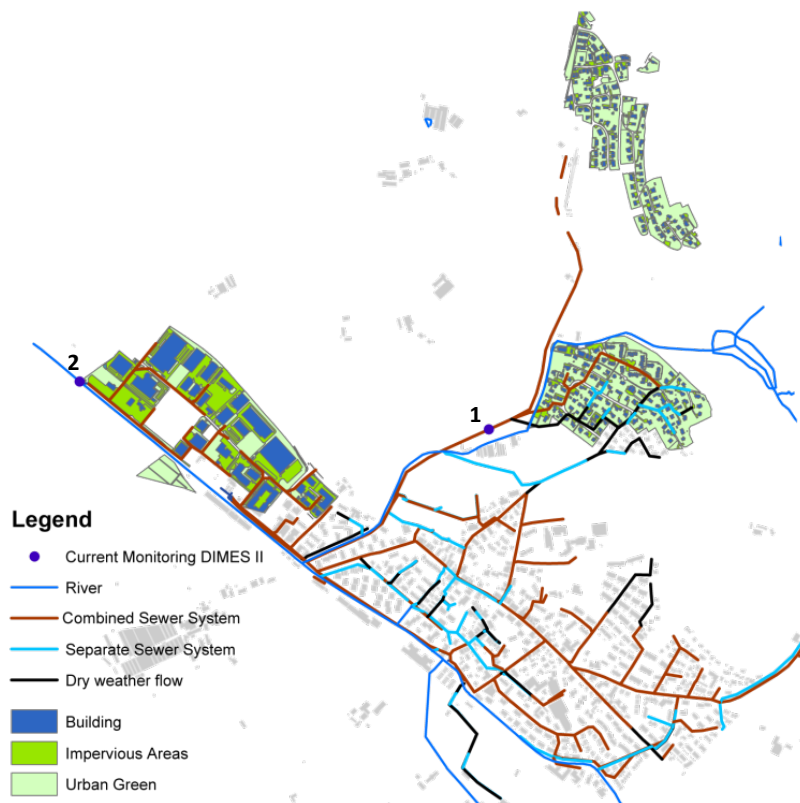


Abbildung 3: Urbanhydrologisches Feldlabor in Fehraltorf. Runde Punkte (violett): Messstellen, an welchen Passivsammler mit Aktivprobenehmern verglichen werden.

Um die Aufnahmezeiten der Passivsammler während realen Feldbedingungen zu evaluieren, werden zum Vergleich Wasserproben mit Aktivprobenehmern (Sigma 900MAX) genommen. Die Probennahme Strategie für die Wasserprobe sieht wie folgt aus:

- Zeit-gemittelte Wasserkonzentration: Probennahme alle 5 min, 4 Proben pro Flasche → Max. 8 Stunden
- Volumen-gemittelte Wasserkonzentration: Zeit-gemittelte Einzelproben (20 min) werden anhand des gemessenen Durchfluss' manuell Volumen-proportional gemischt.

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### 3.1 Kalibration von Passivsammlern

Erste Ergebnisse zur Bestimmung der Aufnahmezeiten in der Durchlaufrinne weisen darauf hin, dass für alle Substanzen während 9 Stunden eine integrative Aufnahme stattfand und somit Regen- und Entlastungsereignisse dieser Dauer beprobt werden können. Gemäss Daten von Dietschweiler (2010) beträgt die durchschnittliche Dauer (Mittelwert über 9 Substanzen) der integrativen Aufnahmezeit 44 ( $t_{1/4}$ ) respektive 102 ( $t_{1/2}$ ) Stunden bei einer Fliessgeschwindigkeit von 0.1m/s (siehe Abbildung 1A für Aufnahmezeiten). Eine Auswertung der durchschnittlichen Regendauer über 10 Jahre (Station Kloten, 2005 – 2016) zeigt eine mittlere Regendauer von 4.3 Stunden. Somit könnten voraussichtlich die meisten Regenereignisse und das heisst auch Niederschlagswassereinleitungen annähernd integrativ beprobt werden. Die im Rinnenexperiment bestimmten Aufnahmezeiten waren für die 9 übereinstimmenden Substanzen um einen Faktor 2.2 (Standardabweichung 0.43) höher als die Aufnahmezeiten, welche bei einer Fliessgeschwindigkeit von 0.1m/s in Flusswasser bestimmt wurden (Vermeirssen et al. 2013) und liegen somit im zu erwartenden Bereich. Dies deutet jedoch auch darauf hin, dass die Gleichgewichtsphase schneller erreicht wird als bei Dietschweiler (2010).

Für die Installation von Passivsammlern zur Beprobung einzelner Regenereignisse spielt es eine grosse Rolle, ob die Sammler vor dem Ereignis trockenfallen können. Die Auswertung der Sammler, welche vor der Exposition trocken gehalten wurden zeigt, dass im Mittel 55% weniger Masse aufgenommen wurde im Vergleich zu den in destilliertem Wasser gelagerten Sammlern (Abbildung 4). Es ist jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen trockener Lagerung vor der Exposition von 1 beziehungsweise 2 Wochen ersichtlich. Fällt der Sammler direkt nach der Exposition am Ende trocken (hier 5 Stunden), betrug die akkumulierte Menge 88% der zu erwartenden Menge und bei einer Lagerung in stehendem Rohabwasser wurde im Mittel 103% aufgenommen.

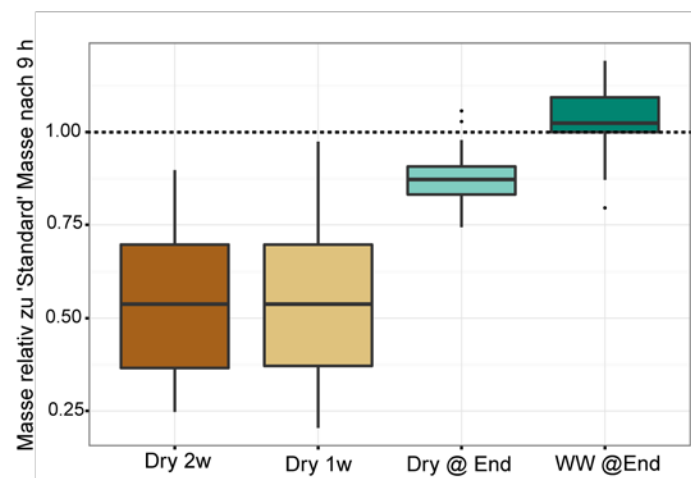


Abbildung 4: Aufgenommene Substanzmenge auf PS 1 (Dry 2w: 2 Wochen trocken gelagert vor Exposition), PS 2 (Dry 1w: 1 Woche trocken gelagert vor Exposition), PS 8 (Dry@End: Trocken am Ende für 5 Stunden), PS 9 (WW@End: stehendes Rohabwasser am Ende) relativ zur akkumulierten Menge auf PS 3 (Masse nach 9 h Exposition- gestrichelte Linie).

### 3.2 Einsatz für Regenereignisse

Aufgrund der Ergebnisse in Abbildung 4 entwickelten wir eine Halterung für die Passivsammler, so dass eine Einbuchtung von 3mm erlaubt, die Sammler vor dem Regenereignis in destilliertem Wasser feucht zu halten (Abbildung 5). Der Schlauch für das Sammeln der Wasserproben wurde auf der gleichen Höhe wie die Passivsammler Halterung angebracht (6cm Füllstand). Mit einer Steuerung wird der Autosammler so eingestellt, dass nur ab diesem Füllstand Proben gezogen werden, was einen direkten Vergleich ermöglicht. Erste Erfahrungen zeigen: i) eine Akkumulation von Rückständen auf Strömungszugewandten Sammler (rechts in Abbildung 5), ii) die exakte horizontale Installation im Kanal ist nicht ganz einfach, wird jedoch für einen direkten Vergleich mit aktiver Probennahme benötigt, iii) passive Probennahme ist logistisch deutlich weniger aufwendig als aktive.



Abbildung 5: Darstellung der Installation der Passivsammler an Messstandort 1 vor und nach dem Ereignis vom 18.05.2016.

## 4 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die eingesetzten Passivsammler (Empore<sup>TM</sup> SDB-RPS Disk) weisen eine integrative Aufnahme von mindestens 9 Stunden auf und sind somit für die Beprobung der meisten Regendauern geeignet. Die ermittelten Aufnahmezeiten bei typischen Fließgeschwindigkeit liegen bei der Anwendung im Abwasser im erwartendem Bereich.

Der bisherige direkte Vergleich zwischen aktiver und passiver Probennahme für Regenereignisse im Kanalsystem weist Unsicherheiten auf, da bei den Versuchen das Überspülen der Passivsammler nicht exakt bestimmbar ist. Im nächsten Schritt wird nun ein Mischwasserentlastungsbauwerk mit einer aktiven und einer passiven Probennahme ausgestattet, wobei die Passivsammler direkt auf der Überfallkante installiert werden könnten und somit nur in Kontakt mit Abwasser sind, wenn ein Entlastungsereignis auftritt. Des Weiteren wird durch die Auswertung verschiedener Regenereignisse ermittelt, welchen Einfluss fluktuierende Konzentrationen auf die aufgenommene Menge im Passivsammler haben.

## 5 REFERENZEN

- Dietschweiler, C. (2010) Passive Sampling of Polar Compounds., ETH Zuerich, Zuerich.  
 swissmeteo (2016) Niederschlagsdaten Schweiz, Copyright, Bundesamt für Meteorologie und Klimatologie MeteoSchweiz, 2008.  
 Greenwood, R., Mills, G. and Vrana, B. (2007) Passive sampling techniques in environmental monitoring., Elsevier, Amsterdam.

- Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M. and Persson, L.B. (2000) Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring* 2(5), 487-495.
- Stauffer, P. and Ort, C. (2011) Faktenblatt im Projekt Diffuse Mikroverunreinigungs-Emissionen aus Siedlungen (DIMES) – Quantifikation der abwasserbürtigen Stoffe. BAFU (ed)
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J. and Morrison, G. (2005) Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24(10), 845-868.
- Vermeirssen, E.L., Bramaz, N., Hollender, J., Singer, H. and Escher, B.I. (2009) Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides - evaluation of three Chemcatcher configurations. *Water Res* 43(4), 903-914.
- Vermeirssen, E.L., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van der Voet, J. and Hollender, J. (2013) Uptake and release kinetics of 22 polar organic chemicals in the Chemcatcher passive sampler. *Anal Bioanal Chem* 405(15), 5225-5236.