

Eawag-Wave21 Status Seminar:
**Neue analytische Methoden zur Beurteilung der
Trinkwasserqualität**

15. September 2006
Eawag/EMPA Akademie, Dübendorf

Programm

- 9.15 **Begrüssung (Urs von Gunten, Eawag)**
- Information zu Wave21
 - Anforderungen an die Trinkwasserqualität und die Konsequenzen für analytische Methoden
 - Zukünftige Seminare
- 9.30 **NOM Charakterisierung (Sebastien Meylan, Eawag)**
Charakterisierung von natürlichem organischem Material (NOM) zur Beurteilung des Verhaltens von NOM Fraktionen in den verschiedenen Trinkwasseraufbereitungsstufen.
- 10.00 **Messung und Interpretation der AOC-Konzentration im Trinkwasser (Frederik Hammes, Eawag)**
AOC Messung mit Durchflussszytometrie und Einfluss des AOC auf die biologische Stabilität des Trinkwassers (Desinfektionsnebenprodukte, Wiederverkeimung).
- 10.30 **Pause**
- 11.00 **Wenn das Trinkwasser stinkt (Andreas Peter, Eawag)**
Woher kommen Geruchs- und Geschmacksstoffe? Wie werden sie analysiert und wie können sie aus dem Trinkwasser entfernt werden?
- 11.30 **Charakterisierung von (Nano)-Partikeln im Wasser (Ralf Kägi, Eawag)**
Übersicht über die Messung von Nanopartikeln. Möglichkeiten der Elektronenmikroskopie (SEM, TEM) und Schwierigkeit der Probenaufbereitung (Artefakte).

12.00 **Mittagessen**

13.30 **Neuere Entwicklungen in der organischen Spurenanalytik (Heinz Singer, Eawag)**

Analyseverfahren zur Messung von Pestiziden, Pestizidmetaboliten, Antibiotika und Korrosionsschutzmitteln.

14.00 **Fast-Screening Methoden in der Trinkwasserhygiene: Können wir bald mit Plattieren aufhören? (Thomas Egli, Eawag)**

Entwicklungen in der mikrobiologischen Analytik (Durchflusszytometrie, aerob mesophile Keime, Totalkeimzahl, Fluoreszenz-Immunolabelling).

14.30 **Pause**

15.00 **Biomonitoring mit Daphnien-Toximeter (Andrea Schildknecht, WVZ)**

Vorstellen des Daphnien-Toximeters für kontinuierliches Biomonitoring. Erfahrungen bei der Wasserversorgung Zürich.

15.30 **Analytisches Überwachungskonzept der Wasserversorgung Zürich (Hans-Peter Kaiser, WVZ)**

Gefahrenanalyse, Risikoermittlung (kritische Punkte, Verfahrensschritte) und daraus resultierendes analytisches Überwachungskonzept - inklusive Mängel bestehender und wünschbare neue Analyseverfahren.

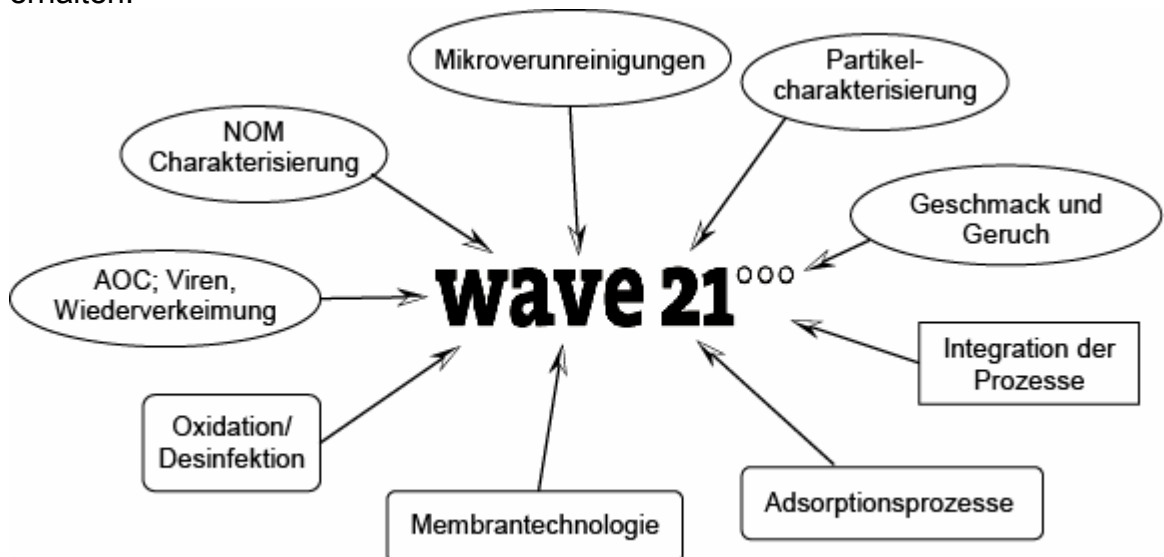
16.00 **Fazit (Urs von Gunten, Eawag)**

http://www.wave21.eawag.ch/deutsch/status_seminar.htm

Wave21 - Wasserversorgung im 21. Jahrhundert

Wave 21 ist ein integratives Projekt an der Eawag, welches sich auf die Produktion von Trinkwasser aus Oberflächenwasser konzentriert. In diesem Projekt sollen die Wechselwirkungen zwischen Parametern von unbehandeltem Wasser und den Reinigungsstufen untersucht werden, um ein besseres Verständnis der Prozessabläufe und Einflüsse auf die resultierende Wasserqualität zu erhalten.

Stetig steigende Anforderungen an die Trinkwasserqualität verlangen umfangreiche Innovationen in der Trinkwasserproduktion. Die Verfügbarkeit von innovativen Behandlungstechnologien und der Bedarf an effizienteren Behandlungsszenarien sind hier von größter Bedeutung.



Das Ziel des Projekts ist die Optimierung von Prozessen zur Trinkwasseraufbereitung mit Membranen, durch Oxidation und Adsorption, bezüglich Qualität und Kosten. Um dies zu erreichen, werden neue analytische Methoden zur Erfassung von chemischen und biologischen Parametern und zur Beurteilung der Rohwasserqualität entwickelt. Dieses Projekt wird in internationaler Zusammenarbeit mit Forschungsinstituten, sowie Wasserversorgern im In- und Ausland durchgeführt.

Projektteam:

Leitung: Prof. Dr. U. von Gunten (W+T), Koordinator: Dr. J. Rüedi (W+T), Mitarbeiter: Prof. Dr. M. Boller (SWW), Prof. Dr. T. Egli (UMIX), Dr. W. Pronk (SWW), Dr. S. Meylan (W+T), Dr. F. Hammes (UMIX), R. Kägi (SWW), E. Salhi (W+T), B. Sinnet (SWW), J. Traber (SWW), A. Peter (W+T), D. Jermann (SWW), S. Velten (SWW), M. Ramseier (W+T), C. Berger (UMIX), Mit Beteiligung der Wasser Versorgung Zurich, VATEch, BUWAL.

Projektdauer: 2003-2007

Referentinnen und Referenten

	Name	Institution	Adresse
1	Egli, Thomas	Eawag	8600 Dübendorf
2	Hammes, Frederik	Eawag	8600 Dübendorf
3	Kägi, Ralf	Eawag Ingenieurwissenschaften	8600 Dübendorf
4	Kaiser, Hans Peter	Wasserversorgung Zürich	8023 Zürich
5	Meylan, Sébastien	Eawag	8600 Dübendorf
6	Peter, Andreas	Eawag	8600 Dübendorf
7	Rüedi, Jörg	Eawag	8600 Dübendorf
8	Schildknecht, Andrea	Wasserversorgung Zürich	8023 Zürich
9	Singer, Heinz	Eawag	8600 Dübendorf
10	von Gunten, Urs	Eawag	8600 Dübendorf

Teilnehmerinnen und Teilnehmer

	Name	Institution	Adresse	Telefon/Direkt	Telefax/Direkt	eMail
1	Arnold, Bill	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235269		william.Arnold@eawag.ch
2	Auckenthaler, Adrian	Amt für Umweltschutz und Energie	Rheinstrasse 29 4410 Liestal	061-9015267		Adrian.Auckenthaler@vsd.bl.ch
3	Bähler, Ulrich Ernst	QSW - Ingenieure GmbH	Schwalbenweg 3 8405 Winterthur	052-2329203	052-2329237	qsw_ing@gmx.ch
4	Baumann, René	Kantonales Laboratorium Kt. BL	Hammerstrasse 25 4410 Liestal	061-9066404	061-9066465	rene.baumann2@bl.ch
5	Benner, Jessica	Eawag	Überlandstrasse 133 8600			jessica.benner@eawag.ch
6	Beranek, Ivan	ENVILAB AG	Mühlethalstrasse 25 4800 Zofingen	062-8232232		ivan.beranek@envilab.ch
7	Berger, Cordula	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235155		cordula.berger@eawag.ch
8	Besl, Alfred	Kantonales Labor	Postfach 8030 Zürich	043-2447160	043-2447101	alfred.besl@klzh.ch
9	Bettler, Beat	Laboratorium der Urkantone	Föhneneichstrasse 15 6440 Brunnen	041-8254135		beat.bettler@laburk.ch
10	Biner, Markus	Schweizerischer Verein des Gas- und Wa	Grütlistrasse 44 8027 Zürich	044-2883344		m.biner@svgw.ch
11	Bohni, Marie-Therese	Amt für Verbraucherschutz	Kunsthauseweg 24 5000 Aarau	062-8353020 062-8353040	062-8353019	marie-therese.bohni@ag.ch
12	Boller, Markus	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235047	044-8235389	markus.boller@eawag.ch
13	Bosshart, Ulrich	Wasserversorgung Zürich	Hardhof 9 8023 Zürich	044-4352201	044-4352557	ulrich.bosshart@zuerich.ch
14	Brunner, Willi	Engineering von Wasser- und Abwasseraufbereitung	Attikerstrasse 10 8542 Wiesendangen	052-3382318		

Teilnehmerinnen und Teilnehmer

	Name	Institution	Adresse	Telefon/Direkt	Telefax/Direkt	eMail
15	Bucheli, Margarete	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235169		margarete.bucheli@eawag.ch
16	Buess, Urs	Wasserversorgung Liestal	Nonnenbodenweg 4410 Liestal	061-	061-9275288	
17	Buffle, Marc-Olivier	Trojan Technologies Inc.	Wilstätterstrasse 11 DE-40549 Düsseldorf			
18	Bühler, Felix	BMG Engineering AG	Ifangstrasse 11 8952 Schlieren	044-7329240	044-7329221	
19	Burkhardt, Michael	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235332	044-8235471	michael.burkhardt@eawag.ch
20	Christiani, Claudia	Wasserversorgung Liestal	Nonnenbodenweg 4410 Liestal	061-	061-9275288	claudia.christiani@liestal.bl.ch
21	Cosandey, Marcel	Kantones Laboratorium Kt. FR	Ch. de Musée 15 1700 Fribourg	026-4227303	026-4227333	cosandeym@fr.ch
22	Dodd, Michael	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235064	044-8235210	
23	Droz, Christian	Kantones Amt für Lebensmittelkontrolle	Blarerstrasse 2 9001 St. Gallen	071-2292851	071-2292801	christian.droz@sg.ch
24	Fabian, Daniel	Labor Veritas	Engimattstrasse 11 8059 Zürich	044-2832930		d.fabian@laborveritas.ch
25	Fiedler, Stefan	Aquaring Dällikon AG	Hüttenwiesenstrasse 9 8108 Dällikon	043-2435000	043-2435001	email@aquaring.com
26	Frei, Felix	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235531		felix.frei@eawag.ch
27	Füglister, Stefan	Coca-Cola Beverages AG	Stationsstrasse 33 8306 Brüttisellen	044-8359283		stefan.fueglistner@cchbc.com
28	Furrer, Ernst	SWAN Systeme AG	Turicaphonstrasse 29 8616 Riedikon-Uster	044-9445832	044-943601	ernst.furrerrb@swan.ch

Teilnehmerinnen und Teilnehmer

	Name	Institution	Adresse	Telefon/Direkt	Telefax/Direkt	eMail
29	Gabriel, Moritz	Rheno Umwelttechnik AG	Brandstrasse 24 8952 Schlieren	043-4448600	043-4448644	moritz.gabriel@rheno.ch
30	Gantenbein-Demarchi, Corinne	HSW Hochschule Wädenswil	Grüntal 8820 Wädenswil	044-7899709	044-7899950	c.gantenbein@hsw.ch
31	Graf, Rolf	Aquaring Dällikon AG	Hüttenwiesenstrasse 9 8108 Dällikon	043-2435000	043-2435001	email@aquaring.com
32	Haag, Olaf	Sondermülldeponie Kölliken	Safenwilerstrasse 27 5742 Kölliken	062-7378010	062-7378020	haag@smdk.ch
33	Herren, Daniel	Laboratorium der Urkantone	6440 Brunnen	041-825 4130	041-825 4140	daniel.herren@laburk.ch
34	Hitz, Werner	Spalt-Hitz-Tobler AG	Kesslerstrasse 1 9000 St. Gallen	071-600930		
35	Hoehn, Eberhard	Limnologie - Büro LBH	Glümerstrasse 2a DE-79102 Freiburg	0049-761 706 485	0049-761 706 496	
36	Hohl, Jörg	Wasserversorgung Rorschach	Promenadenstrasse 74 9400 Rorschach	071-8442230	071-8442233	joerg.hohl@tbrorschach
37	Huber, Marc	IB Grombach & Co AG	Zürichbergstr. 20 8032 Zürich	044-2674300	044-2674301	ibg@ibgrombach.com
38	Hug, Stephan	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235454	044-8235471	stefan.hug@eawag.ch
39	Hugi, Ulrich	Kellerhals + Haefeli AG	Kapellenstrasse 22 3011 Bern	031-3819007	031-3819275	u.hugi@k-h.ch
40	Hunziker, Andrea	Lebensmittelkontrolle Solothurn	Werkhofstrasse 5 4509 Solothurn	032-6272403		
41	Hüssy, Werner	Roshard AG	Seestrasse 175 8700 Küsnacht	043-2668530	043-2668520	wasser@roshard.ch
42	Jermann, Doris	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235409		doris.jermann@eawag.ch

Teilnehmerinnen und Teilnehmer

	Name	Institution	Adresse	Telefon/Direkt	Telefax/Direkt	eMail
43	Joss, Adriano	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235408	044-8235389	adriano.joss@eawag.ch
44	Kamm, Urs	Schweizerischer Verein des Gas- und Wa	Grütlistrasse 44 8027 Zürich	044-2883333 044-2883344	044-2021633 044-2021633	u.kamm@svgw.ch
45	Kappeler, Thomas	Nestlé	Vers-Chez-Les-Blanc 1000 Lausanne 26	021-7858232	021-7858553	thomas.kappeler@rdls.nestle.com
46	Kasper, Michael	Städtische Werke Winterthur	Untere Schöntalstrasse 12 8402 Winterthur	052-2676121		michael.kasper@win.ch
47	Keller, Elvira	Wasserversorgung Zürich	Hardhof 9 8023 Zürich			
48	Klahre, Joachim	Membratec SA	Technopole 3 3960 Sierre	027-4568630	027-4568634	joachim.klahre@memratec.ch
49	Kovalj, Tamara	HSW Hochschule Wädenswil	Grüntal 8820 Wädenswil	044-7899775	044-7899950	t.kovalj@hsw.ch
50	Langenegger, Otto		Rösslistr. 23 9056 Gais	071-7932748	071-7932748	otto.langenegger@bluewin.ch
51	Lavanchy, Daniel	IB Grombach + Co AG	Zürichbergstrasse 20 8028 Zürich			ibg@igrombach.com
52	Lee, Yunho	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-		
53	Leemann, Marcel	Wasserversorgung Zürich	Hardhof 9 8023 Zürich	044-4352467	044-4352557	marcel.leemann@wvz.stzh.ch
54	Mächler, Hans-Ruedi	Laboratorium der Urkantone	Föhneneichstrasse 15 6440 Brunnen	041-8254124	041-8203052	
55	Meier, Hans-Rudolf	Hetzer, Jäckli und Partner AG Ingenieurbüro	Dorfplatz 3 8132 Egg	044-9863666	044-9863669	meier@hjp-ag.ch
56	Michen, Benjamin	Katadyn Produkte AG	Birkenweg 4 8304 Wallisellen			

Teilnehmerinnen und Teilnehmer

Name	Institution	Adresse	Telefon/Direkt	Telefax/Direkt	eMail
57 Mittner, Ines	Valser Mineralwasser AG	7132 Vals	081-9207782		marco.pauli@cchbc.com
58 Neuschütz, Georg	GF Piping Systems Ltd	Ebnatstrasse 111 8201 Schaffhausen	052-		
59 Niamh, Hade	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235279		niamh.hade@eawag.ch
60 Oechslin, Rahel	Amt für Lebensmittelkontrolle und Umweltschutz Kt. SH	Mühlentalstrasse 184 8201 Schaffhausen			kantlab@ktsh.ch
61 Osterwalder, Thomas	Ingenieurbüro Osterwalder, Geisser & Brugger AG	Bergstrasse 72 8706 Meilen	044-9253020		ogb.meilen@bluewin.ch
62 Peter, Christoph		Tellstrasse 46 8400 Winterthur	052-		
63 Pfeiffer, Martina	Coca-Cola Beverages AG	Stationsstrasse 33 8306 Brüttsellen	044- 044-8359283		martina.pfeiffer@cchbc.com
64 Pfister, Rolf	Wasserversorgung Zürich	Hardhof 9 8023 Zürich	044-4352486	044-4352557	rolf.pfister@wvz.stzh.ch
65 Probst, Daniel	Wedeco AG	Birkenweg 4 8304 Wallisellen	043-3557007		daniel.probst@wedecoag.ch
66 Pronk, Wouter	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235381		wouter.pronk@eawag.ch
67 Raetz, Eric	Laboratoire cantonal des eaux	Avenue des Boveresses 155 1066 Epalinges	021-3164351	021-3164300	eric.raetz@lc.vdc.h
68 Ramseier, Maaike	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235576		maaike.ramseier@eawag.ch
69 Roost, Ursula	Amt für Lebensmittelkontrolle ZG	Zugerstrasse 50 6312 Steinhausen	041-7416066	041-7416053	ursula.roost@gd.zg.ch
70 Roth, Jean-Jacques	Laboratoire cantonal du Jura	Faubourg des Capucins 20 2800 Delémont 2	032-4205283	032-4205121	jean-jacques.roth@jura.ch

Teilnehmerinnen und Teilnehmer

	Name	Institution	Adresse	Telefon/Direkt	Telefax/Direkt	eMail
71	Ruckstuhl, Sabine	Bachema AG Analytische Laboratorien	Rütistrasse 22 8952 Schlieren	044-7383900	044-7383990	ruckstuhl@bachema.ch
72	Rüegg, Kurt	energie wasser luzern	Industriestr. 6 6002 Luzern	041-3694111		kurt.rueegg@ewl-luzern.ch
73	Rust, Annette	Bachema AG Analytische Laboratorien	Rütistrasse 22 8952 Schlieren	044-8235139		annette.rust@eawag.ch
74	Salhi, Elisabeth	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235257	044-8235210	elisabeth.salhi@eawag.ch
75	Schaarschmidt, Nancy	Eawag SWW	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235541		nancy.schaarschmidt@eawag.ch
76	Schaubhut, René	Kantones Labor	Fehrenstrasse 15 8030 Zürich	043-2447100	043-2447101	r.schaubhut@klzh.ch
77	Schmalzl, Alfred	Gemeindewerke Küsnacht	Tobelweg 4 8700 Küsnacht ZH	044-913 1371	044-910 3016	alfred.schmalzl@kuesnacht.ch
78	Schupp, Markus	Institut für Umwelt und Lebensmittelsicher	Montfortstrasse 4 AT-6901 Bregenz	0043-5574 511 42511	0043-511 42095 4299	markus.schupp@vorarlberg.at
79	Sinnet, Brian	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235252		brian.sinnet@eawag.ch
80	Staub, Beat	Amt für Umweltschutz und Lebensmittelkontrolle der Stadt Bern	Brunngasse 30 3000 Bern 7	031-3216364	031-3217268	beat.staub@bern.ch
81	Staub, Felix	Swiss Re Risk Engineering Services	Mythenquai 50/60 8022 Zürich	043- 043-2852959		Felix_Staub@swissre.com
82	Stocker, Hans-Ulrich	Seewasserwerk c/o Infrastruktur Männedorf	Saurenbachstrasse 6 8708 Männedorf	044-		
83	Strübing, Dietmar	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235409		silvana.velten@eawag.ch
84	Toggenburger, Heinrich	Kantones Laboratorium Kt. TG	Spannerstrasse 20 8510 Frauenfeld	052-7242264		kantlab@tg.ch

Teilnehmerinnen und Teilnehmer

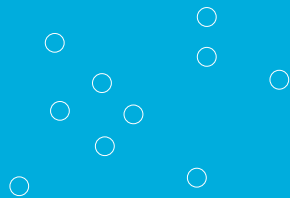
	Name	Institution	Adresse	Telefon/Direkt	Telefax/Direkt	eMail
85	Traber, Jacqueline	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf			jacqueline.traber@eawag.ch
86	Urfer, Daniel	Office des eaux et de la protection de la nature	Les Champs Fallat 2882 St. Ursanne	032-4204812		daniel.urfer@jura.ch
87	Velten, Silvana	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235409		silvana.velten@eawag.ch
88	Wagner, Enzo	SWAN Systeme AG	Turicaphonstrasse 29 8616 Riedikon-Uster	044-9436339	044-9436331	enzo.wagner@swan.ch
89	Wagner, Peter	Amt für Lebensmittelkontrolle AR/AI/GL/S	Ennetbühlerstrasse 6 8750 Glarus	055-6466642	055-6466698	peter.wagner@ktsh.ch
90	Wanner, Oskar	Eawag	Überlandstrasse 133 8600 Dübendorf	044-8235090	044-8235398	oskar.wanner@eawag.ch
91	Wohlgenannt, Walter	Institut für Umwelt und Lebensmittelsicher	Montfortstrasse 4 AT-6900 Bregenz	0043-5574 511 42510 0043-5574 511 42099	0043-5574 511 42095	walter.wohlgenannt@vorarlberg.at
92	Wülser, Richard	Industrielle Werke Basel	Margarethenstrasse 40 4008 Basel	061-2755262		richard.wuelser@iwbb.ch
93	Wüthrich, Fred	Gemeinde Männedorf Infrastruktur	8708 Männedorf	044-9216726	044-9216708	a.wuethrich@maennedorf.ch
94	Wyler, Walter	Amt für Konsumentenschutz	Obere Vorstadt 14 5000 Aarau	062-8353096		walter.wyler@ag.ch

wave 21^{ooo}

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Status Seminar – Neue analytische Methoden
zur Beurteilung der Trinkwasserqualität

Herzlich willkommen zum Statusseminar „Analytik“



eawag
aquatic research ^{ooo}

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Wave21

- Eawag Querprojekt im Bereich Wasserversorgung
- 1. Phase: Wasseraufbereitung (Seewasser)
 - Technologien (Membranen, Adsorption, Oxidation)
 - Wasserqualität/Analytik (AOC, Geschmack/Geruch, Viren, Nanopartikel, NOM, Spurenstoffe, Desinfektionsnebenprodukte, etc.)
 - Pilotanlage
- 2. Phase: Wasserversorgung
 - Kleinere und mittlere Wasserversorgungen
 - Verteilsysteme
 - Klimawandel
 - Sozioökonomische Aspekte
 - Einbettung in eine moderne Siedlungswasserwirtschaft

Veranstaltungsreihe – Statusseminarien Wave21

- Jährlich ein Seminar
 - nächstes Seminar Sept. 2007
- Themen aus Wasserbehandlung und Analytik
- Ziele
 - Roadshow Eawag-Forschung
 - Know-how Transfer
 - Plattform für den Austausch zwischen Forschung und Praxis
 - Kontakte knüpfen und vertiefen

Analytische Methoden zur Beurteilung der Trinkwasserqualität

- Trinkwasserqualität
 - Hygiene
 - Spurenstoffe
 - Ästhetik (Geruch, Geschmack, Farbe, Trübung)
 - Härte, etc.
 - ⇒ Lebensmittelgesetzgebung, Hygieneverordnung, Fremd- und Inhaltsstoffverordnung
 - ⇒ EU-Trinkwasserrichtlinie
- Standardmethoden
 - oft aufwändig
 - langsam
 - Z.T. veraltet
 - nicht online



Analytik als Teil eines Gesamtkonzepts (HACCP)

- Kenntnis und Schutz der Wasserressourcen
 - Einzugsgebiet
 - Ausscheiden von Schutzzonen
 - Abschätzung des Gefahrenpotenzials
- Angepasste Aufbereitung
 - Desinfektion
 - Weitergehende Aufbereitung
- Netzmanagement
 - Netzschutz (ja oder nein?)
 - Einsatz von guten und angepassten Materialien
 - Angemessener Unterhalt des Verteilsystems

Zukünftige Herausforderungen Trinkwasser- qualität

- Emerging Pathogens
 - Viren, Bakterien, Protozoen
- Emerging contaminants
 - Globale Produktion von org. Chemikalien:
300'000'000 t/Jahr
 - EU 100'000 Chemikalien registriert
 - 30'000 – 70'000 in täglichem Einsatz
 - Nanopartikel??
- Biologische Stabilität
 - Möglichst geringer Einsatz von Netzschutz
- Geschmack und Geruch

Trinkwasser mit rätselhafter Geschmacksnote
Aufwendige Tests im Umfeld des neuen Seewasserwerks Männedorf
NZZ 14.9.06

Anforderungen an die Analytik

- (Einfach und billig)
- Rasch
- Möglichst Online
- Instrumentalanalytik
- Biologische Testsysteme
- Präzise Informationen auch zu weichen Parametern wie G&G, natürliches organisches Material (NOM), biologische Stabilität
 - ⇒ Rasches Einleiten von Massnahmen durch Wasserversorger (Wasserressourcen/ Aufbereitung/Verteilung)

Statusseminar „Analytik“ Bezug zu Wasserqualität und Aufbereitung



- NOM-Charakterisierung (Sebastien Meylan)
- AOC-Messung (Frederik Hammes)
- Geschmack und Geruch (Andi Peter)
- Charakterisierung von Partikeln (Ralf Kägi)
- Entwicklungen in der org. Spurenanalytik (Heinz Singer)
- Entwicklungen in der mikrobiol. Analytik (Thomas Egli)
- Biomonitoring (Andrea Schildknecht, WVZ)
- Überwachungskonzept WVZ (Hans-Peter Kaiser, WVZ)



NOM Charakterisierung

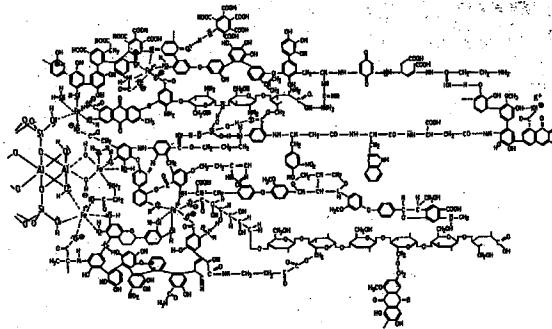
Sébastien Meylan

eawag
aquatic research ^{ooo}

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

NOM = Natürliches organisches Material

- “NOM Moleküle”:



- Komplexes **Gemisch** von verschiedenen organischen Verbindungen
 - Wird gebildet beim **Zerfall von Pflanzen**
 - Vorhanden in allen Wasserquellen
 - Heterogene **Funktionalitäten**
 - Unterschiedliche **Hydrophobizität**
 - **Größenverteilung** (<350 Da bis >20 kDa)
 - Polarität/Ladung
- } Verschiedene Klassen

Wieso NOM charakterisieren?

NOM beeinflusst die Trinkwasseraufbereitung stark

NOM ist verantwortlich für:

- die **Reduktion der Leistung** von Aufbereitungsstufen (Flockung, Ozonung, Chlorung)
- die Reduktion des Abbaus von **Mikroverunreinigungen**
- das **Fouling** von Membranen
- die Bildung von **Desinfektions-Nebenprodukten**
- Ästhetische Aspekte (Farbe, **Geruch&Geschmack**)
- das Wachstum von Mikroorganismen (dient als Kohlenstoff Quelle)
- die Bindung und den Transport von organischen und anorganischen Mikroverunreinigungen
- unerwünschte photochemische Prozesse

3

Wieso NOM charakterisieren?

NOM beeinflusst die Trinkwasseraufbereitung stark

**Es ist nicht immer klar, welcher Teil des NOM
welche Prozesse beeinflusst**

4

Analytik an der Eawag

- Heterogene Funktionalitäten
⇒ NMR, Pyrolyse-GC/MS
- Unterschiedliche Hydrophobizität, Ladung
⇒ XAD-8/4 Harz, Ionenaustausch

- Grössenverteilung (<350 Da to >20 kDa)
⇒ Size exclusion chromatography,
Filtration, Ultrazentrifugation

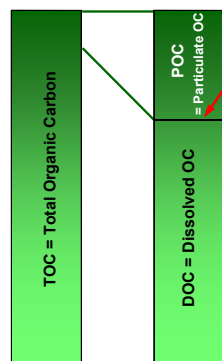
Speziell ist der Detektor: Online Organischer Kohlenstoff Detektor

(OCD: Organic carbon detection)

5

NOM Fraktionierung

Analyse von organischem Kohlenstoff = OC

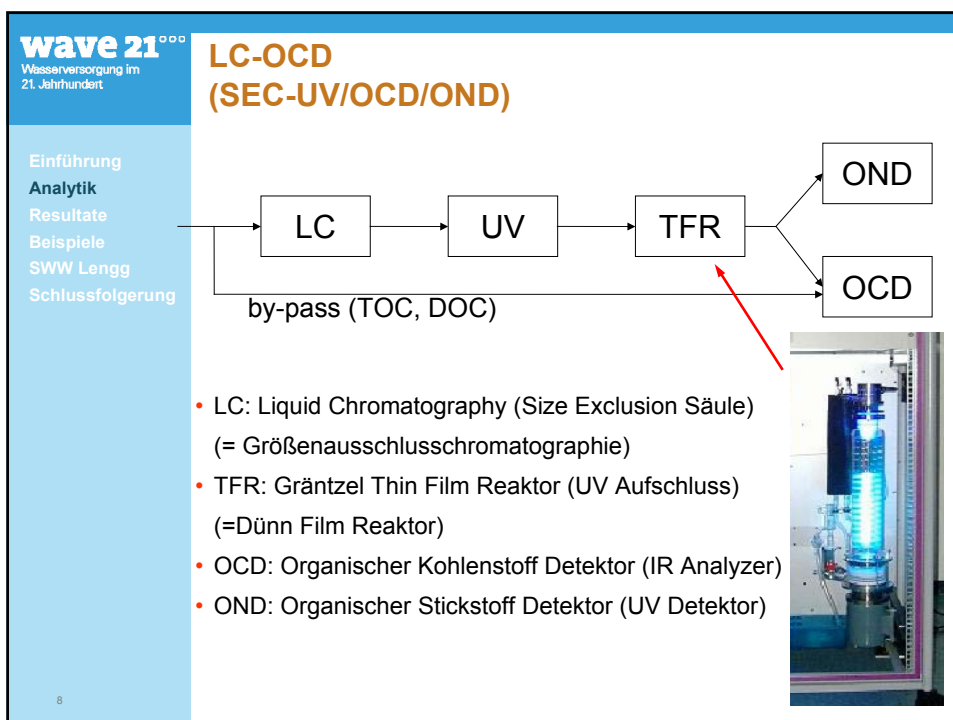
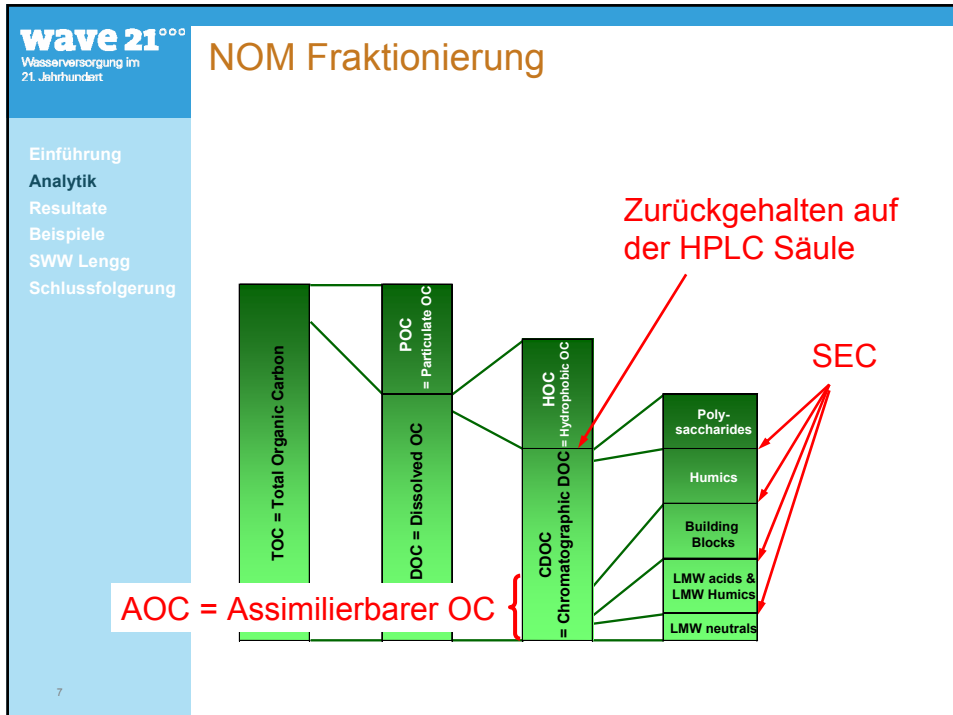


0.45 µm Filtration

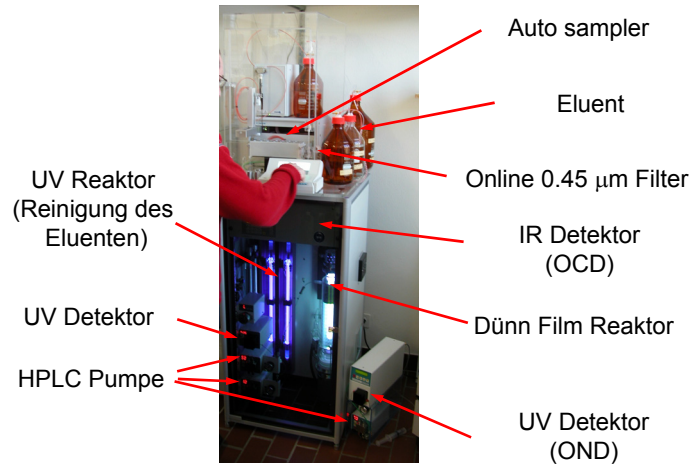
DOC: bis 0.1 mg/L (Grundwasser)
bis 50 mg/L (Sumpf)

POC: < 10 %
(je höher die Fliessgeschwindigkeit,
desto höher ist der POC-Gehalt)

6



LC-OCD (SEC-UV/OCD/OND)



9

LC-OCD

Vorteile:

- Keine Aufkonzentration nötig
- Robust
- Zuverlässig
- Qualitative und quantitative Resultate
- Flexibel (anpassbar an Forschungszweck)

Performance:

- Messbereich LC-OCD resp. TOC: ~10 - 5000 µg C/l
- Bestimmungsgrenze LC-OCD resp. TOC: 5-50 resp. 2-10 µg C/l
- Fehler: 5% (>1000 µg C/l), 10% (100<x<1000 µg C/l), 20% (<100 µg C/l)

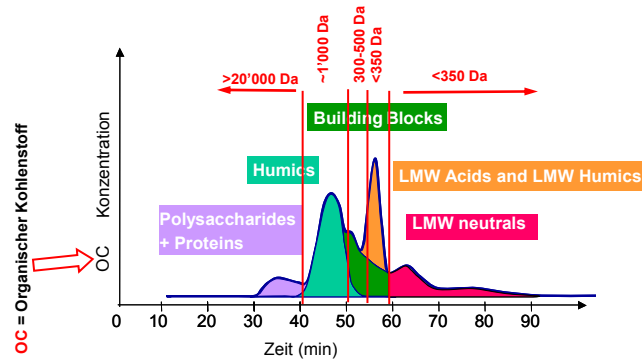
10

LC-OCD

⇒ TOC
⇒ DOC
⇒ CDOC

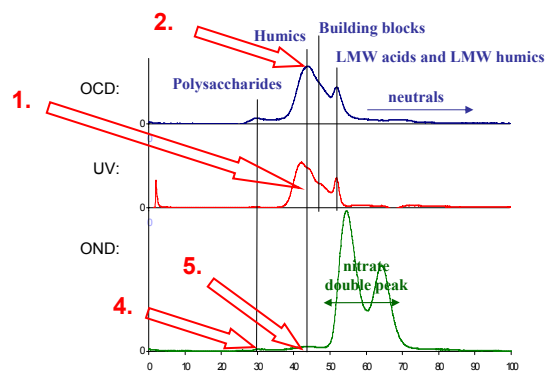
} **POC**
} **HOC**

+UV Signal
+OND Signal



11

Informationen über natürliche Gewässer



1. Aromatizität (SUVA254)
2. Molekulargewicht der HS
3. Informationen über Ursprung (aquagenic/pedogenic)
4. Protein Konzentration (OC/ON des Polysaccharid Peak)
5. OC/ON Anteil an Huminsäure

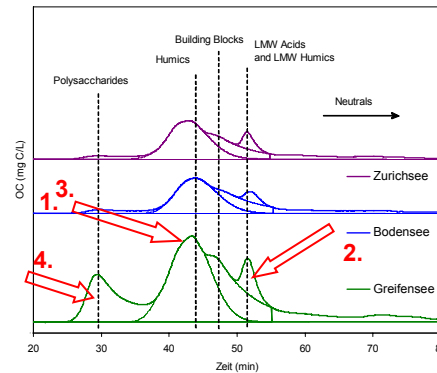
12

Informationen für die Trinkwasseraufbereitung

1. Aromatizität (SUVA254) – Anteil an Huminsäure
2. Abbaubarkeit von NOM durch Bakterien
3. Ozon Verbrauch und Bildung von Desinfektions-Nebenprodukten
4. Fouling Potential
5. Farbe (UV)

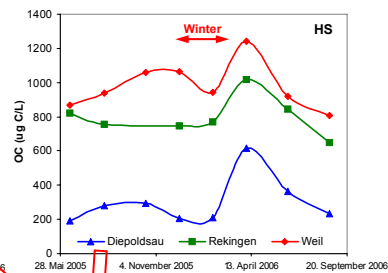
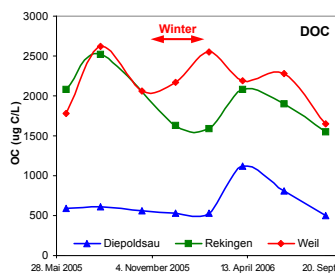
⇒ Beurteilung der
Verfahrensleistung

⇒ Beziehung zwischen
NOM Charakter und
Verfahreenseigenschaften



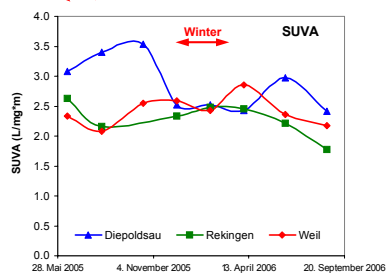
13

Saisonale Schwankungen



Generell:

- Bis 100% Schwankungen
- Höherer DOC im Sommer
- SUVA steigt im Sommer



14

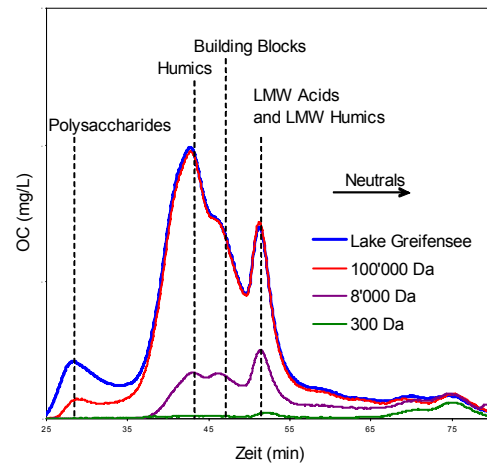
UF/NF Membranen

Greifensee Wasser behandelt mit - **Ultrafiltration**

- **Tight Ultrafiltration**

- **Nanofiltration**

(0.45 µm sind
~10'000'000 Da)



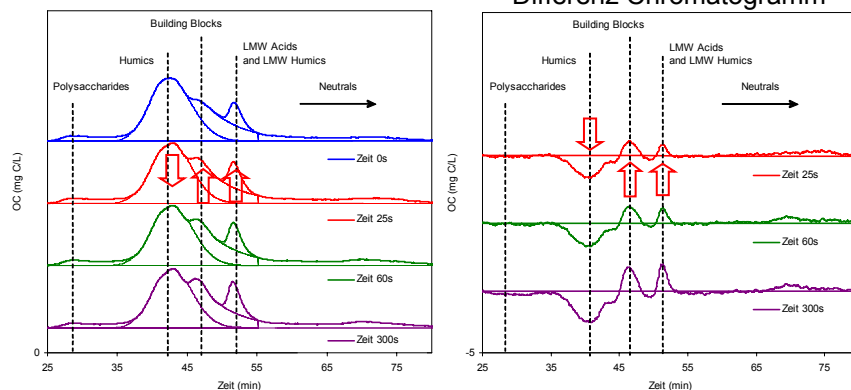
15

Ozonung

Zürichseewasser mit 1.5 mg/L O₃ behandelt:

- DOC bleibt konstant
- Abnahme der Huminsäure
- Zunahme von Building Blocks und LMW Säure und Humics

Differenz Chromatogramm

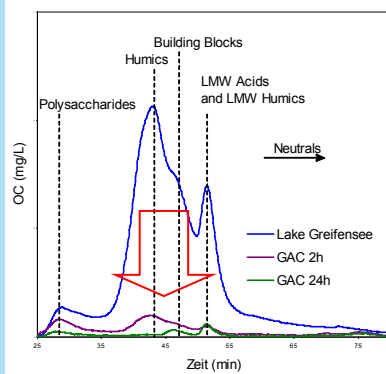


16

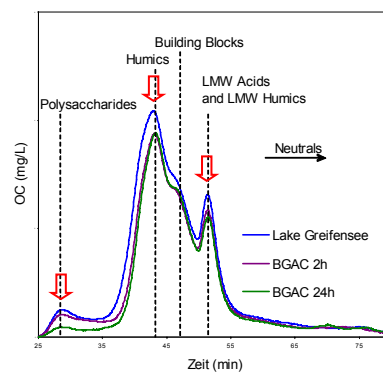
Aktivkohlefilter

„Lab scale“ Experimente mit frischer und mit Biologie
beladener Aktivkohle (AK)

FrISChe AK



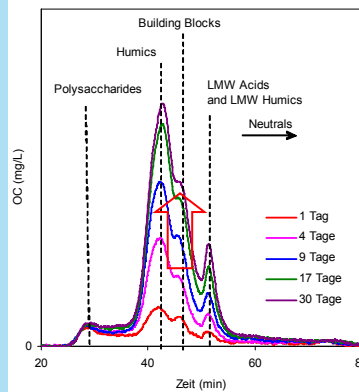
Mit Biologie beladene AK



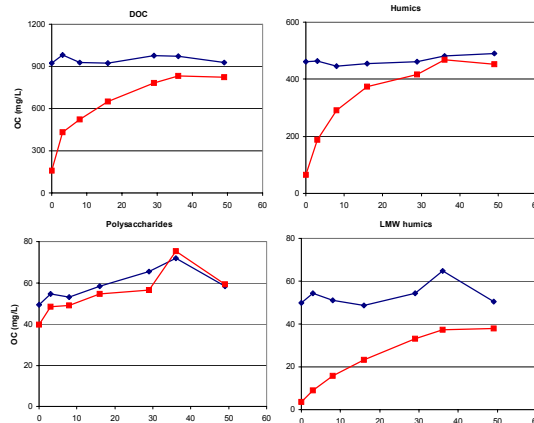
Aktivkohlefilter – Pilot Filter

Kontinuierlicher Betrieb des AK Filters während der
Einlaufphase

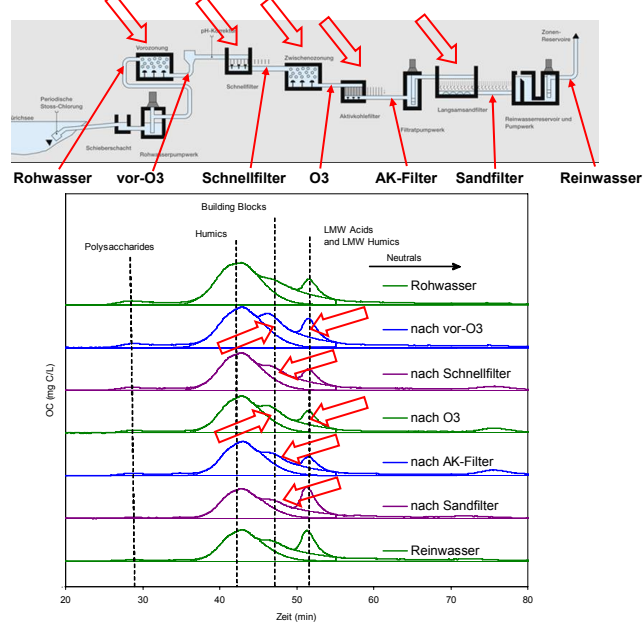
Ablauf



--- Zulauf
--- Ablauf



Seewasserwerk Lengg



19

Schlussfolgerung

- NOM Charakterisierung erlaubt ein genaues Verständnis der Trinkwasseraufbereitung
- Ozonung: Änderungen in NOM Eigenschaften aber keine Änderungen im gesamten Organischen Kohlenstoff (DOC)
- Membran Filtration: UF beeinflusst hauptsächlich Polysaccharide. Kleinerer Membran Cut-Off führt zu grösserem Einfluss auf NOM.
- Aktivkohle Filter: Frische AK beeinflusst das NOM stark. Biologische AK stabilisiert das Wasser.
- Weitere Schritte: Bestimmung des optimalen Verfahrens abhängig vom NOM Charakter des Wassers.

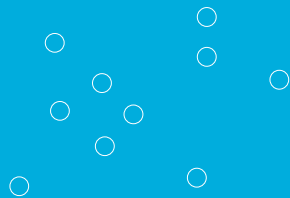
20

wave 21^{ooo}

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Status Seminar – Neue analytische Methoden
zur Beurteilung der Trinkwasserqualität

Danke - Fragen ?



eawag
aquatic research ^{ooo}

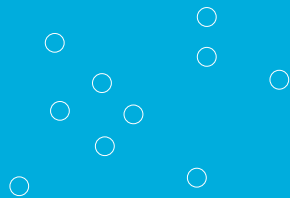
Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

wave 21^{ooo}

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Status Seminar – Neue analytische Methoden
zur Beurteilung der Trinkwasserqualität

Assimilierbarer Organischer Kohlenstoff (AOC) Messung & Interpretation

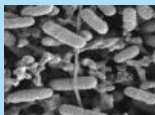


eawag
aquatic research ^{ooo}

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Einführung
Methode
Resultate
Outlook



Bakterien sind immer im Trinkwasser vorhanden

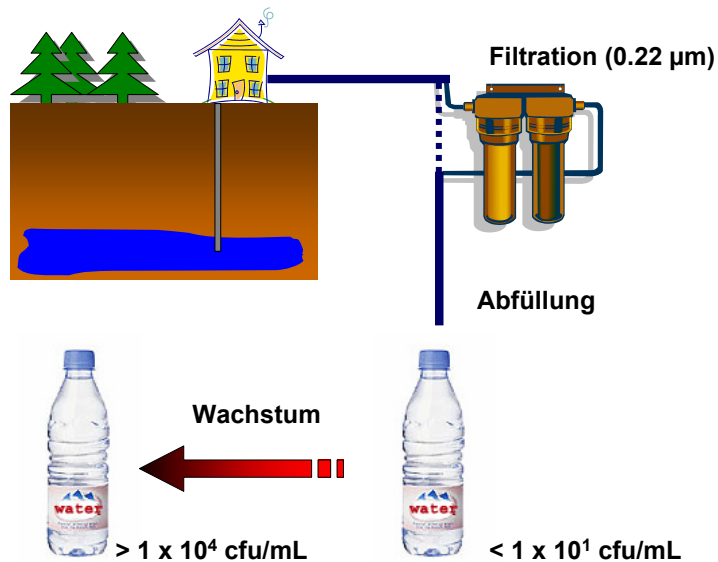


c.a. 1×10^5 Zellen mL⁻¹

c.a. 5×10^4 Zellen mL⁻¹



Bakterielle Wiederverkeimung passiert typischerweise nach der Behandlung des Wassers



Schlüsselfragen im Zusammenhang mit mikrobieller Qualität des Trinkwassers

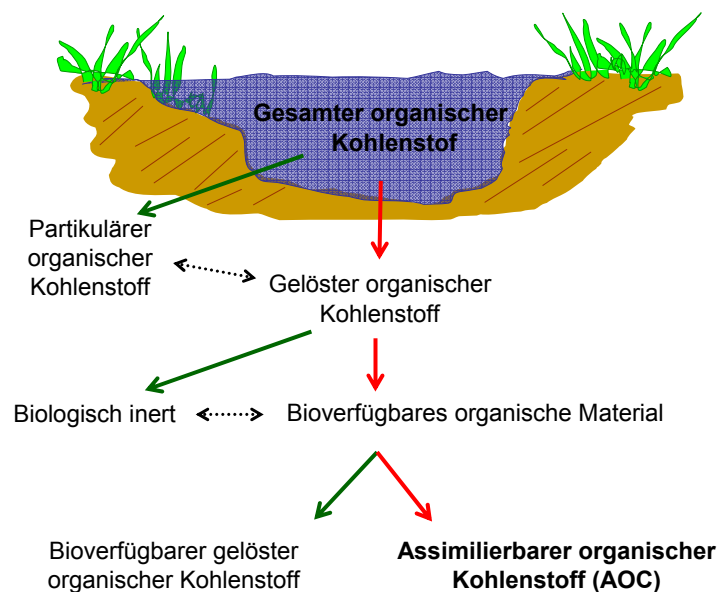
1. Wie viele Bakterien sind im Wasser ?
2. Wie viele von diesen sind lebend/aktiv ?
3. Wie sieht die Populationszusammensetzung aus ?
4. Wie gross ist das Wachstumspotential dieser Bakterien ?
5. Wie gross ist das Wachstumspotential von Pathogenen ?

Wiederverkeimung in Trinkwasser

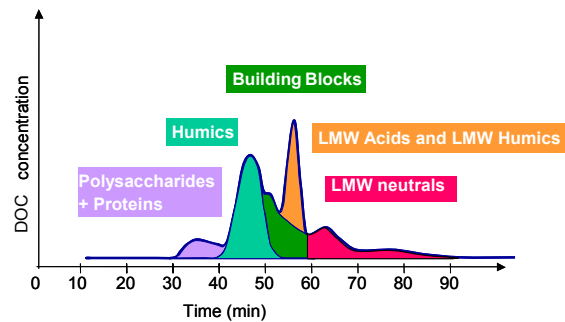
- Gesetzliche Qualität: Vorgaben/Empfehlungen
- Ästhetische Qualität: Geschmack und Geruch
- Hygienevorgaben: Wiederverkeimung von Pathogenen
- Prozessqualität: Biofouling, Biokorrosion

Wiederverkeimung ist in direktem Zusammenhang mit **assimilierbaren organischen Kohlenstoff** (AOC)

Fraktionen des organischen Kohlenstoffes

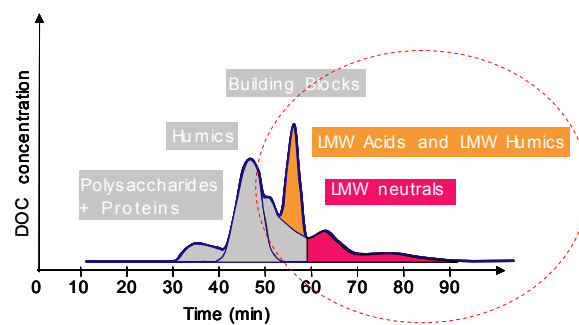


Fraktionen des organischen Kohlenstoff



Wo kann man AOC auf einem LC-OCD Diagram finden ?

Fraktionen des organischen Kohlenstoffes



DOC:	< 1000 µg/L
Organische Säuren:	1 – 300 µg/L
Freie Aminosäuren:	5 – 500 µg/L
Karbohydrate:	10 – 100 µg/L

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Einführung
Methode
Resultate
Outlook

Definition: Assimilierbare Organischen Kohlenstoff

AOC ist die Fraktion des labilen DOC welcher sofort von den Mikroorganismen als Substrat benutzt werden kann und sich in mikrobiellem Wachstum manifestiert.

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Einführung
Methode
Resultate
Outlook

Welche chem. Komponenten beinhaltet AOC ?

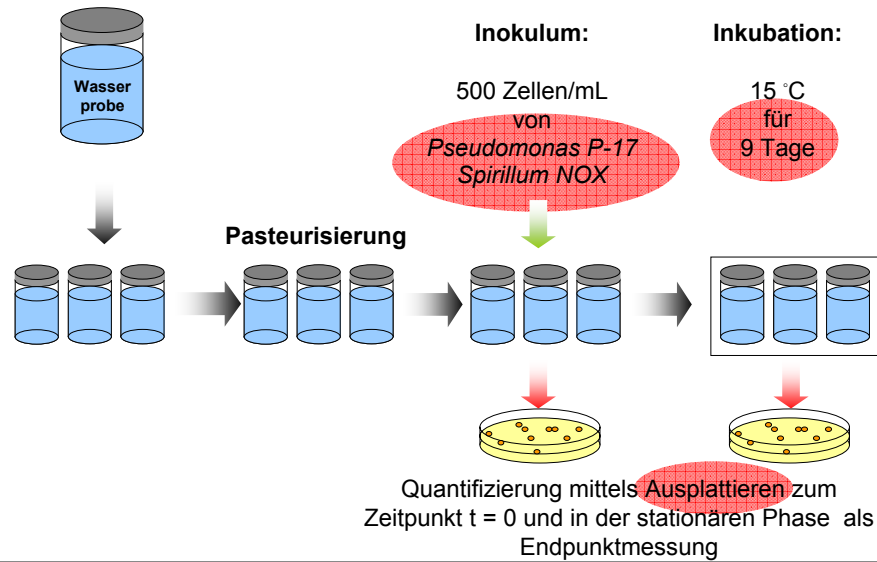
Niedermolekulare Substanzen (< 1kDa) wie

- organische Säuren
- Aminosäuren
- Zucker
- Aldehyde
- Ketone
- Alkohole
- Nukleinsäuren
-

Daher kann nur ein biologischer Test verwendet werden um AOC zu messen.

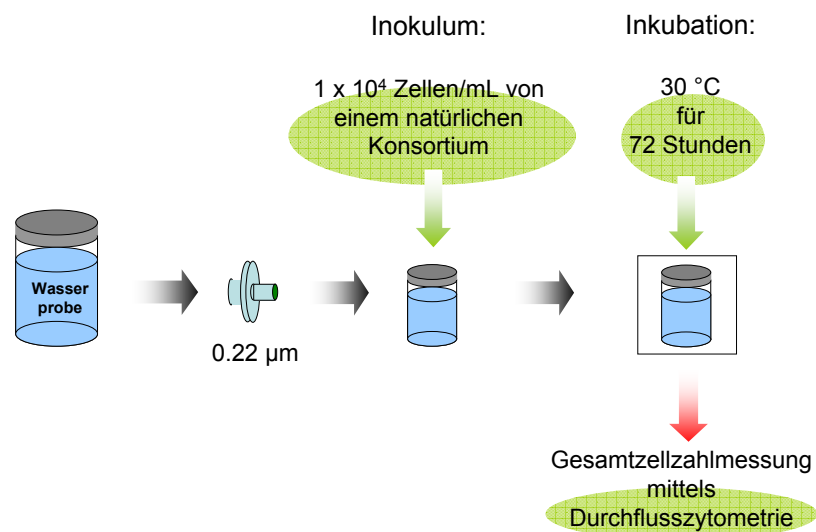
Konventionelle AOC Messung

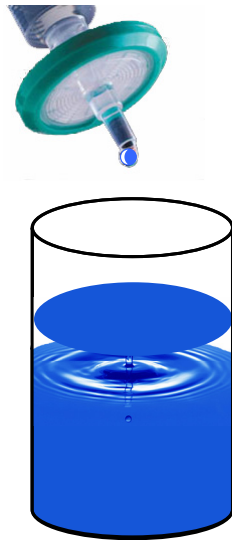
(Standard Methods; Van der Kooij et al. 1982)



Eawag AOC Messung

(Hammes & Egli, 2004; 2005)

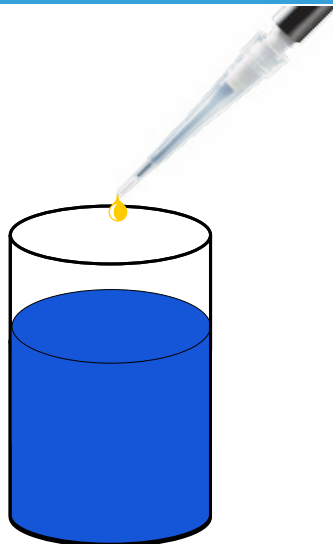




Schritt 1

Filtration (0.22 µm)

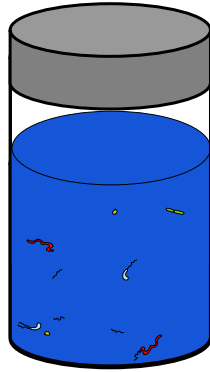
Zweck: Zurückhaltung von Partikeln (inklusive
Bakterien)



Schritt 2

Inokulation

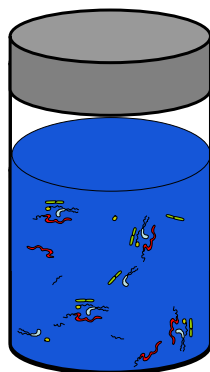
Das Inokulum ist ein natürlich
mikrobiologisches Konsortium
10⁴ Zellen/mL



Schritt 3

Inkubation

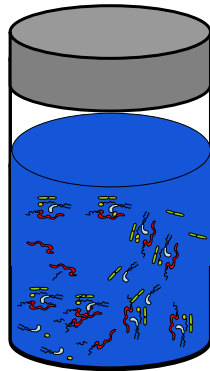
Temperatur: 30 °C



Schritt 3

Inkubation

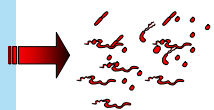
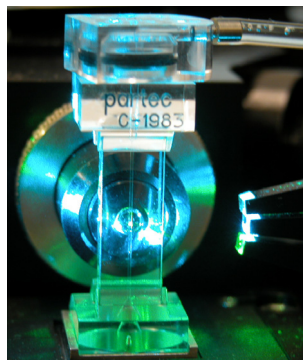
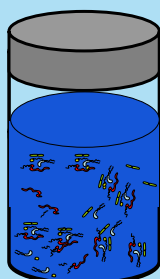
24 – 72 h sind nötig, damit die Bakterien die
stationäre Wachstumsphase erreichen



Schritt 3

Inkubation

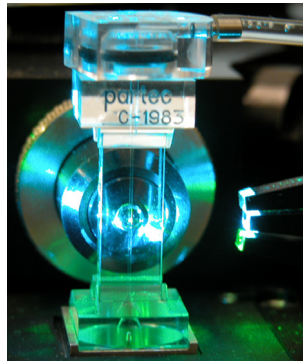
24 – 72 h sind nötig, damit die Bakterien die stationäre Wachstumsphase erreichen



Schritt 4

Quantifizierung

Zählung der Bakterien mittels
Durchflusszytometrie

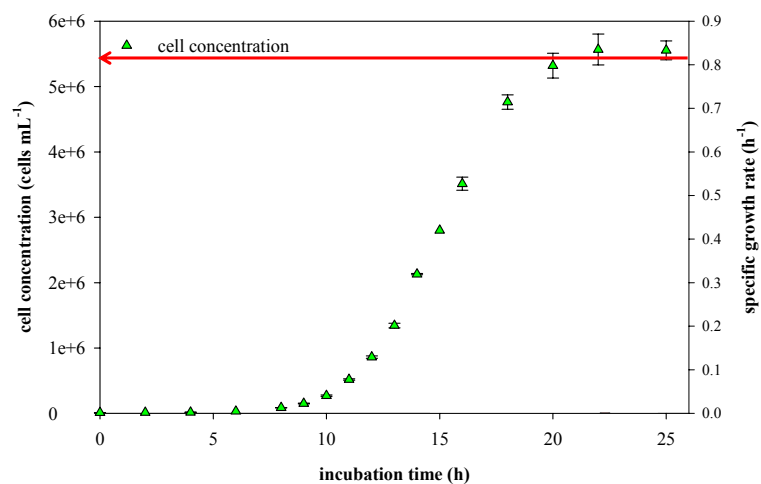


Schritt 4

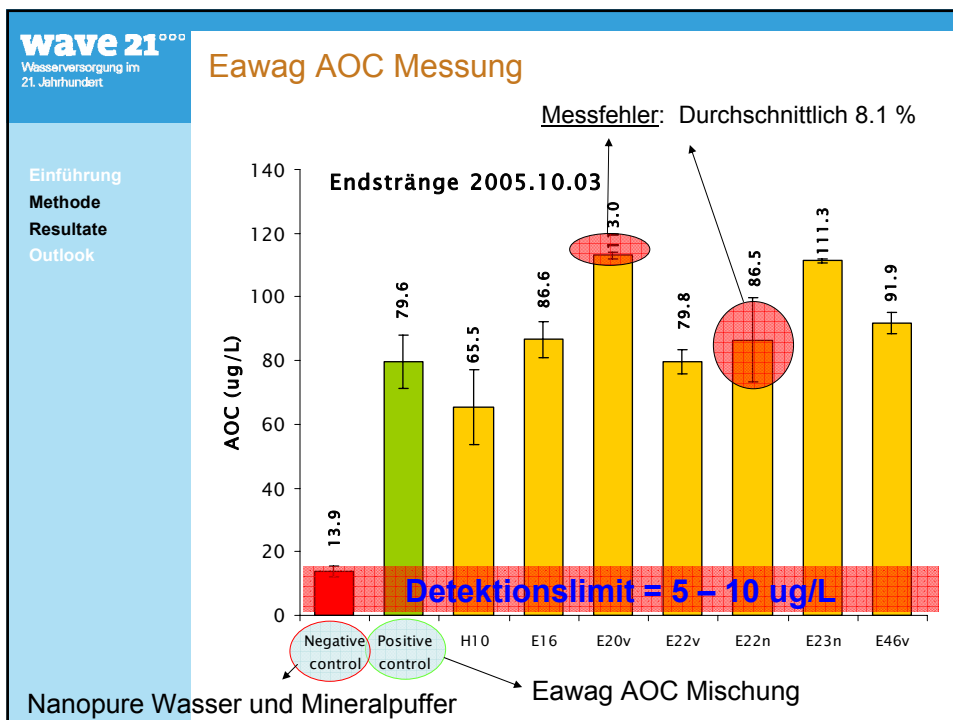
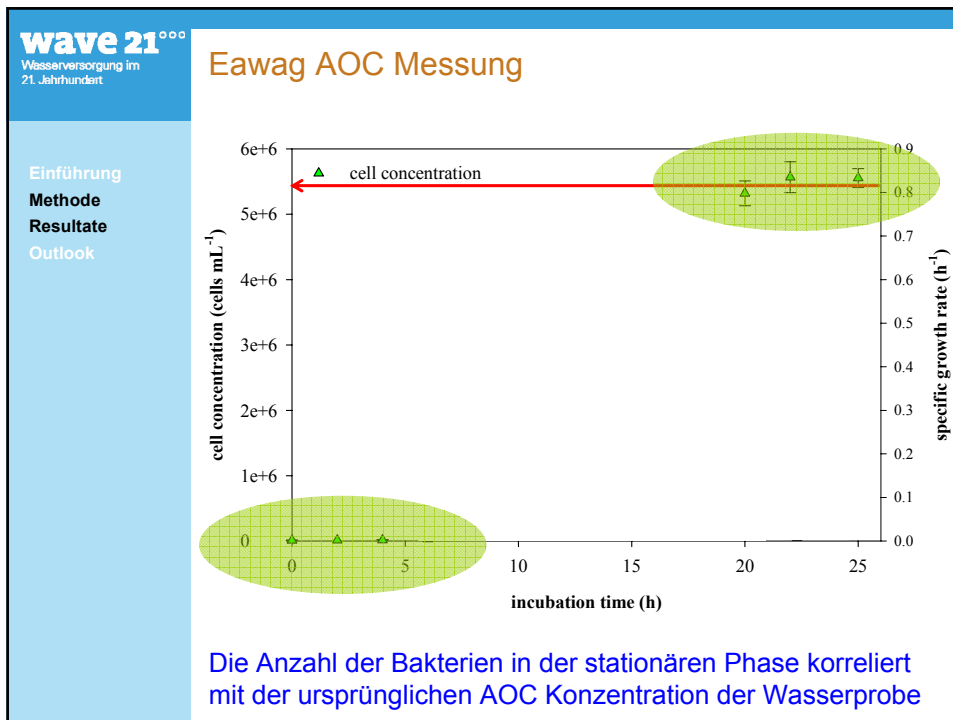
Quantifizierung

Zählung der Bakterien mittels
Durchflusszytometrie

Eawag AOC Messung

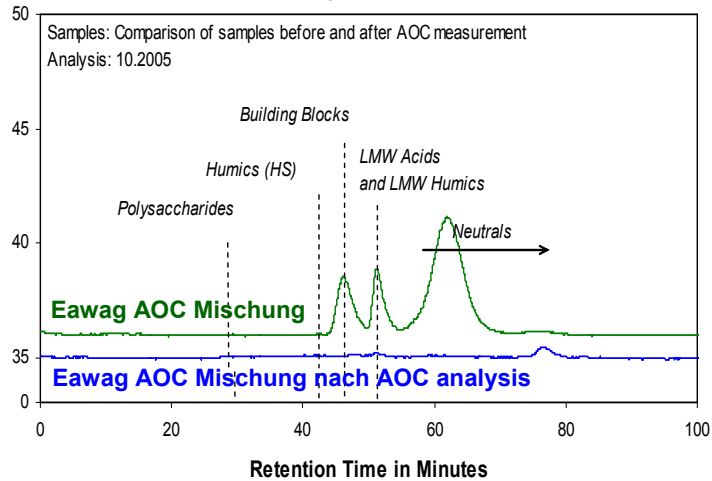


Die Anzahl der Bakterien in der stationären Phase korreliert
mit der ursprünglichen AOC Konzentration der Wasserprobe



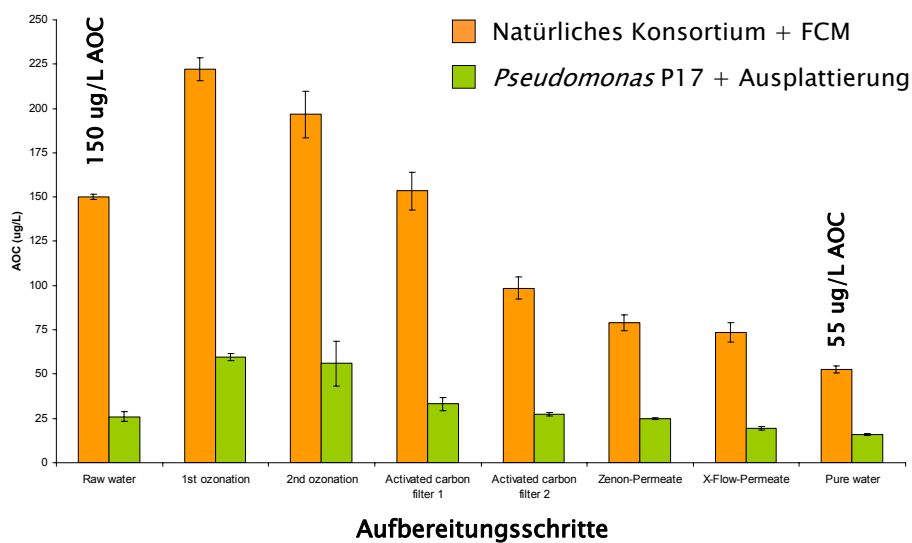
LC-OCD und AOC (Positivkontrolle)

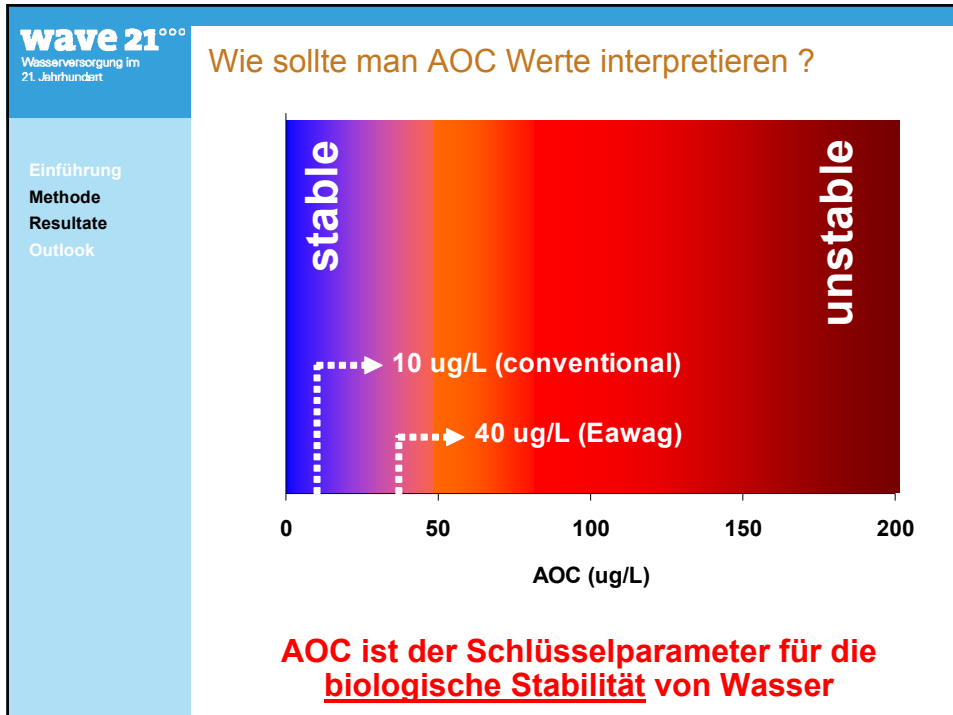
Chromatograms LC-OCD



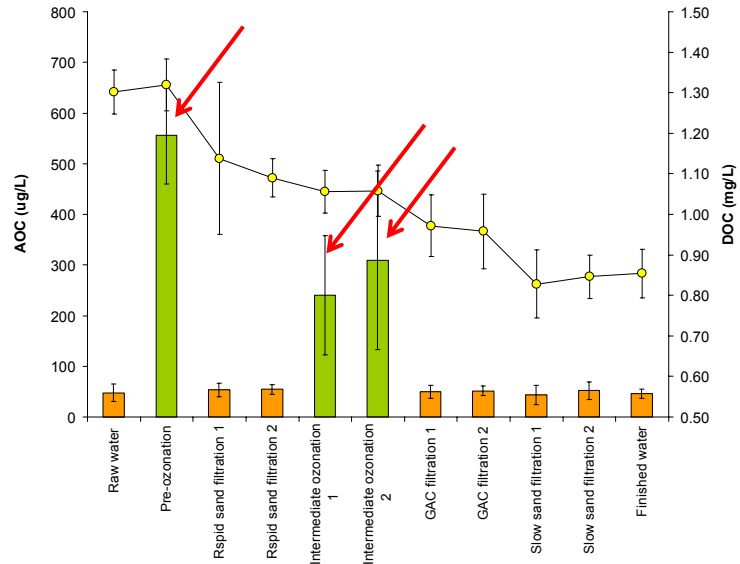
- Die AOC Analyse kann mit anderen analytischen Messungen validiert werden

Vergleich mit konventionellen Methoden

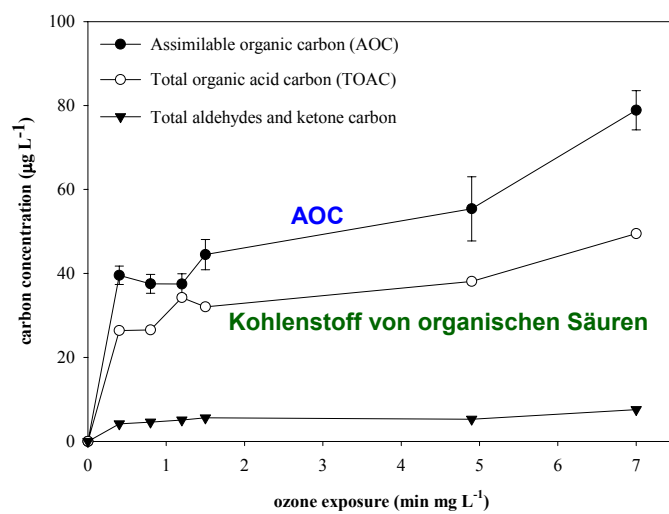




Beispiel 1. Ozonierung führt zur Bildung von AOC (Leng full scale Daten)

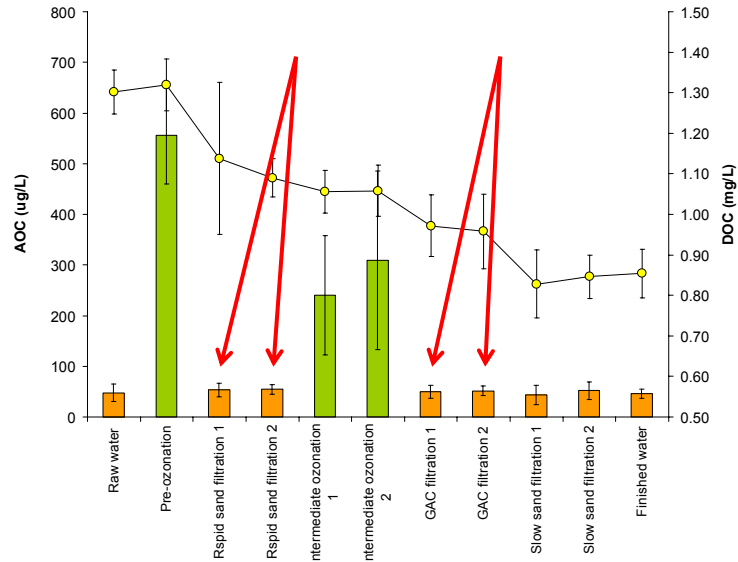


Beispiel 1. Ozonierung führt zur Bildung von AOC (Labordaten)

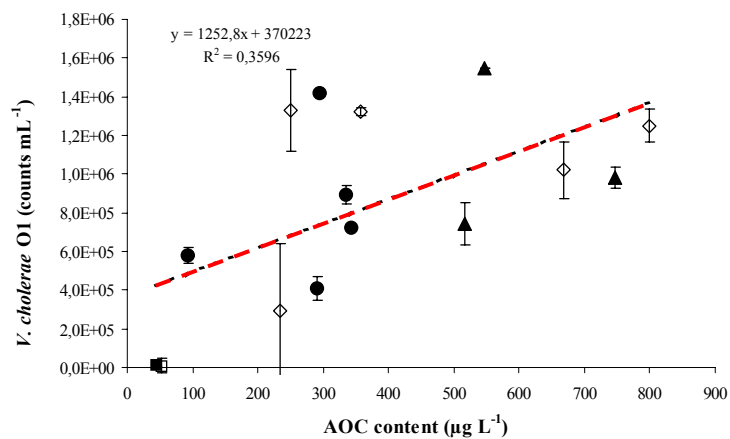


(Hammes et al. 2006)

Beispiel 2. Biologische Filtration reduziert AOC (Lengg full scale Daten)



Beispiel 3: Wachstumspotential von Pathogenen auf AOC



Es besteht eine positive Korrelation zwischen dem Wachstum von *Vibrio cholera* und AOC Konzentrationen von verschiedenen Wasserproben

Ausblick: AOC Methode

- Die Eawag Methode bringt statistisch stabile AOC Resultate in 24 – 48h
- Die Methode hat ein Detektionslimit von 5 – 10 ug/L AOC und einen Fehler von ca. 10 %
- Die Durchflusszytometrie erlaubt ein schnelles Messen einer Grosszahl von Proben

Ausblick: Biologische Stabilität des Trinkwassers

Die wichtigsten Aspekte der Trinkwasserstabilität sind:

1. Die Konzentration von einfachen assimilierbaren organischen Kohlenstoff (Nahrung)
2. Die Konzentration von aktiven Bakterien (Verbraucher)
3. Wassertemperatur des Wassers während der Lagerung/Verteilung
4. Zeit im Verteilungsnetz

Danksagungen



Prof Dr Thomas Egli

Cordula Berger

Sebastien Meylan

Iris Hülshoff

Marius Vital

Wasserversorgung Zürich (WVZ)

wave 21^{ooo}

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Status Seminar – Neue analytische Methoden
zur Beurteilung der Trinkwasserqualität

Geruchs- und Geschmacksstoffe im Trinkwasser

Andreas Peter

eawag
aquatic research ^{ooo}

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Einführung

Spurenanalytik

Trinkwasser-
aufbereitung

Ausblick

Schlechter Geruch im Trinkwasser: ein Problem?

POSTALCODE: 8600 DÜRERSTRASSE 11, 8005 ZÜRICH, TEL. 0041 0 44 61 61 61, FAX 0041 0 44 61 61 62, E-MAIL: info@eawag.ch, WWW.EAWAG.CH

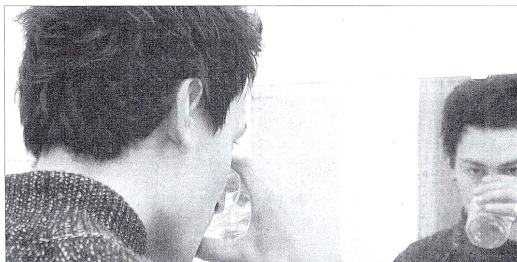
Männedorf Empfindliche Gaumen stellen unangenehmen Geschmack im Trinkwasser fest

Modergeschmack im Trinkwasser?

Bezügern von Trinkwasser aus dem neuen Seewasserwerk ist ein veränderter Geschmack aufgefallen. Das kantonale Labor findet jedoch keine Auffälligkeiten.

Bettina Berner-Hug

Feinen Gaumen ist es nicht entgangen: Das Trinkwasser, das aus dem See gewonnen wird, schmeckt in den Einzugsgebieten des neuen Seewasserwerks in Männedorf seit einiger Zeit etwas anders. Einige besonders sensible Trinkwasserbezügler haben sich bei den Verantwortlichen des Seewasserwerks gemeldet: Das Wasser schmecke



Zürichsee-Zeitung, 27.1.2006

Geruchs- und Geschmacksstoffe (T&O) im Trinkwasser

Einführung

Spurenanalytik

Trinkwasser- aufbereitung

Ausblick

- Häufigster Grund für Konsumentenklagen
- Meist kein Gesundheitsproblem
- Oft natürlichen Ursprungs (Algen in Oberflächengewässern); die meisten Stoffe liegen partikulär gebunden in den Zellen vor
- Können in Spurenkonzentrationen (ng/L) wahrgenommen werden
- Verschiedene Verfahren in der Wasseraufbereitung erfolgreich



Die Herausforderungen im Bereich Geruchs- und Geschmacksstoffe

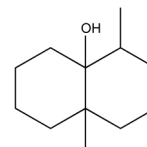
Einführung

Spurenanalytik

Trinkwasser- aufbereitung

Ausblick

- Konzentrationen im ng/L-Bereich
=> Spurenanalytik
- Sehr individuelle Wahrnehmung
- Oft nur kurze Episoden (wenige Wochen)
- Mischungen
- Grosse Wissenslücken (Stoffursprung, Verhalten in der Wasseraufbereitung, Physiologie ...)



geosmin

Spurenanalytische Methode

Anforderungen:

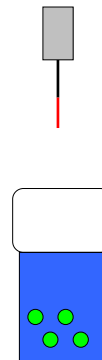
- Selektivität für flüchtige Stoffe
- Nachweisgrenzen im tiefen ng/L-Bereich

=> SPME-GC-MS



Kurzbeschreibung SPME (solid phase micro-extraction)

- Probenahme im Headspace:
30 Minuten bei 65°C
- Salzzugabe (20% NaCl)

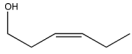
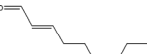


Vorteile gegenüber anderen Anreicherungsmethoden:

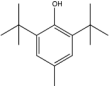
- Geringer Probenbedarf (ca. 10mL)
- Vollständig automatisierbar
- Geringer Zeitbedarf
- Lösemittelfrei
- Geringe Matrixeinflüsse (falls im Headspace betrieben)

Target Analytik für 11 Substanzen (MS: SIM-Modus)

Natürlicher Ursprung (Algen, Bakterien)

			
geosmin	2-methyl-isoborneol	2-isopropyl-3-methoxypyrazine	β-cyclocitral
erdig (4 ng/L)	moderig (15 ng/L)	faulig (0.2 ng/L)	fruchtig (19'000 ng/L)
			
cis-3-hexen-1-ol	1-penten-3-one	β-ionone	trans, cis-2,6-nonadienal
Gras (70'000 ng/L)	Fisch (1'250 ng/L)	Veilchen (7 ng/L)	Gurke (20 ng/L)

Verteilnetz

	
BHT	
Kunststoff	
	
2,4,6- tribromoanisole	2,4,6- trichloroanisole
moderig (0.03 ng/L)	moderig (0.03 ng/L)

7

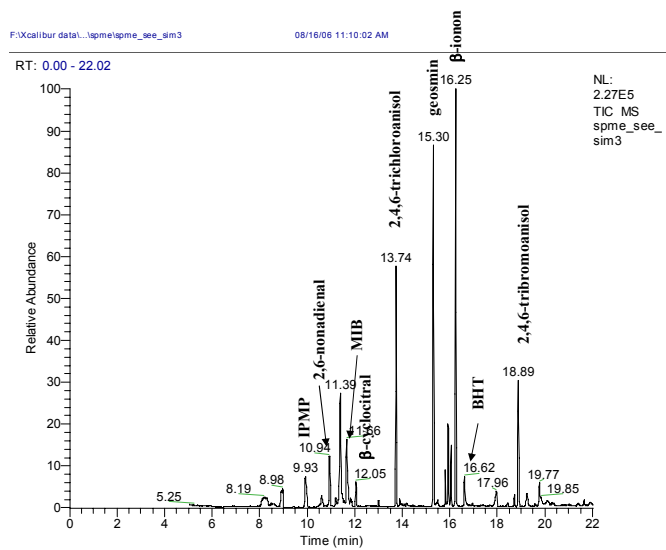
SPME-GC/MS im SIM-Modus (10ng/L Standard)

Einführung

Spurenanalytik

Trinkwasser- aufbereitung

Ausblick

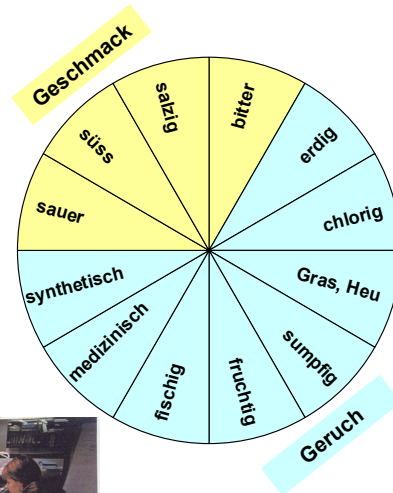
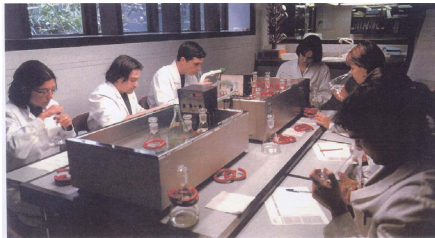


Non-Target Analytik

Bisherige Vorgehensweise:

Panel mit trainierten
Spezialisten, welche
anhand des Geruchs- und
Geschmacksrades
versuchen, Stoffe zu
identifizieren.

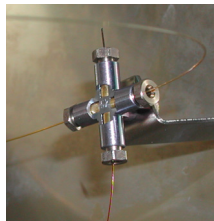
Sehr aufwendig!



Non-Target Analytik

Wie findet man unter den vielen Substanzen (Peaks)
Geruchs- und Geschmacksstoffe?

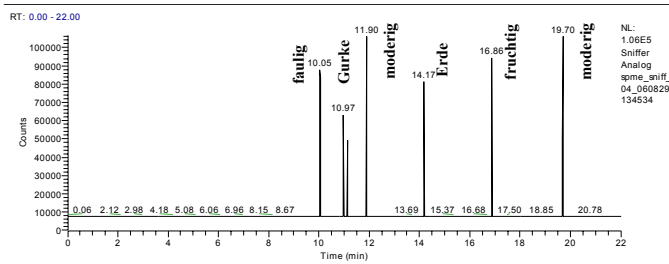
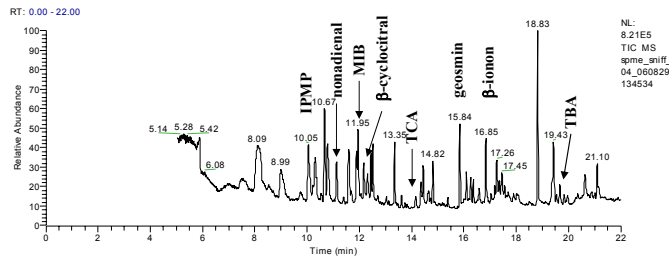
=> Einsatz des Sniff-Ports



SPME-GC-MS/ODP (1 µg/L Standard im Scan-Modus)

spme_sniff_04_060829134534

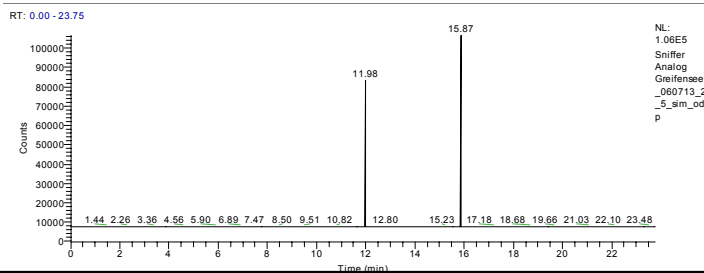
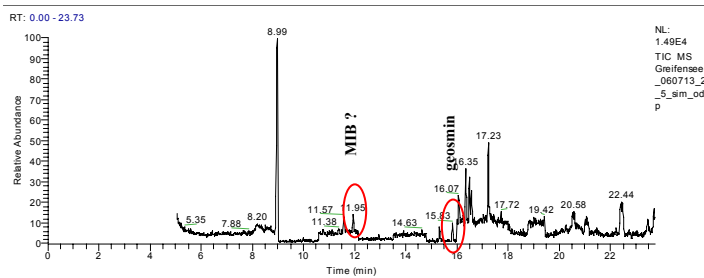
08/29/06 01:45:34 PM



Greifensee, 13.7.2006, 2.5m

Greifensee_060713_2_5_sm_otp

08/30/06 10:54:18 AM



wave 21 ^{ooo} Wasserversorgung im 21. Jahrhundert	Fazit Analytik
Einführung	
Spurenanalytik	Die Nachweisgrenzen für bekannte Stoffe liegen im Bereich von 1 ng/L; für gewisse Substanzen tiefer (auch am Sniff-Port)
Trinkwasser-aufbereitung	
Ausblick	=> Die Methode ist sehr geeignet, die üblichen für Geruchs- und Geschmacksprobleme verantwortlichen Stoffe zu identifizieren. Bei unbekannten Stoffen in tiefen Konzentrationen kann der Sniff-Port wertvolle Unterstützung zur Identifikation leisten.

wave 21 ^{ooo} Wasserversorgung im 21. Jahrhundert	Entfernung von Geruch und Geschmack in der Trinkwasseraufbereitung
Einführung	Ozon
Spurenanalytik	- Zürichseewasser: 50 – 100% Entfernung (bei 1mg/L Anfangskonzentration und 10min Kontaktzeit)
Trinkwasser-aufbereitung	- Effizienz stark abhängig vom Rohwasser (pH, DOC, Alkalinität)
Ausblick	- Langsam reagierende Stoffe (Geosmin, Anisole): Vor allem $\cdot\text{OH}$ relevant => weiterführende Oxidation interessant ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) Aktivkohle - Pulveraktivkohle für kurzzeitige Belastungen; z.B. in Kombination mit Ultrafiltration - Aktivkohlenfilter: oft biologischer Abbau und keine Adsorption

Entfernung von Geruch und Geschmack in der Trinkwasseraufbereitung

Membranfiltration

Die Moleküle sind relativ klein
(100 – 400 Dalton)

=> Ultrafiltration (UF)
wirkungslos



Entstehung während der Trinkwasseraufbereitung

- Freisetzung von partikulär gebundenen Stoffen
- Oxidations- und Desinfektionsnebenprodukte (Aldehyde, Iodoform, Halophenole)



Teil des
Überwachungskonzepts

Ausblick

Einsatz der Methode

- Analyse von Oberflächengewässern
- Beurteilung der einzelnen Prozesse in der Trinkwasseraufbereitung



wave 21^{ooo}

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Status Seminar – Neue analytische Methoden
zur Beurteilung der Trinkwasserqualität

Charakterisierung von (Nano)- Partikeln im Wasser

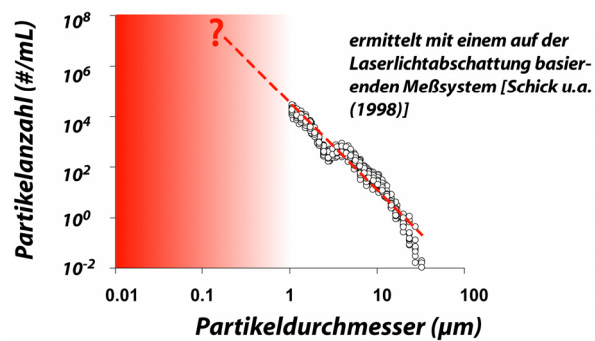
Ralf Kägi
Brian Sinnet
Wouter Pronk
Markus Boller

eawag
aquatic research ^{ooo}

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Warum interessieren uns 'Nanopartikel'?



Nanop.

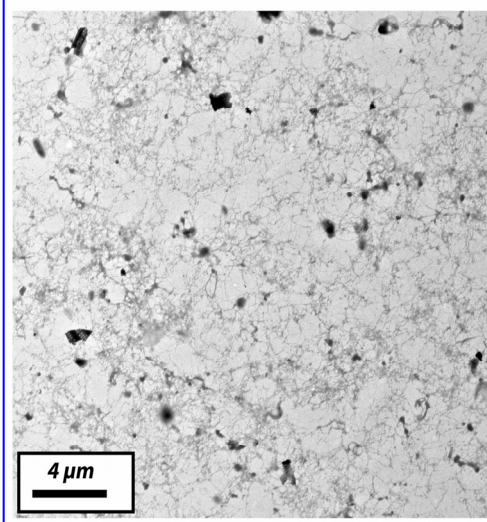
Kolloide

Mikropartikel

gelöst

partikulär

Zentrifugation von Rohwasser direkt auf TEM Träger

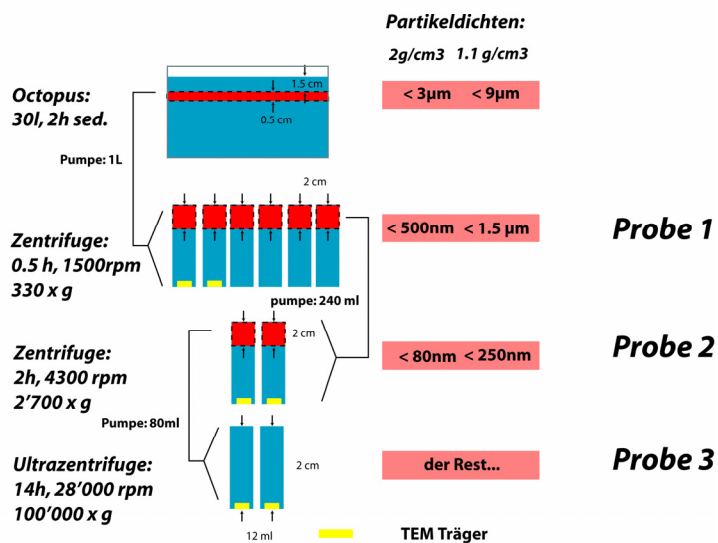


**Der TEM Träger ist
total überladen.**



**Die Partikel müssen
vorgängig grössen-
fraktioniert werden.
Danach können sie
gezählt werden und
daraus kann dann eine
Grössenverteilung ab-
geleitet werden.**

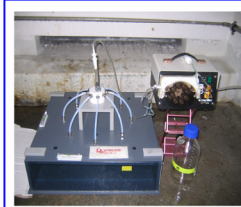
Sedimentation / stufenweise Zentrifugation zur Grössenfraktionierung der Partikel



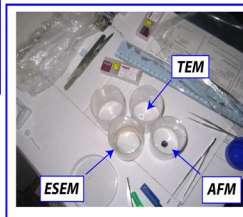
Rohwasser vom Zürichsee



Probennahmestelle



Das Wasser wird im 'Octopus'
2h lang stehen gelassen.

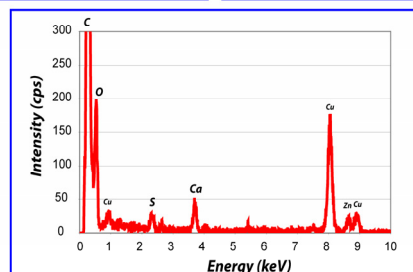
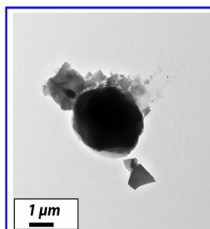
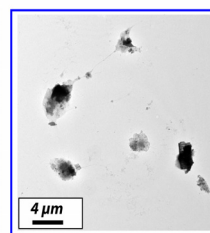
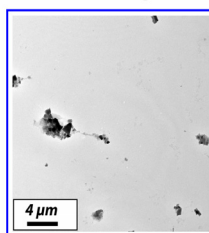
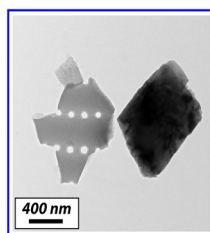


'Probenvorbereitung'



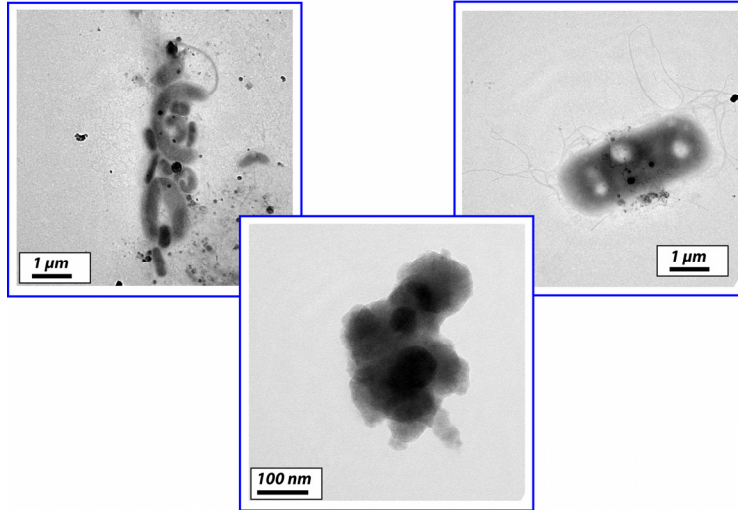
Zentrifugation

1. Probe (Mikropartikel)

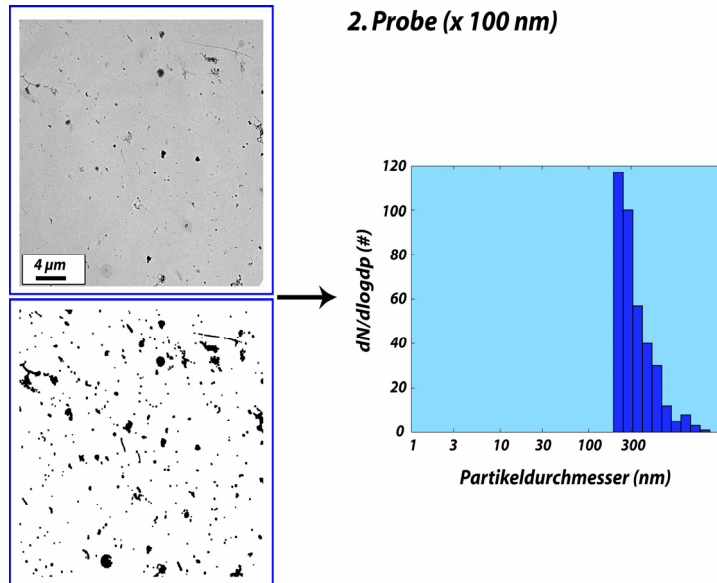


Die meisten Partikel sind entweder Tonminerale (geologisch) oder Schalenbruchstücke (biologisch).

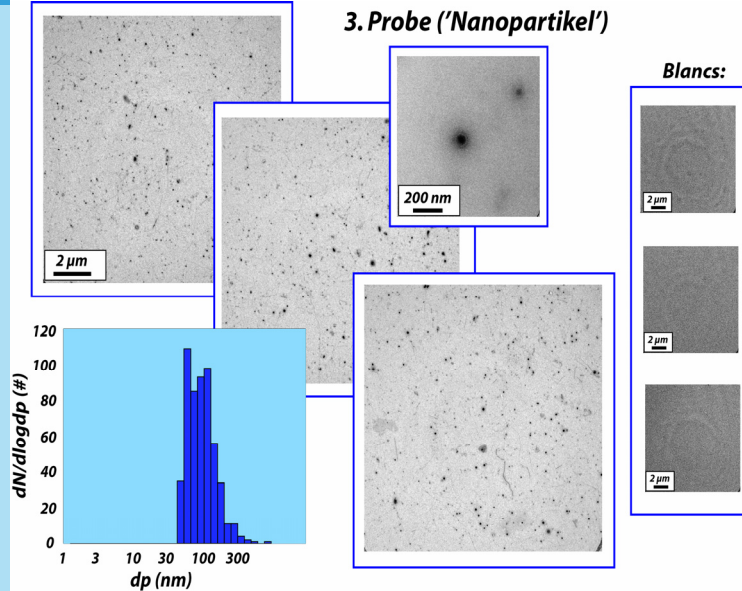
2. Probe (x 100 nm)



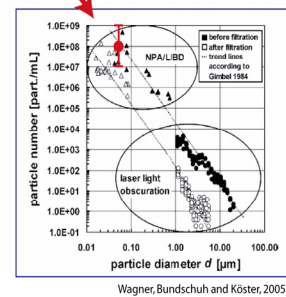
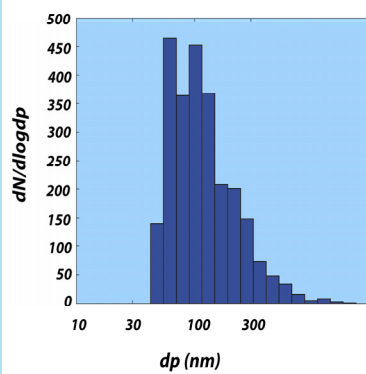
2. Probe (x 100 nm)



3. Probe ('Nanopartikel')



2. + 3. Probe zusammengesetzt:



Abschätzung der Partikelkonzentration:

$$A = 35 \times 35 \mu\text{m}^2$$

$$h = 2 \text{ cm}$$

$$V = 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$$

#Partikel: 2533

$$\frac{2533 \#}{2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3}$$

heute

**Die Nanopartikel (< 100 nm) dominieren die Anzahl.
Die Mikropartikel sind vernachlässigbar.**

**Kommerziell erhältliche und in der Praxis verwendete
Partikelzähler erfassen nur die Mikropartikel (>1 µm).**

**Die Anzahl sowie die Grössenverteilung der Partikel (<1µm) kann
mithilfe von mikroskopischen Analysen abgeschätzt werden. Die
Mikroskopie erlaubt es zudem die Chemie der Partikel zu bestimmen
und die Partikel somit zu identifizieren. Der Zeitaufwand von
mehreren Tagen pro Probe ist jedoch beträchtlich.**

morgen

**Die Nanopartikel (< 100 nm) dominieren
weiterhin...wahrscheinlich mehr denn je**

**Die Partikelanzahl und Grösse kann mit on-line Geräten
innerhalb weniger Minuten bestimmt werden.**

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Ausgangssituation

Online-Methoden

Antibiotika

Pestizide

Screening-Technik

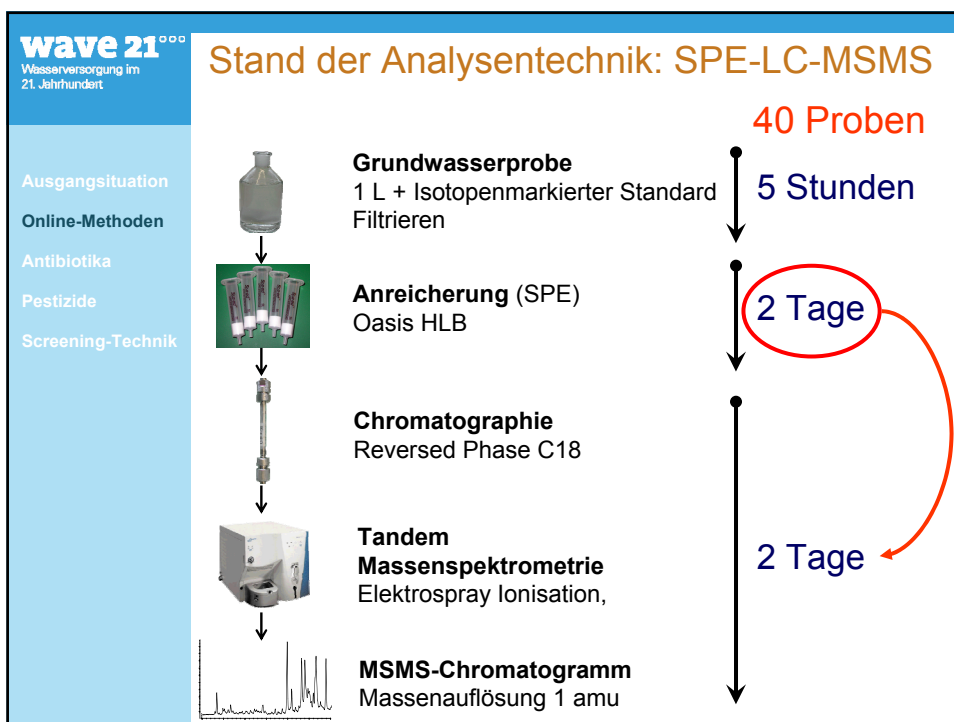
Anforderung an die Analysentechnik

Nationale Netze zur Qualitätsbeobachtung des Grundwassers in der Schweiz

- ⇒ NAQUASpez: 500 Messstellen zur flächendeckenden Belastungsanalyse
- ⇒ NAQUATrend: 50 Messstellen zur langfristigen Trendanalyse

Anforderungen an die Analytik

- ⇒ zuverlässige Identifizierung und präzise Quantifizierung
- ⇒ niedrige Bestimmungsgrenzen (< 100 ng/L)
- ⇒ schnelle, kostengünstige Methodiken
- ⇒ breite Anwendbarkeit auf polare Verbindungen mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften



SPE-Automatisierung

Methodische Möglichkeiten:

- ⇒ stand-alone SPE Workstation
- ⇒ online SPE Säulen-Schaltung

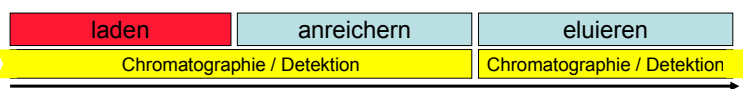
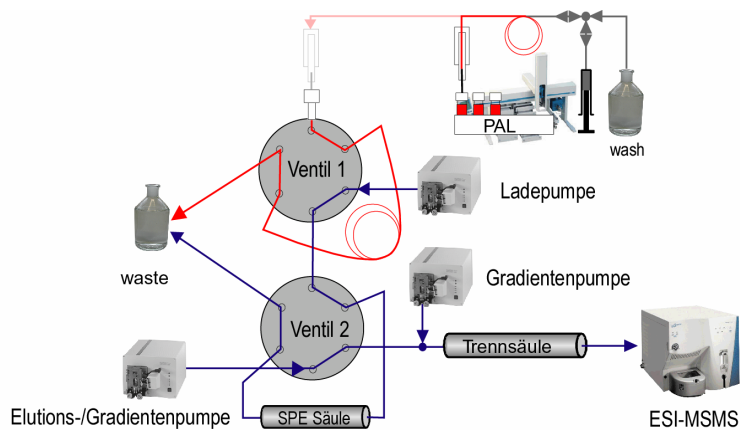
Voraussetzungen:

- ⇒ mind. 20mL Probenvolumen
- ⇒ vollständig automatisiert
- ⇒ flexibel anwendbar und programmierbar
- ⇒ mind. 50 Proben pro Messserie
- ⇒ kostengünstige(r) Anschaffung und Betrieb

Lösung mit bestem Kosten-Nutzen-Verhältnis:

- ⇒ Säulenschaltung

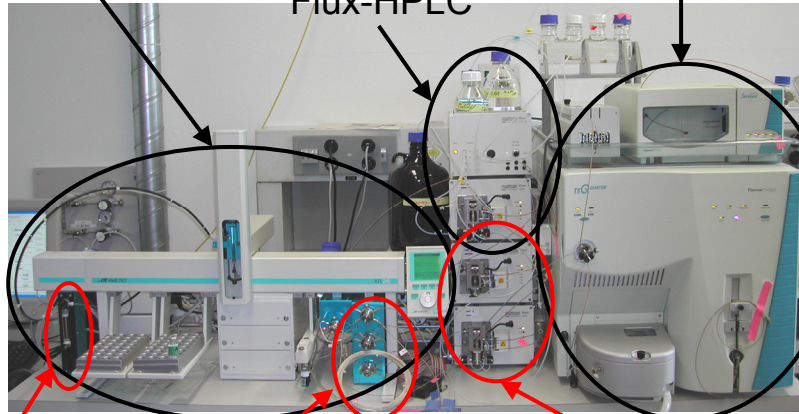
Funktionsweise der Online SPE-LC-MSMS



PAL-Autosampler

Flux-HPLC

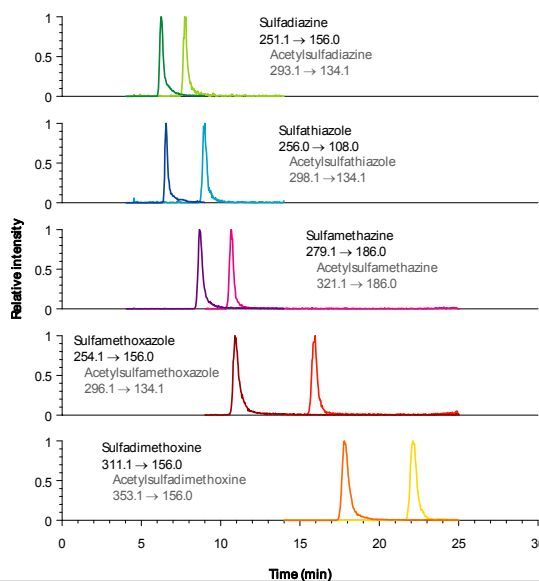
TSQ Quantum MSMS



10mL Dispenser

6-port-Ventile
+
20mL Probenloop

2 x LC-Pumpen



Bestimmungsgrenze:

1 - 5 ng/L (Nanopur)

SPE Wiederfindung:

85 – 95 % (Bachwasser)

Wiederholbarkeit:

3 – 6% (Bachwasser)

Ionensuppression:

0 – 70% (Bachwasser)

linearer Bereich:

1 - 1000 ng/L

Online SPE-LC-MSMS

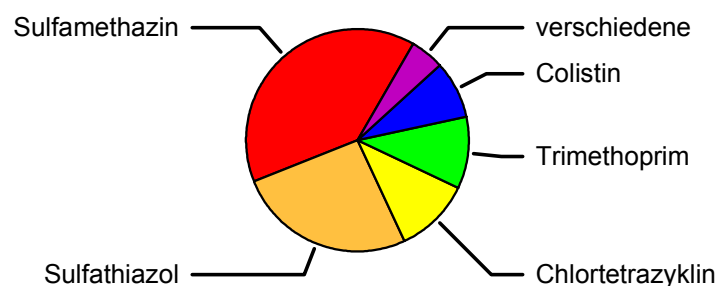
Vorteile

- ⇒ flexibel für verschiedene Applikationen nutzbar
- ⇒ Anreicherung von 20mL ergibt
Bestimmungsgrenze von 1 – 10 ng/l
- ⇒ Halbierung der gesamten Analysenzeit bei
4mal geringerem Personaleinsatz
- ⇒ mehr als 300 Proben mit einer SPE Säule
analysierbar (0.15 CHF pro Probe)
- ⇒ online-Kopplung durch Hard- und Software-
Aufrüstung des bestehenden Analysengerätes
realisierbar (45'000.- CHF)

Antibiotika und Einsatzmengen

Ausgangssituation

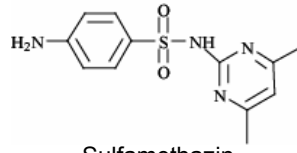
- ⇒ Antibiotika-Einsatz von knapp 100 t/a (CH)
- ⇒ 34 t/a in der Humanmedizin
- ⇒ 64 t/a in der Veterinärmedizin:



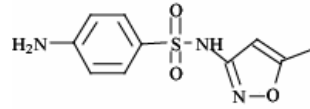
Kanton St. Gallen 2001

Quelle: Arnold et al. 2004

Sulfonamid-Antibiotika - Problemstellung



Sulfamethazin
(Veterinärantibiotikum)



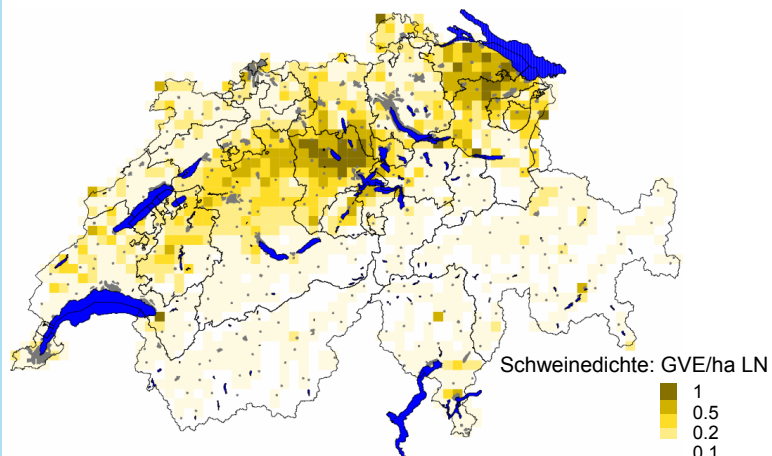
Sulfamethoxazol
(Humanantibiotikum)

- ⇒ Entstehung und Verbreitung von Antibiotika Resistenz
- ⇒ Stabilität und Mobilität der Sulfonamide können zur Grundwasserkontamination führen
- ⇒ bisher keine flächendeckende Messung von Sulfonamiden in Schweizer Grundwässern

Sulfonamid-Antibiotika - Stationenauswahl

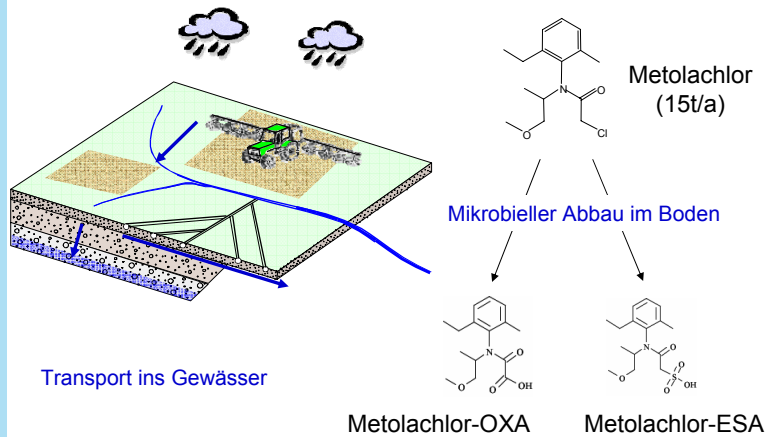
Messung

- ⇒ 38 Messstationen aus dem NAQUATrend und NAQUASpez wurden auf Sulfonamide untersucht

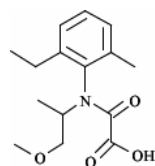


Pestizide und Einsatzmengen

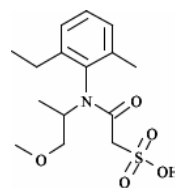
400 zugelassene Pestizide in 1800 Produkten
1500 t/a (CH)



Pestizidmetabolite - Problemstellung

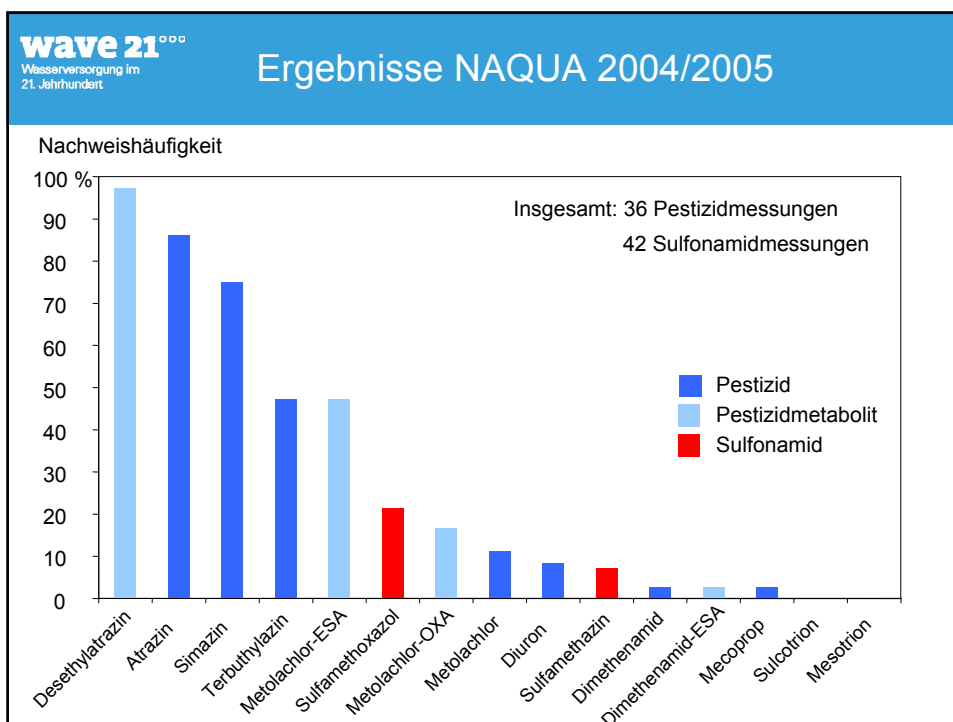
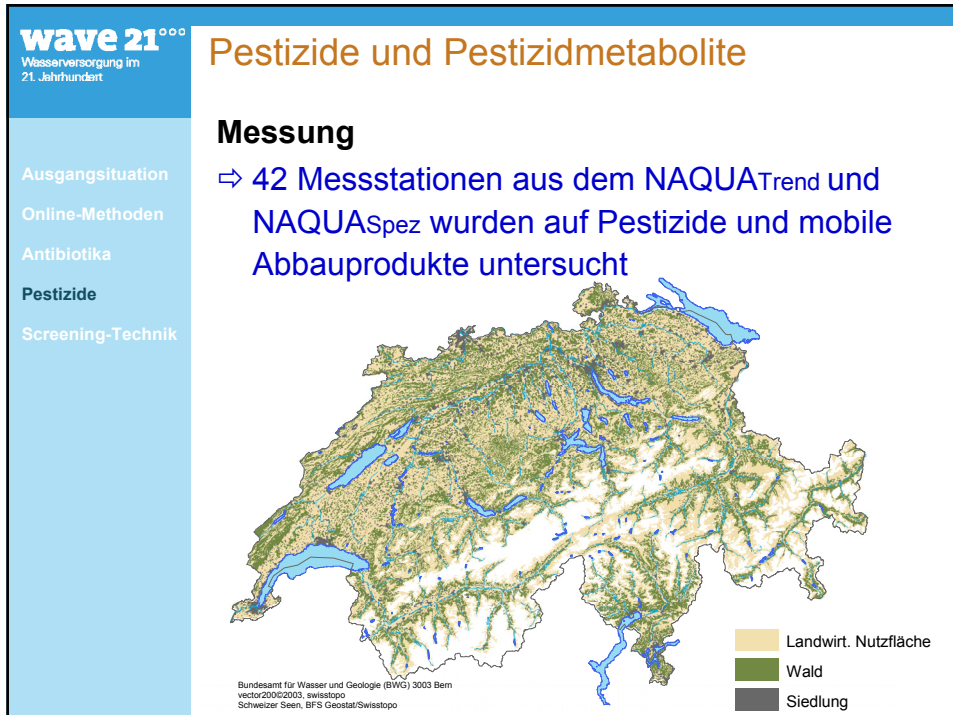


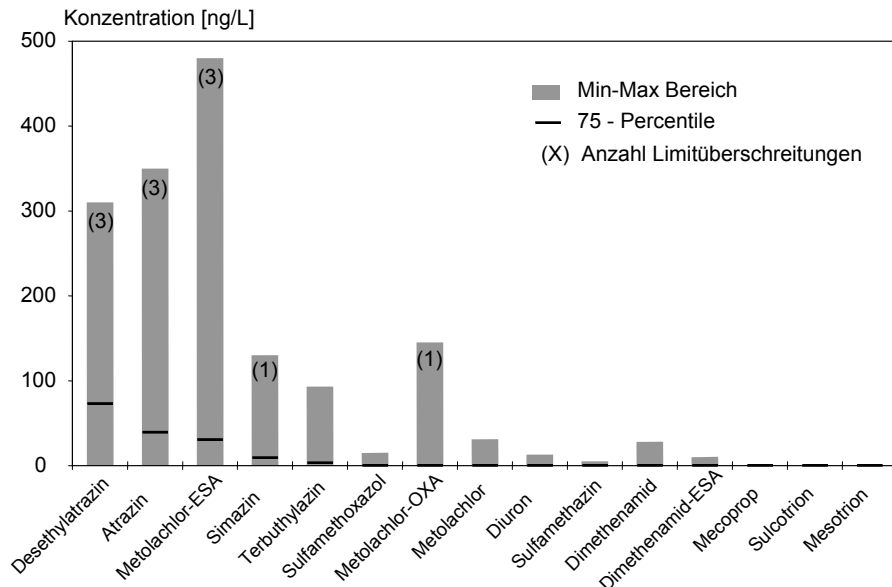
Metolachlor-OXA



Metolachlor-ESA

- ⇒ die Pestizid-Abbauprodukte des Metolachlors sind mobiler als die Ausgangssubstanz
- ⇒ Metolachlor-Abbauprodukte wurden bereits in Grundwässern der USA nachgewiesen
- ⇒ bisher keine Messung von Metolachlor-OXA und -ESA in Schweizer Grundwässern





Sulfonamide in Schweizer Grundwässern

Ausgangssituation

Online-Methoden

Antibiotika

Pestizide

Screening-Technik

Schlussfolgerungen

- ⇒ Sulfonamidkonzentrationen sind nur in wenigen Grundwässern mit Konzentrationen von 10ng/L nachweisbar
- ⇒ gefundene Sulfonamidkonzentrationen stellen keine Gesundheitsgefährdung dar
- ⇒ Sulfamethoxazol kann als Indikator für infiltriertes, abwasserhaltiges Oberflächenwasser dienen

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Ausgangssituation

Online-Methoden

Antibiotika

Pestizide

Screening-Technik

Pestizidmetaboliten in Schweizer Grundwässer

Schlussfolgerungen

- ⇒ Metolachlor-ESA/OXA-Konzentrationen sind in vielen Grundwässern mit Konzentrationen von bis zu 500 ng/L nachweisbar
- ⇒ aufgrund der zahlreichen Anforderungsüberschreitungen sollten generell ESA-OXA-Metaboliten von Chloracetanilid-Pestiziden in die Überwachung aufgenommen werden
- ⇒ Der Nachweis der Metaboliten ist nicht an einen Befund der Ausgangssubstanz gekoppelt, d.h. die erhöhte Mobilität der Metaboliten ist entscheidend

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Ausgangssituation

Online-Methoden

Antibiotika

Pestizide

Screening-Technik

Screening von Schadstoffen

Hochauflösende Hybrid-Massenspektrometer

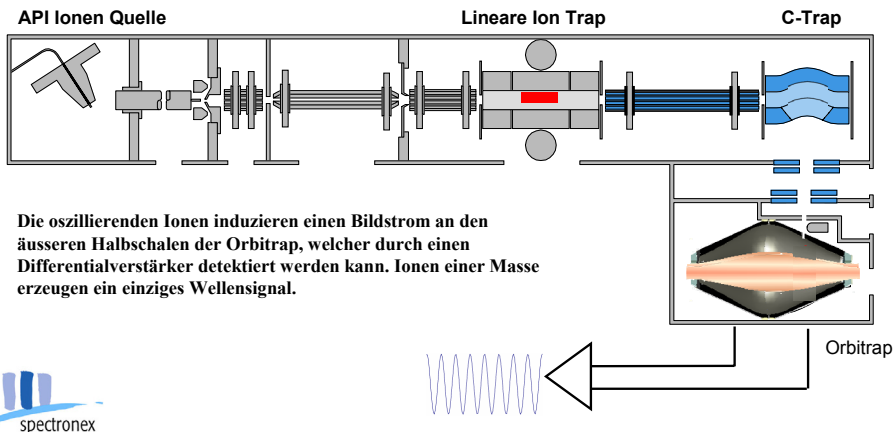
- ⇒ Massen-Hochauflösung bei gleichzeitigem MSMS erlaubt Identifizierung von unbekannten Substanzen

		
Quadrupol-Iontrap	Quadrupol-TOF	Iontrap-Orbitrap
Auflösung 7'500	Auflösung 17'000	Auflösung 100'000
Genauigkeit -	Genauigkeit 5 ppm	Genauigkeit 2 ppm

- ⇒ steigende Nachweisempfindlichkeit
- ⇒ sinkende Anschaffungs- und Unterhaltskosten

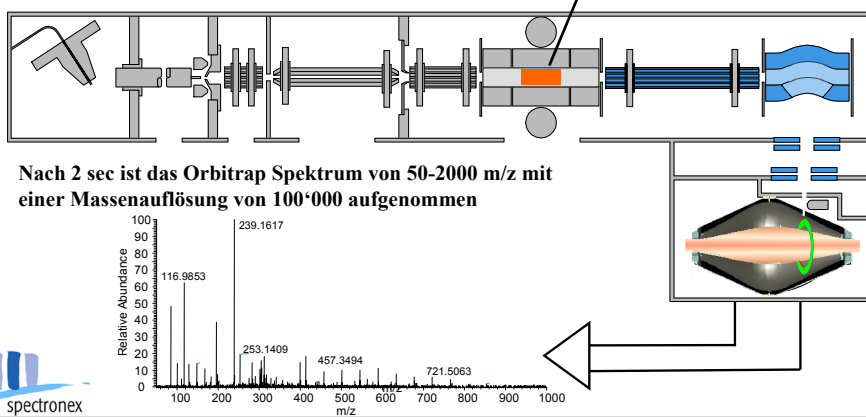
LTQ Orbitrap Funktionsprinzip

1. Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden in der linearen Ion Trap gespeichert
2. danach axial weitertransportiert
3. und in der C-Trap gespeichert
4. Die Ionen werden ins Orbitrap beschleunigt und dort elektrostatisch gespeichert, indem sie um die Spindelektrode rotieren und axial oszillieren

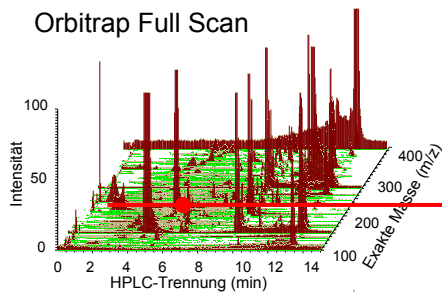


LTQ Orbitrap - datenabhängiges MSMS

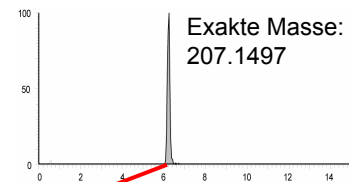
MS/MS Spektren werden parallel zum hoch aufgelösten Orbitrap Spektrum aufgenommen



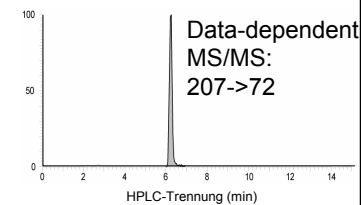
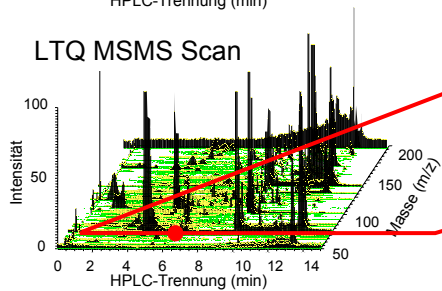
Orbitrap Full Scan



5ng/l Isoproturon
im Greifensee



LTQ MSMS Scan



Möglichkeiten

Screening von Zielsubstanzen mit Referenzstandard

⇒ Aufnahme von Zielsubstanzen ist einfach und ohne Verlust an Nachweisempfindlichkeit machbar

Screening von Zielsubstanzen ohne Referenzstandard

⇒ Eindeutige Identifizierung auch bei nicht vorhandenen Referenzsubstanz möglich (für Metabolitensuche wichtig)

Screening nach unbekannten Schadstoffen

⇒ Im Prinzip möglich, scheitert bisher jedoch an fehlenden Softwaretools

Spectronex: Stefan Bitterli, Winfried Redeker

Eawag: Alfred Lück, Rolf Kipfer, Matthias Brennwald,
Juliane Hollender, Matthias Ruff, Christian
Goetz

BAFU: Stephan Müller, Daniel Traber, Thilo Herold,
Ronald Kozel, Paul Liechti

Literatur

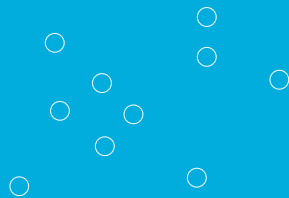
Stoob, K., Singer, H., Götz, C. et al.

Fully automated on-line solid phase extraction coupled directly to LC-MS/MS: Quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at the low ng/L level in surface waters
Journal of Chromatography A **1097** (2005), 138-14

„Fast-screening“-Methoden in der Trinkwasserhygiene: Können wir bald mit Plattieren aufhören?

Hans Peter Fuchsli
Frederik Hammes
Michael Berney
Yingying Wang
Iris Hülshoff
Stephan Köttsch

Thomas Egli



eawag
aquatic research ^{ooo}

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

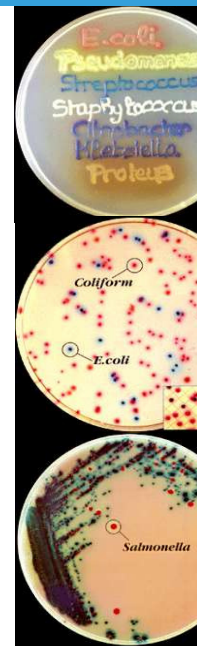
Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

Hygiene und „Indikator“-Konzept

- Wasser auf alle Krankheitserreger zu testen ist unmöglich, deshalb:
- **Suche nach „Stellvertretern“ (Indikatoren)**
- **1885** T. Escherich: Isolierung von *Bacillus coli* (*Escherichia coli*)
- **1892** F. Schardinger: *E. coli* als „Indikator“ für fäkale Verschmutzung des Wassers vorgeschlagen (Indikator-Konzept)
- **1893/4** Koch/Franklands: Gesamtkeimzahl im Wasser ist ein generelles Mass für seine Verschmutzung
- **Grenzwert: <100AMK/ml** in Meer-, Grund- und Oberflächenwasser; erreichbar durch Langsandsandfiltration



Selektivagars mit Farbindikatoren

wave 21 000
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

3

Hygiene und „Indikator“-Konzept

Obligatorische Parameter und Richtwerte für die mikrobiologische Qualität von Trinkwasser in der Schweiz

	Gesamtkeimzahl (aerob mesophile Keimzahl, AMK)	<i>Escherichia coli</i> (resp. <i>thermotol.</i> <i>Coliforme</i>)	Enterokokken
Unbehandeltes natürliches Trinkwasser	< 100/ml (Fassung) < 300/ml (Netz)	<1/100ml	<1/100ml
Behandeltes Wasser	< 20/ml (nach Beh.) < 300/ml (Netz)	< 1/100ml	< 1/100ml
Methode	Giessverfahren mit Plate-Count Agar	Membranfiltra- tionsmethode mit ECD-Agar und Indikator	Membranfiltra- tionsmethode mit m-ENT-Agar

wave 21 000
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

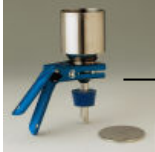
4

Heutige Methoden basieren auf Wachstum

Probenahme



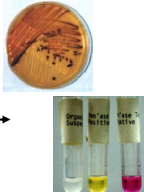
Filtration



Inkubation

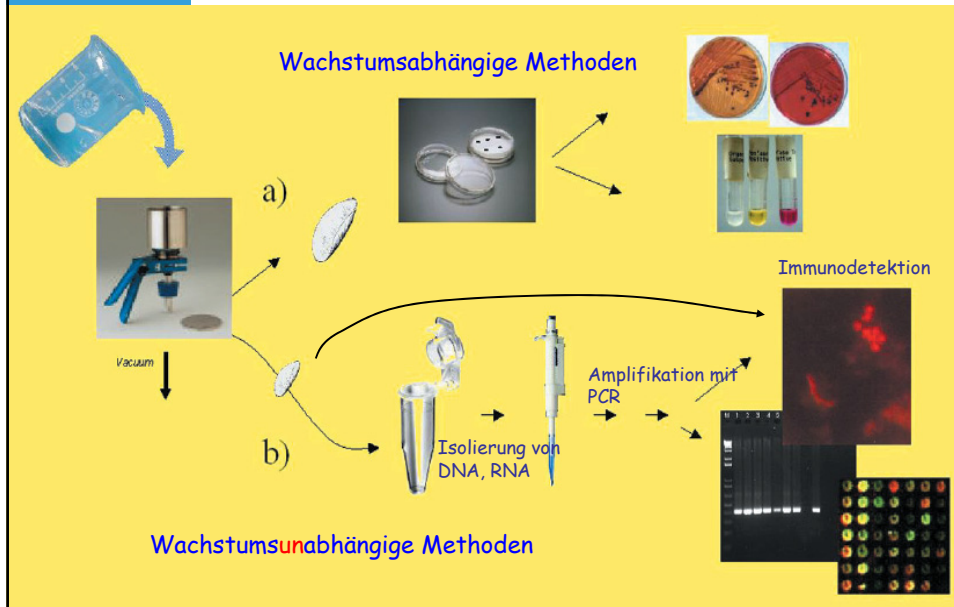


Verifizierung



0 h
24 h
48 h

... oder auf molekularen Detektionsmethoden



Vorteile / Nachteile dieser Methoden

Heutige Methoden und Konzepte

Das Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

Wachstumsabhängige Methoden:

Etabliert, Standardmethoden, sensitiv

Zeitbedarf von 24 Stunden bis >14 Tage

Molekulare, wachstumsunabhängige Methoden:

z.T. recht schnell, sehr spezifisch

Stammt das gefundene genetische Material von
lebenden oder toten Zellen? Z.T. relativ teuer,
geschultes Personal notwendig

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

7

Was könnte man sich mehr wünschen?

Schnelle billige Methoden für eine erste Abschätzung des Gefahrenpotenzials innerhalb von 1-2 Stunden

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

8

Dieses Potenzial hat die Durchflusszytometrie

Ein Durchflusszytometer



...sieht z.B. so aus!

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

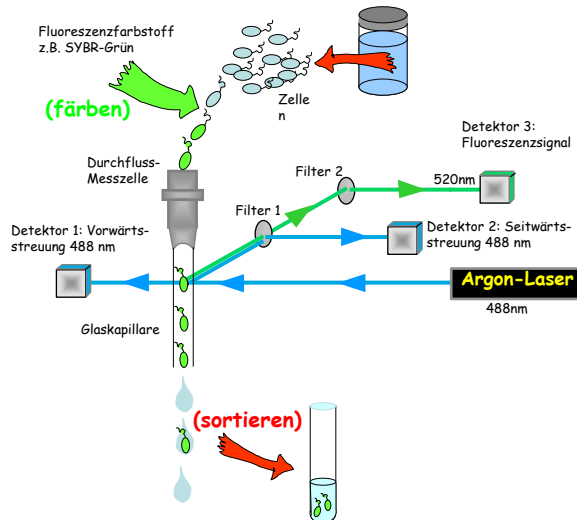
Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

9

Wie funktioniert ein Durchflusszytometer?



Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

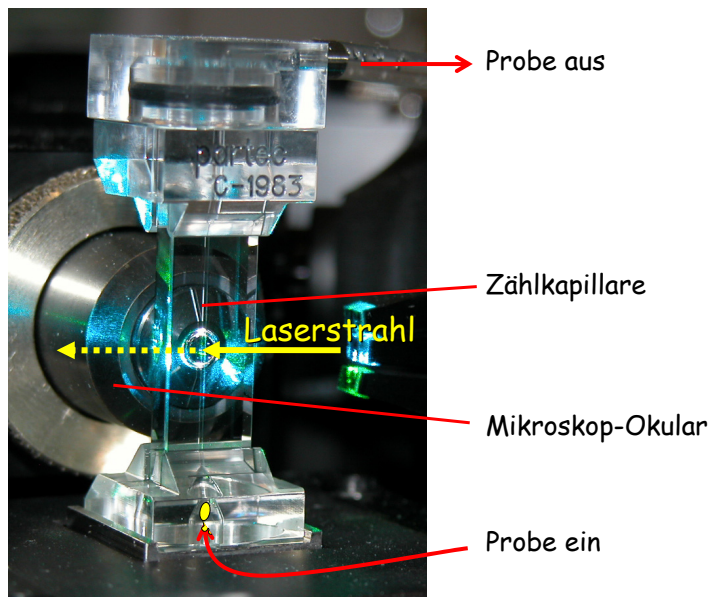
Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

10

Messkuvette eines Durchflusszytometers



Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

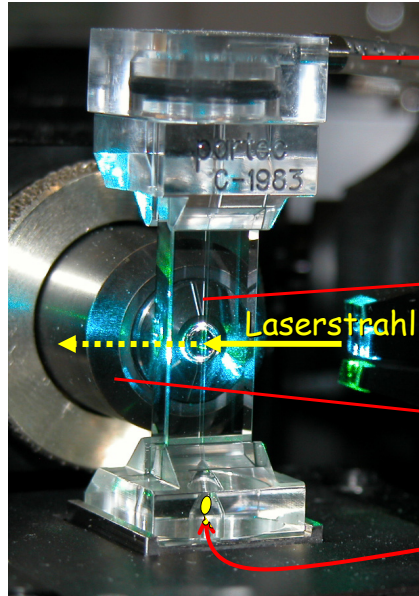
Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

11

Messkuvette eines Durchflusszytometers



Probe aus

Zählkapillare

Laserstrahl

Mikroskop-Okular

Probe ein

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

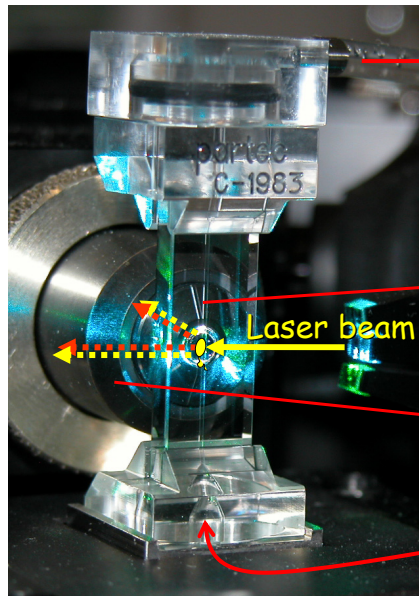
Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

12

Messkuvette eines Durchflusszytometers



Probe aus

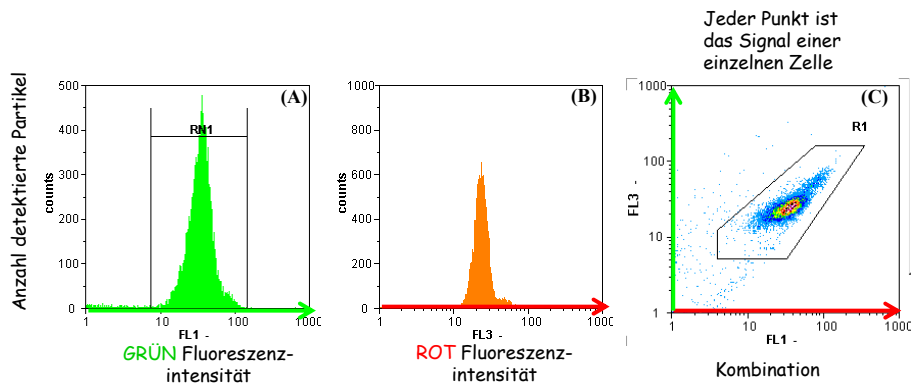
Zählkapillare

Laser beam

Mikroskop-Okular

Probe ein

Darstellung der Resultate



Vorteile der Durchflusszytometrie

Heutige Methoden
und Konzepte

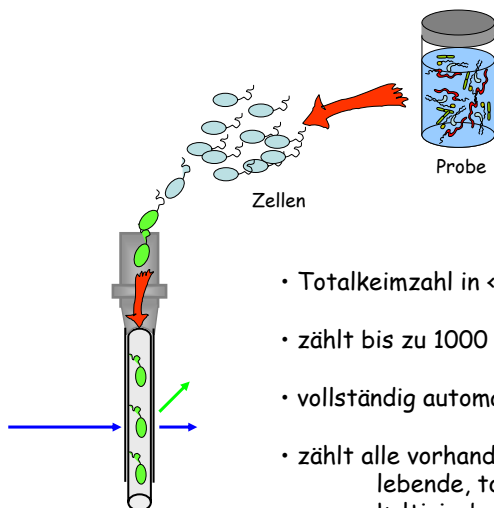
Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren



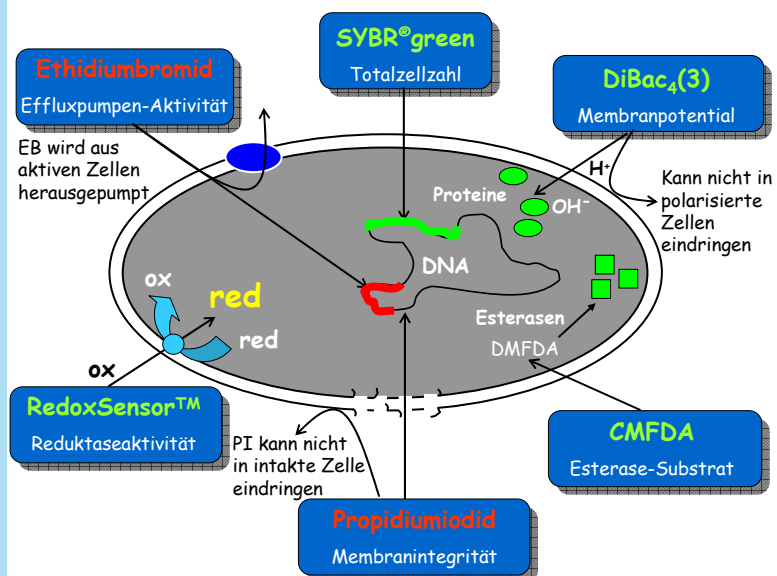
- Totalkeimzahl in < 15 Minuten
- zählt bis zu 1000 Zellen/Sekunde
- vollständig automatisierbar
- zählt alle vorhandenen Zellen, lebende, tote und auch nicht kultivierbare

Was kann man mit einem Durchflusszytometer in der Trinkwasseranalytik noch machen. . .



... ausser Zellen
schnell zählen?

Weitere Möglichkeiten: Anfärbung von Zellen mit Fluoreszenzfarbstoffen (Vitalitätsfärbungen)



Heutige Methoden
und Konzepte

**Das
Durchflusszytometer**

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

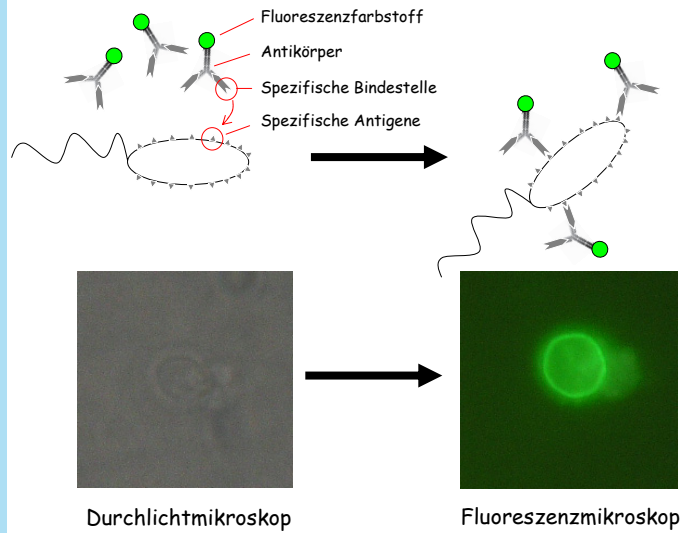
Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

17

Weitere Möglichkeiten: Immunologische Anfärbung von Zellen mit Fluoreszenzfarbstoffen



Heutige Methoden
und Konzepte

**Das
Durchflusszytometer**

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

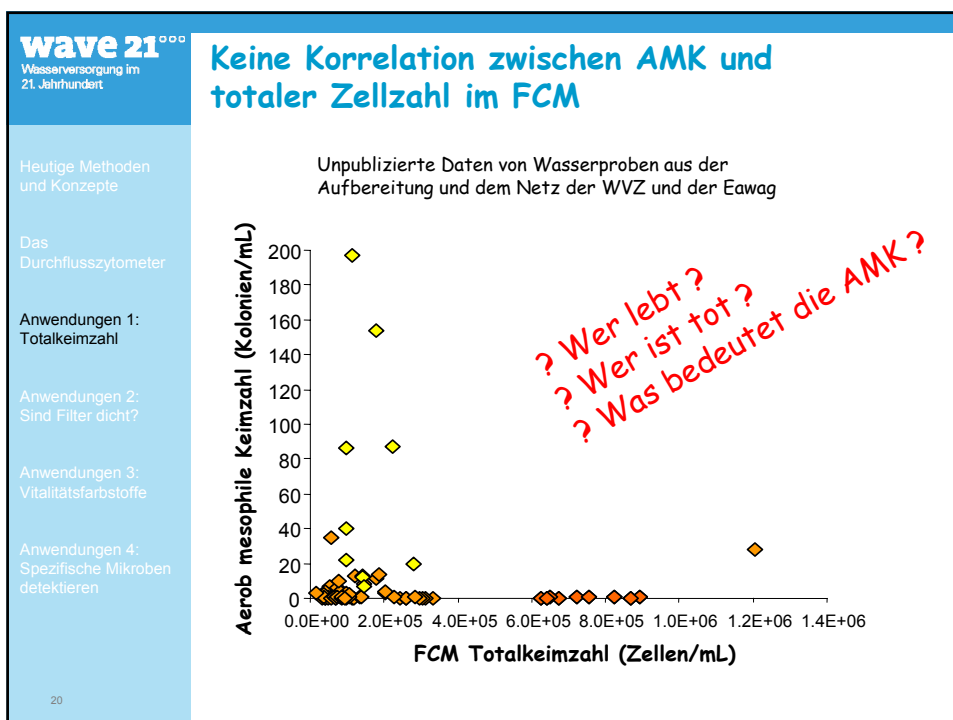
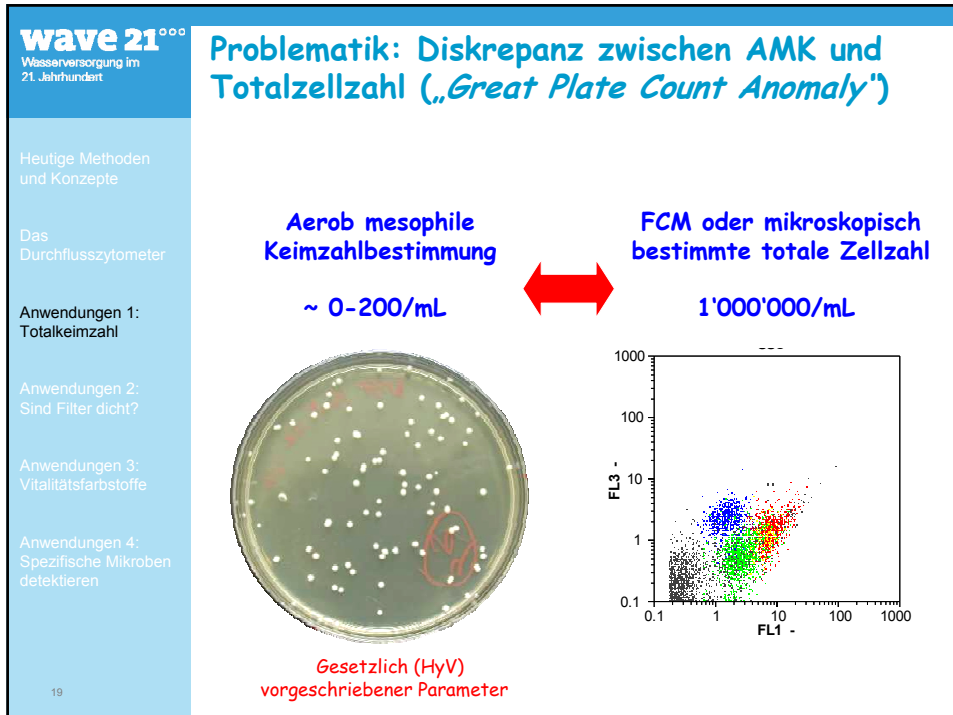
Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

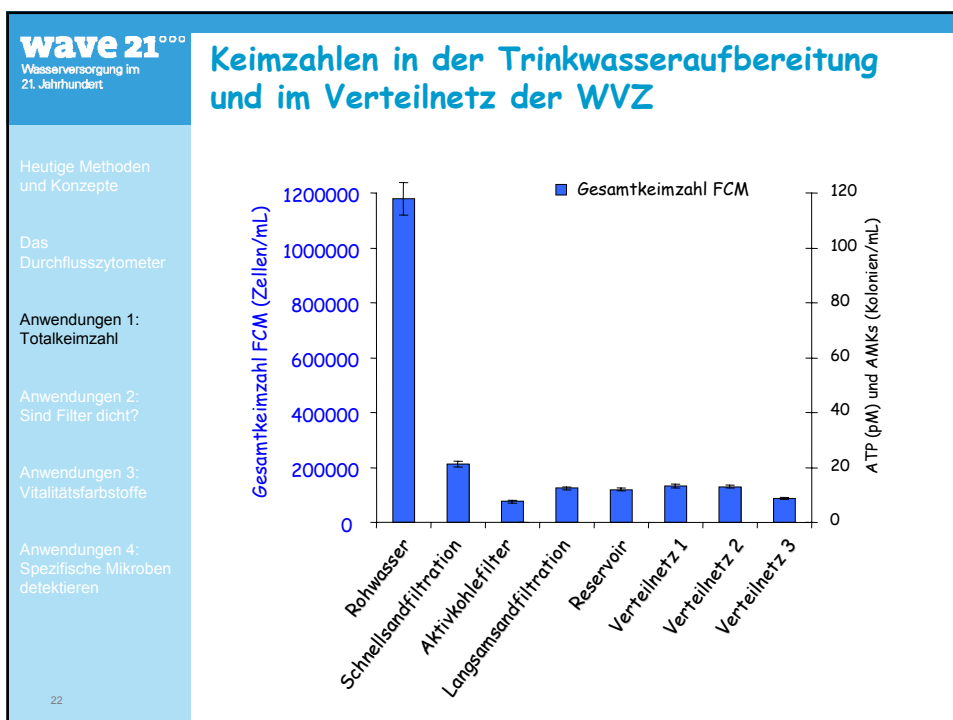
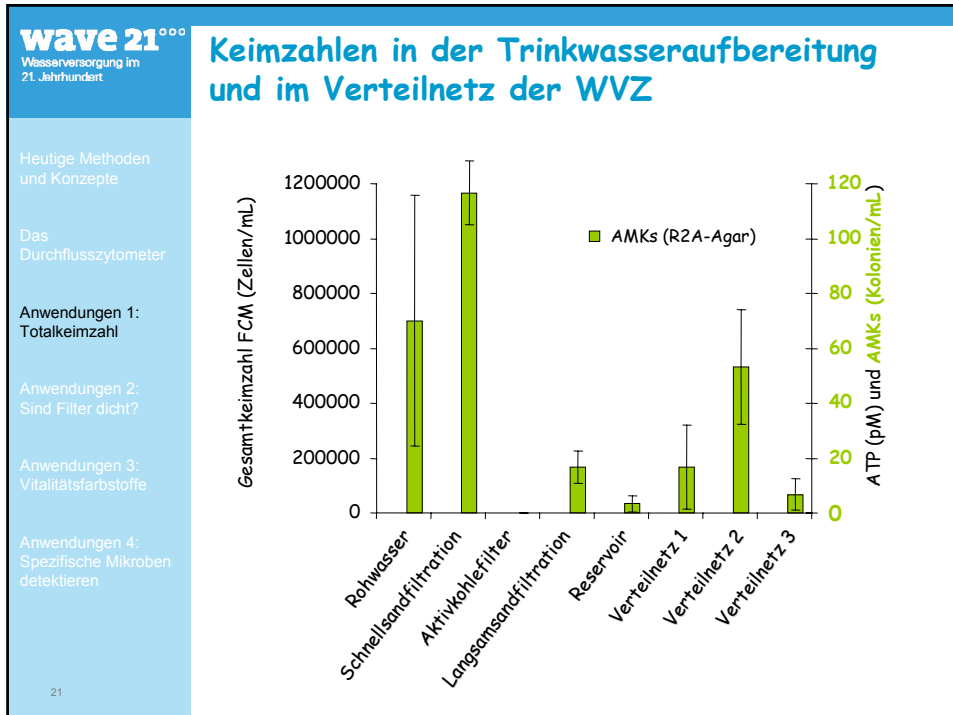
Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

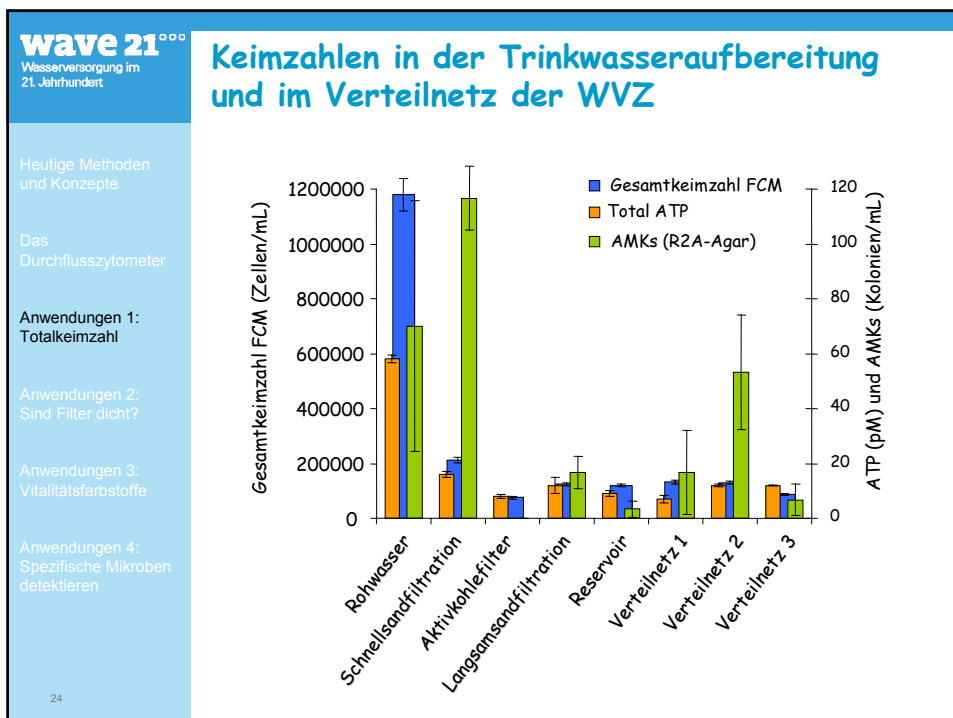
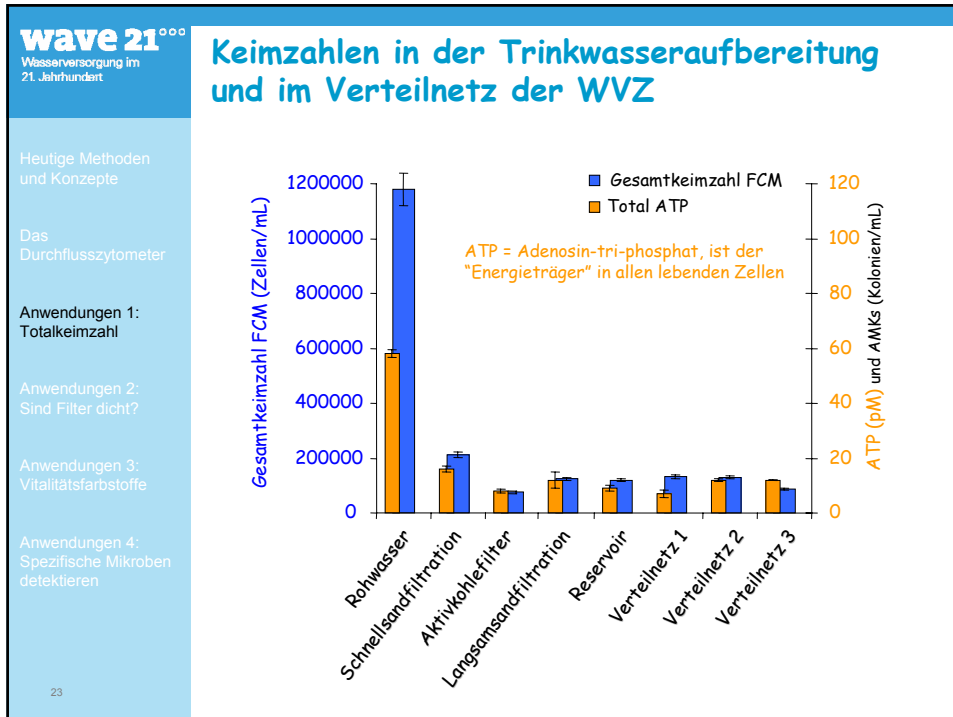
18

Anwendungen des FCM in der Trinkwasseranalytik

...einfach Zellen zählen (1)



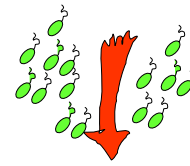




Ersetzen wir doch die AMKs mit der FCM-Totalzellzahl ?



AMKs nach 2-3 Tagen;
was sagt diese Zahl aus?



Verlässliche Totalzellzahl
in <15 Minuten

Anwendungen des FCM in der Trinkwasseranalytik

...einfach Zellen zählen (2)

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

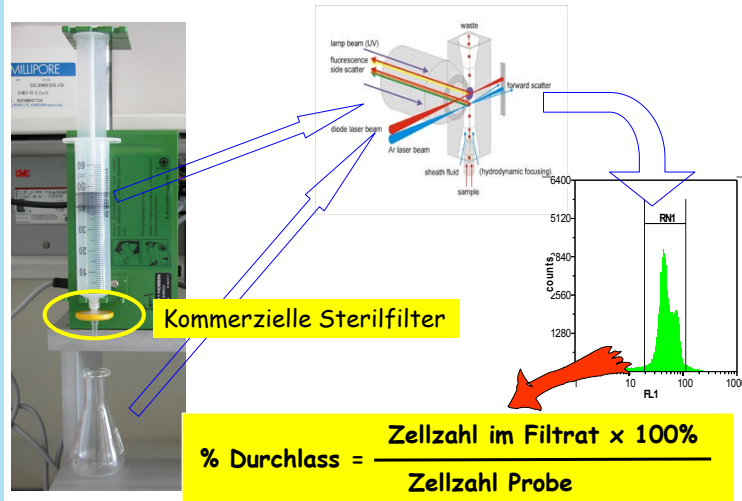
Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

27

Sind Sterilfilter wirklich dicht?



Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

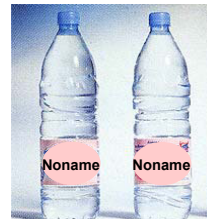
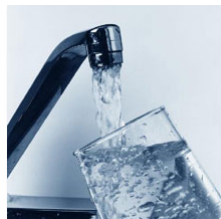
Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

28

Filtrierbare Bakterien in Trinkwasser

10 ⁵ Zellen/ml	Filtertyp		
	0.45 µm	0.22 µm	0.1 µm
Mineralwasser	16.94% ± 0.02%	0.12% ± 0.001%	0.065% ± 0.0008%
Hahnenwasser	45.93% ± 0.12%	0.65% ± 0.004%	0.06% ± 0.0004%



wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

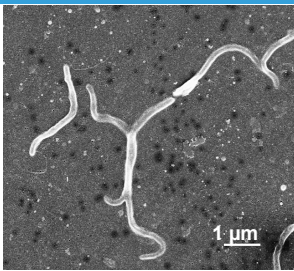
Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

29

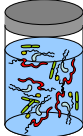
Anreicherung durch wiederholte 0.1 µm-Filtration-Wachstum

*In allen Wassern Anreicherung von
dünnen langen Spirillen*

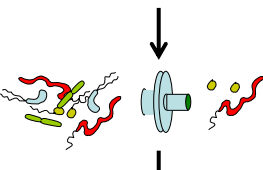
➤ Analyse und Identifizierung
der Organismen



Rohwasser mit
natürlichen
Mikroben

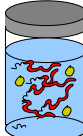


1. Selektion
0.1 µm Filter

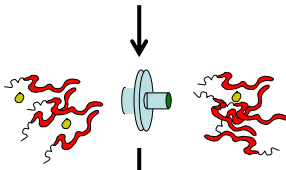


0.2 %
gehen durch

Aufwachsen auf
natürlichem AOC
aus Wasser



2. Selektion
0.1 µm filter



10 %
gehen durch

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

30

Anwendungen des FCM in der Trinkwasseranalytik

...aktive Mikroben detektieren

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

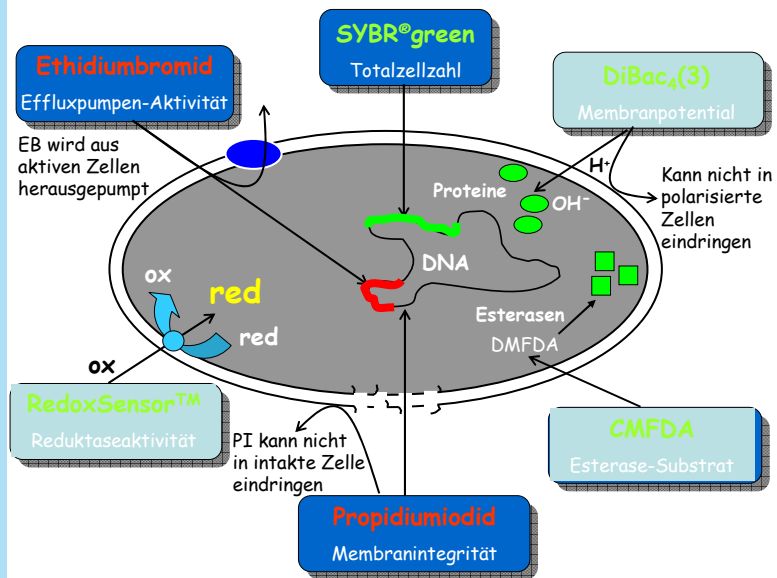
Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

31

Möglichkeiten der Anfärbung von Bakterienzellen mit Fluoreszenzfarbstoffen: Vitalitätsfärbungen



Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

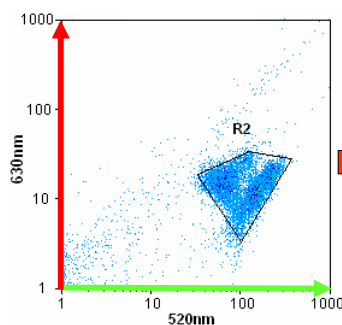
Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

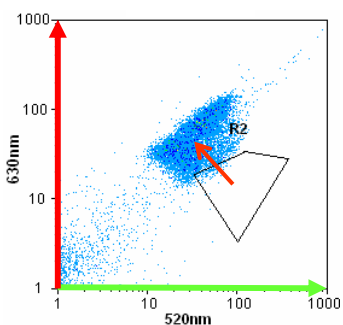
32

Ethidiumbromid: Effluxpumpen-Aktivität

Natürliches Bakteriengemisch
unbehandelt



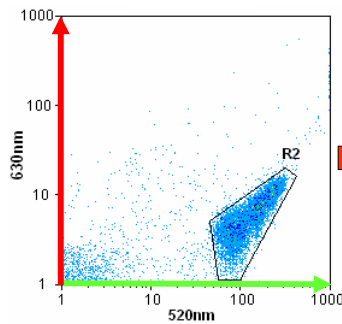
Natürliches Bakteriengemisch
60 °C, 15 min



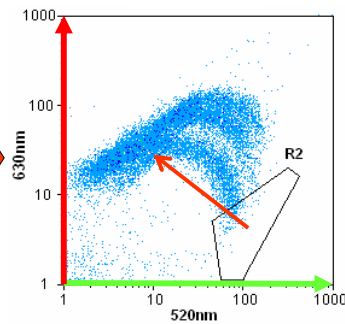
**Tote Zellen können klar von „lebenden“ Zellen
unterschieden werden mit Ethidiumbromid**

Propidiumiodid: Membranintegrität

Natürliches Bakteriengemisch
unbehandelt



Natürliches Bakteriengemisch
60 °C, 15 min

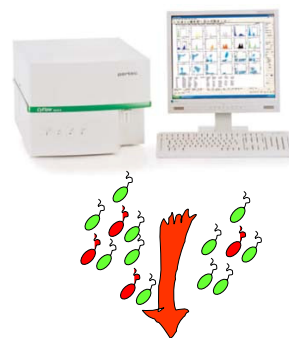


**Tote Zellen können klar von „lebenden“ Zellen
unterschieden werden mit Propidiumiodid**

Ersetzen wir die AMKs mit der FCM-Totalzell- zahl kombiniert mit Vitalitätsfärbungen?



**AMKs nach 2-3 Tagen;
was sagt diese Zahl aus?**



**Totalzellzahl plus
Vitalitätsfärbung
in < 30 Minuten ?**

wave 21⁰⁰⁰
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

35

Anwendungen des FCMs in der Trinkwasseranalytik

...spezifische Mikroben finden

wave 21⁰⁰⁰
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Ziel des Projekts: Das neue transportable Trinkwasserlabor


 Labor Spiez
ABC-Schutz


 Schweizerisches
Katastrophen-
Hilfskorps (SKH)


 United Nation
Environment
Programme
(UNEP)

Gegenwärtige Methode



Klassische Mikrobiologie:

- Resultate in 18-48 Stunden
- Beschränkt auf AMK, *E. coli*+
Kolibforme

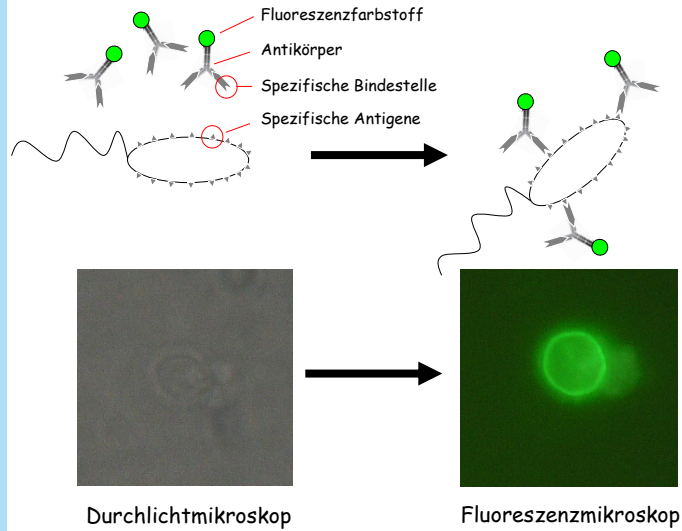
In Zukunft?



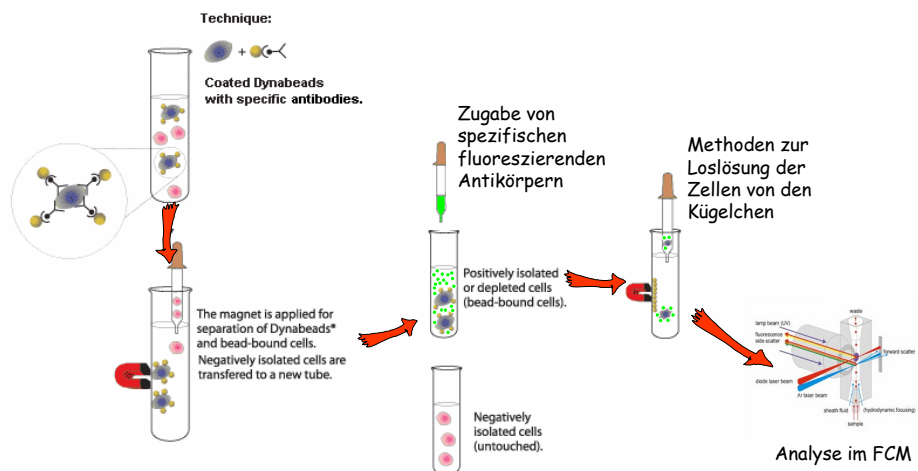
Durchflusszytometrie:

- Resultate in 60-90 Minuten
- Detektion der Total- und Lebend-
keimzahl und einer Vielzahl von
spezifischen Indikatororganismen
und Krankheitserregern

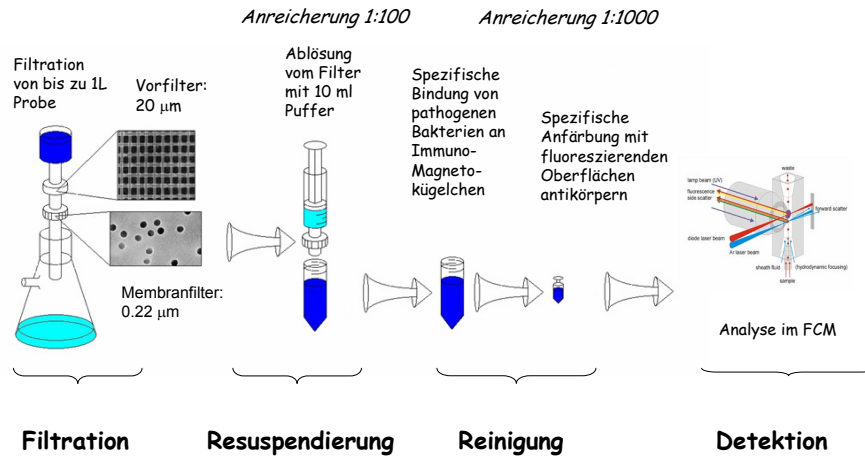
Möglichkeiten der Anfärbung von Zellen mit Fluoreszenzfarbstoffen: Immunologisch



Technik der spezifischen Zellseparierung mit Immuno-Magneto-Kügelchen (Dynabeads®)



Entwicklung einer schnellen Detektionsmethode



Entwicklung einer schnellen Detektionsmethode

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

Bisherige Resultate lassen eine
Detektionsgrenze von

1000 Zellen pro L

für spezifische bakterielle
Krankheitserreger als
realistisch erscheinen !

Heutige Methoden
und Konzepte

Das
Durchflusszytometer

Anwendungen 1:
Totalkeimzahl

Anwendungen 2:
Sind Filter dicht?

Anwendungen 3:
Vitalitätsfarbstoffe

Anwendungen 4:
Spezifische Mikroben
detektieren

41

Anwendungen des FCM in der Trinkwasseranalytik

...viele mögliche Anwendungen
für schnelles "screening"

Dank

Hans Peter Füchslin
Frederik Hammes
Michael Berney
Yingying Wang
Iris Hülshoff
Stephan Kötzsch

Hans-Peter Kaiser, WVZ
Oliver Köster, WVZ

Finanzierung:
WVZ

Labor Spiez
TECHNAU (EU-Projekt)

42

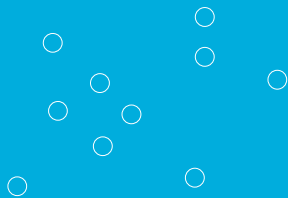
wave 21^{ooo}

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Status Seminar – Neue analytische Methoden
zur Beurteilung der Trinkwasserqualität

Biomonitoring mit Daphnien-Toximeter

Andrea Schildknecht



Stadt Zürich
Wasserversorgung

eawag
aquatic research ^{ooo}

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Inhalt

1. Einführung
2. Der Testorganismus *Daphnia magna*
3. Das bbe-Daphnientoximeter
4. Erfahrungen bei der WVZ
5. Ausblick

Einführung

Daphnia magna

Das bbe-Daphnien-
toximeter

Erfahrungen bei
der WVZ

Ausblick

Was ist kontinuierliches Biomonitoring?

Das Ziel ist die frühzeitige Erkennung einer Belastung eines Testmediums mit Schadstoffen.

Dafür befinden sich Indikatororganismen rund um die Uhr im Testmedium.

Das Verhalten der Tiere wird online überwacht. Akute Verhaltensänderungen der Testtiere werden registriert.

Je nach System und Einstellungen werden bei bestimmten Reaktionen Alarme ausgegeben.

Einführung

Daphnia magna

Das bbe-Daphnien-
toximeter

Erfahrungen bei
der WVZ

Ausblick

Kontinuierliches Biomonitoring

Stärken solcher Systeme:

- Reaktionen auf eine breite Palette von Umweltveränderungen und Schadstoffen
- Erfassung synergistischer Effekte ganzer Stoffgruppen
- hohe zeitliche Auflösung, Erfassung von Schadstoffpeaks
- relativ preiswertes Detektionsverfahren

Einführung

Daphnia magna

Das bbe-Daphnien-
toximeter

Erfahrungen bei
der WVZ

Ausblick

Ausgangslage in der WVZ – die Strömungsfischtestanlagen

- seit rund 30 Jahren Strömungsfischtestanlagen mit Regenbogenforellen im Einsatz

- keine Alarme durch Kontamination

- das rheotaktische Verhalten ist kein sehr sensibler Parameter

- altersbedingter Ersatz der Anlagen

⇒ Suche nach einem Ersatzgerät

⇒ Im Angebot gibt es Testsysteme mit Leuchtbakterien, Algen, Muscheln, Daphnien und Fischen

Einführung

Daphnia magna

Das bbe-Daphnien-
toximeter

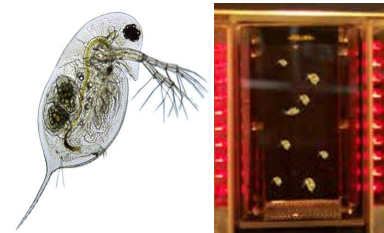
Erfahrungen bei
der WVZ

Ausblick

Kontinuierliche Biomonitoringsysteme die zurzeit bei der WVZ eingesetzt werden



Strömungsfischtestanlage



Daphnientoximeter

Einführung

Daphnia magna

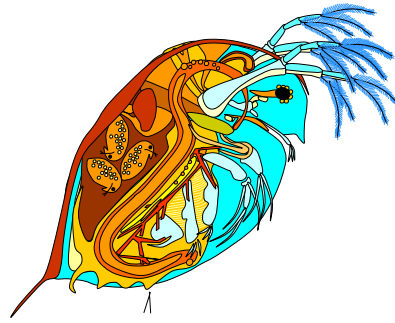
Das bbe-Daphnien-
toximeter

Erfahrungen bei
der WVZ

Ausblick

Der Testorganismus *Daphnia magna*

- Klasse der *Cladoceren* (Blattfusskrebse)
- Filtrierer
- 2–6mm gross
- Lebensdauer bis 3 Monate
- Modellorganismus für diverse Studien
- standardisierte Zucht möglich



Einführung

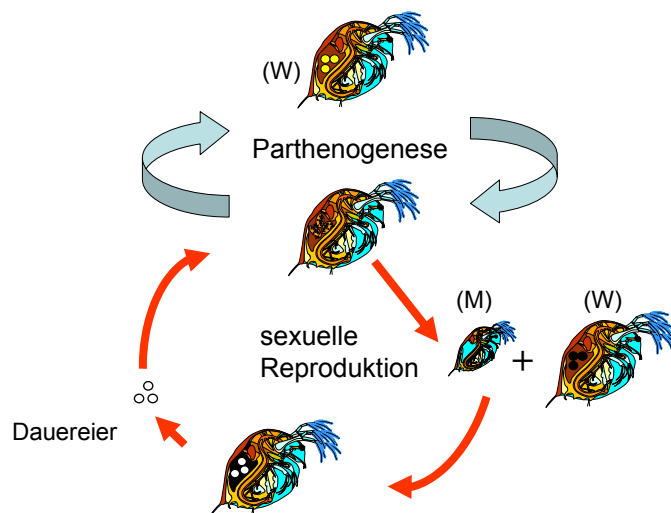
Daphnia magna

Das bbe-Daphnien-
toximeter

Erfahrungen bei
der WVZ

Ausblick

Umweltabhängiger Lebenszyklus



Einführung

Daphnia magna

Das bbe-Daphnien-
toximeter
Erfahrungen bei
der WVZ
Ausblick

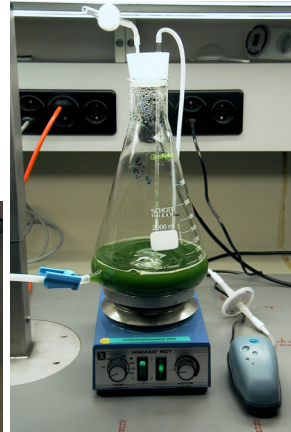
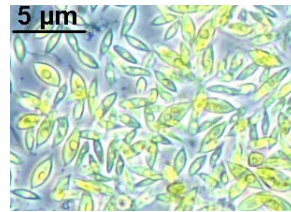
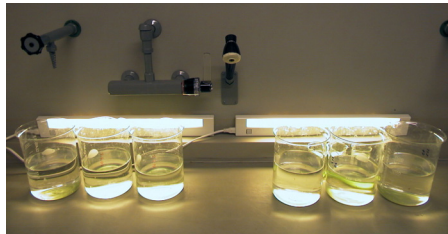
Zucht

Futteralgen:

- *Scenedesmus sp.*

Daphnien:

- verwendet werden weibliche Klone
- 3-Wochen-Rhythmus
- statische Tests (ISO 6341)



Einführung

Daphnia magna

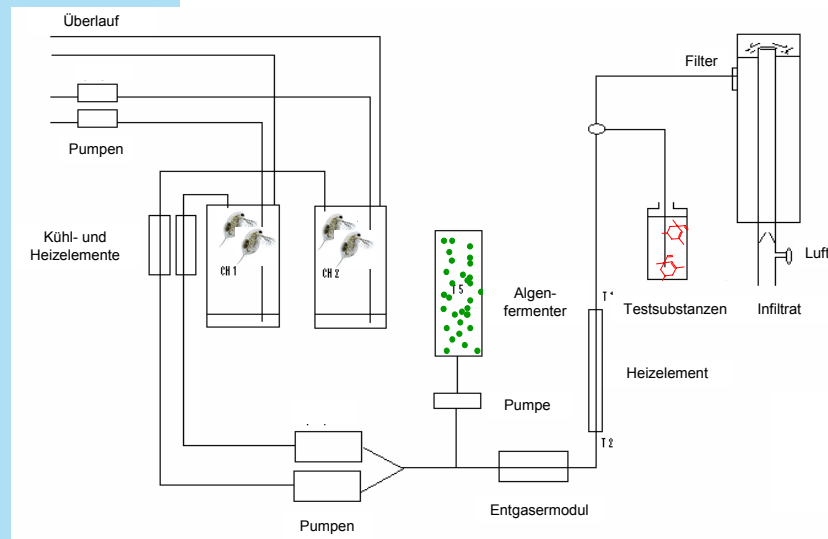
Das bbe-Daphnien-
toximeter
Erfahrungen bei
der WVZ
Ausblick

Das bbe-Daphnientoximeter

- 2 parallele Messkammern (durchströmte Glasküvetten mit Siebeinsatz)
- bis zu 10 Tiere pro Kammer möglich
- integrierte Aufbereitung des Probenwassers (Filtration, Entgasung, Temperierung, Futterzugabe)
- die Schwimmbahn jedes einzelnen Testtieres wird von einer Videokamera aufgezeichnet und mit einer Bildauswertungssoftware ausgewertet



Schema des bbe-Daphnientoximeters



Messparameter

Einführung
Daphnia magna
Das bbe-Daphnien-
toximeter
Erfahrungen bei
der WVZ
Ausblick

Anhand der Schwimmbahnen wird die Anzahl der aktiven Versuchstiere ermittelt und eine Vielzahl von Verhaltensparametern ausgewertet:

- Schwimmgeschwindigkeit
- Kurvigkeit
- Schwimmhöhe
- Gruppenverhalten
- Wachstum

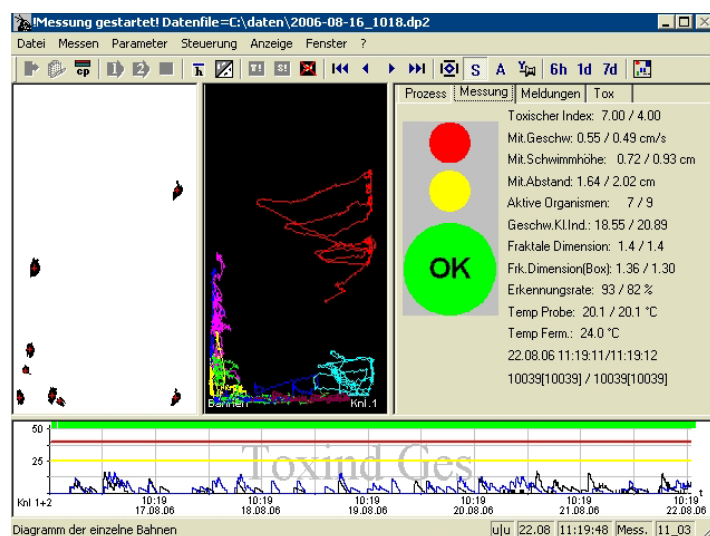


Alarmausgabe

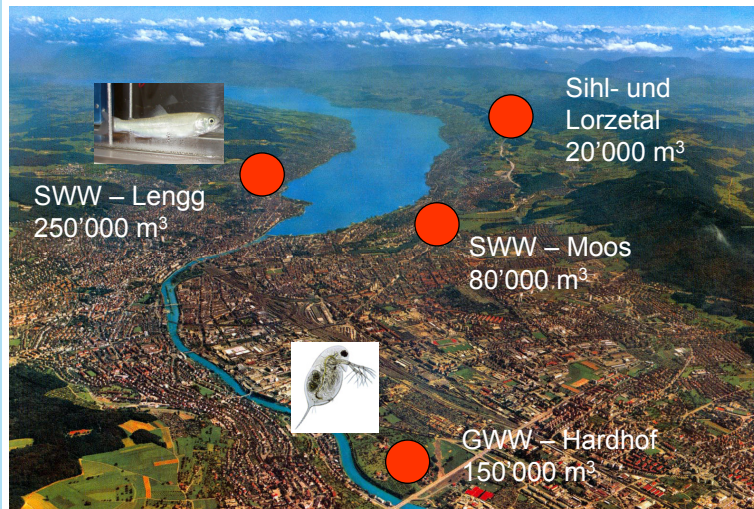
Die verschiedenen Parameter werden mit Toxpunkten bewertet und zu einem Summenparameter addiert, dem toxischen Index.

Wird ein Schwellenwert, eine bestimmte Anzahl Toxpunkte, überschritten, zeigt das Gerät Alarm an (gelb = Warnalarm, rot = Alarm).

Bildschirmansicht



Herkunft des Zürcher Wassers



Unterschiedliche Einschätzung der Gefährdung Grundwasserwerk / Seewasserwerke

Grundwasserwerk

- spezielle Gefährdung: Altlasten, Chemieunfälle, Sabotage
 - keine Multibarrierenaufbereitung
- ⇒ Uferfiltrat und Reinwasser werden mit Daphnientoximetern überwacht

Seewasserwerke

- Schutz durch mehrstufige Aufbereitung sehr gross
 - falls bedenkliche Schadstoffmengen durch Sabotage oder Unfall ins Rohwasser gelangen, müssten Fische reagieren
- ⇒ Kontrolle des Rohwassers mit kameraüberwachtem Fischtestaquarium

Einführung

Daphnia magna

Das bbe-Daphnien-
toximeter

Erfahrungen bei
der WVZ

Ausblick

Praxistauglichkeit des bbe-Daphnientoximeters

- die gerätetechnische Zuverlässigkeit war, gemessen an der Verfügbarkeit (ca. 98%), recht hoch
- das Gerät und die Software werden laufend optimiert (z.B. Verbesserung der Erkennungsrate)
- der Gesamtaufwand (Zucht der Testorganismen, regelmässige Kontrolle verschiedener Parameter, Abklärungen bei Grenzwertverletzungen, Wartungsarbeiten) ist relativ gross (rund 25 Stellen-%, exklusive Auswertung)
- das Gerät bietet enorm viele Einstellungsmöglichkeiten

Einführung

Daphnia magna

Das bbe-Daphnien-
toximeter

Erfahrungen bei
der WVZ

Ausblick

Praxistauglichkeit des bbe-Daphnientoximeters

- die Interpretation der Daten und die Ursachensuche ist nicht einfach
- Daphnien reagieren sehr sensitiv auf Schwankungen (z. Bsp. Nahrungsveränderungen)
 - ⇒ Testwasser?
- die Empfindlichkeit und Reaktionszeit des bbe-Daphnientoximeters schätzen wir, aufgrund unseres 1-jährigen Vergleichbetriebs mit dem Strömungsfischtest, eindeutig als besser ein

wave 21 ^{ooo} Wasserversorgung im 21. Jahrhundert		Schadstoffkonzentrationen		
Einführung <i>Daphnia magna</i> Das bbe-Daphnien- toximeter Erfahrungen bei der WVZ Ausblick		LC/EC₅₀ <i>Daphnia magna</i> [µg/l]	Detektierbare Konz. im DTM [µg/l]	LD₅₀ Ratte/Maus akut, oral [mg/kg]
	Benzin	5300 – 42430 (EC ₅₀ 24h)	~ 7200	> 2000
	Quecksilber(II)-Chlorid	3 (LC ₅₀ 24h)	36.8 – 73.6	37
	Natriumcyanid	170 (nur CN ⁻) (LC ₅₀ 96h)	100 - 1000	6.4
	Fenamiphos (Pestizid)	1.1 - 14.4 (EC ₅₀ 48)	< 11.3	8
	Cypermethrin (Insektizid)	1.17 (EC ₅₀ 24h)	1	
	Sarin (Neurotoxin)	6350 - 12990 (EC ₅₀ 24h)	> 6.4	0.1

wave 21 ^{ooo} Wasserversorgung im 21. Jahrhundert		Ausblick		
Einführung <i>Daphnia magna</i> Das bbe-Daphnien- toximeter Erfahrungen bei der WVZ Ausblick				
		- weitere Versuche über längere Expositionszeiten; Quantifizierung - Auswertung der bisherigen Messungen - Konzept für Ursachensuche im Fall von Alarm - kontinuierliche Verbesserung und Standardisierung des Gerätes - Einführung von synthetischem Zuchtwasser		

Besten Dank für Ihre Aufmerksamkeit



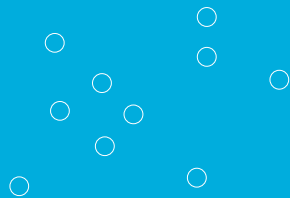
wave 21^{ooo}

Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

Status Seminar – Neue analytische Methoden
zur Beurteilung der Trinkwasserqualität

Analytisches Überwachungskonzept der Wasserversorgung Zürich

Hans-Peter Kaiser



Stadt Zürich
Wasserversorgung

eawag
aquatic research ^{ooo}

Ein transdisziplinäres Forschungsprojekt der Eawag

wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im
21. Jahrhundert

INHALT

Einführung

Rückblick
Anlagen
Verfahren

1. Einführung
2. Historischer Rückblick
3. Aktuelles Überwachungskonzept
4. Ausblick

EINFUEHRUNG

Jederzeit einwandfreies Trinkwasser - wie garantieren wir das?

Lösungsansatz: HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Points (LGV 2005, Water Safety Plan WHO)

1. Gefahrenanalyse
2. Kritische Punkte/Verfahrensschritte/Parameter
3. Sollwerte/Limiten
4. Monitoring Programm
5. Massnahmen
6. Verifizierung
7. Dokumentation

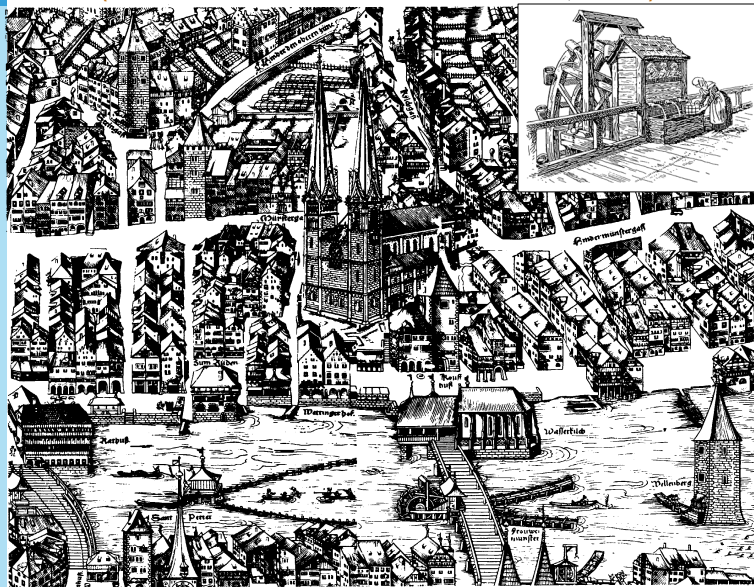
→ **analytisches Überwachungskonzept**

Wasseranalysen:

Prüfung von organoleptischen, physikalischen, chemischen, biologischen (mikrobiologischen) Parametern

RÜCKBLICK: Zürich im Mittelalter

(Elisabeth Suter: Wasser und Brunnen im alten Zürich)



Murer Plan von Zürich 1566

Überwachungskonzept im Mittelalter

Schon damals gab es Hypothesen über den Zusammenhang zwischen der Hygiene des Trinkwassers und dem Ausbruch von Krankheiten.

Gefahren/kritische Punkte:

- Tote Tiere in der Limmat
- Gerbereiabwässer
- Abwasser aus den Quartieren
- Waschen in den Brunnen
- Volksmeinung: Vergiftung der Brunnen durch die Juden

Massnahmen:

- Gerbereibetriebe nur unterhalb der Schöpfräder zulässig
- Verbot, tote Tiere in die Limmat zu werfen
- Verbot der Lagerung von Mist und Abfällen in der Stadt
- Brunnenmandate regeln die Benutzung der Brunnen
- Wegweisung der Juden aus Zürich 1349 (Pest)

→ HACCP – älter als die Trinkwasseranalytik

Überwachungskonzepte 1866 bis 1884 (gemäss Angaben in den Jahresberichten des Stadtrates/der WVZ)



Mikroskop um 1850

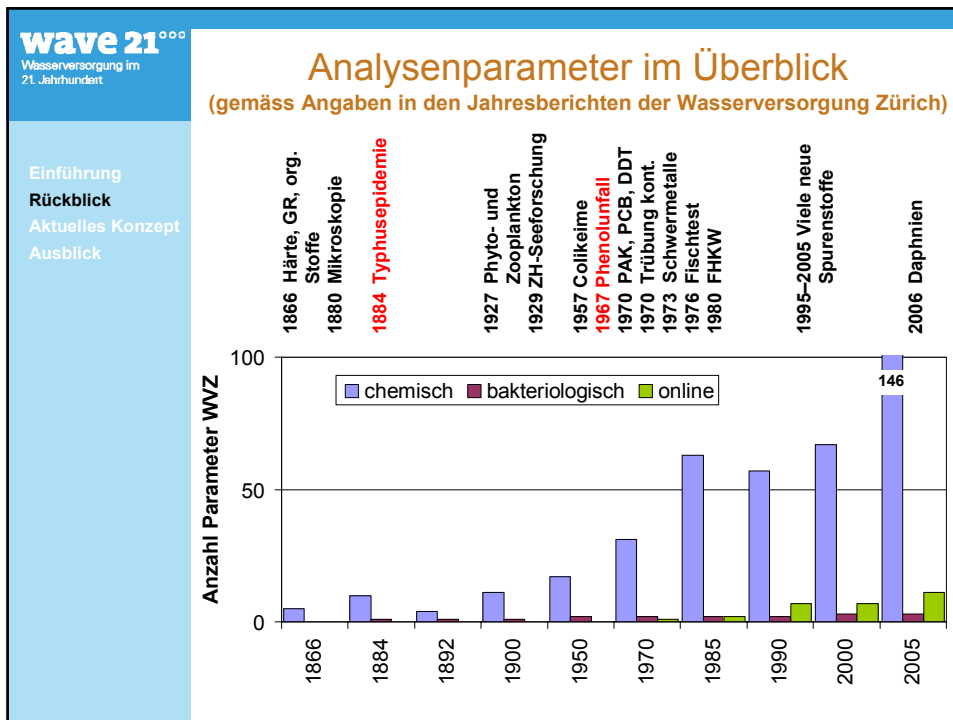
1866: Härten, Glührückstand,
organische Substanzen

1868 Härte und Temperatur
(Einführung zentrale Hauswasser-
versorgung. Brauchwasser und Trinkwasser)

1880: Zitat: „Mikroskopische Prüfung
Brauchwasser: Algenrümer, einzelne
Bakterien, Bakterienhaufen, andere
Pilze und Infusorien.“

Um 1880: Koch/Gram/Pasteur Färben von
Bakterien, Bakterienkulturen

1884: Typhusepidemie, 1621
Erkrankungen, 148 Todesfälle,
Umfangreiche wissenschaftliche
Studien



wave 21^{ooo}
Wasserversorgung im 21. Jahrhundert

Einführung
Rückblick
Aktuelles Konzept
Ausblick

AKTUELLES ANALYTISCHES ÜBERWACHUNGSKONZEPT der WWZ

Basiert bei der WWZ auf **Hazard Analysis and Critical Control Points (HACCP)**

In den Jahren 1999 bis 2003 nach HACCP beurteilt:

- Rohwässer (Seewasser, Grundwasser, Quellwasser, Limmatwasser)
- Aufbereitungen (auch Uferfiltration, Bodenpassage)
- Transport und Lagerung
- Verteilung

Beurteilungskriterien: Mensch, Material, Maschine (Anlagen), Methode (Verfahren)

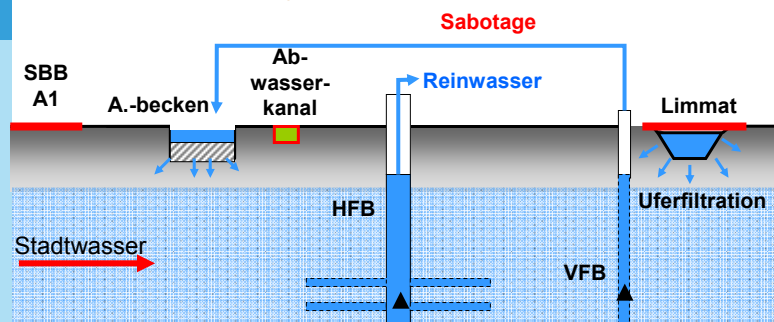
➔ **Modifizierte analytische Überwachungskonzepte**

Beispiel: Grundwasserwerk Hardhof mit Uferfiltration und künstlicher Anreicherung

Grundwasserwerk Hardhof

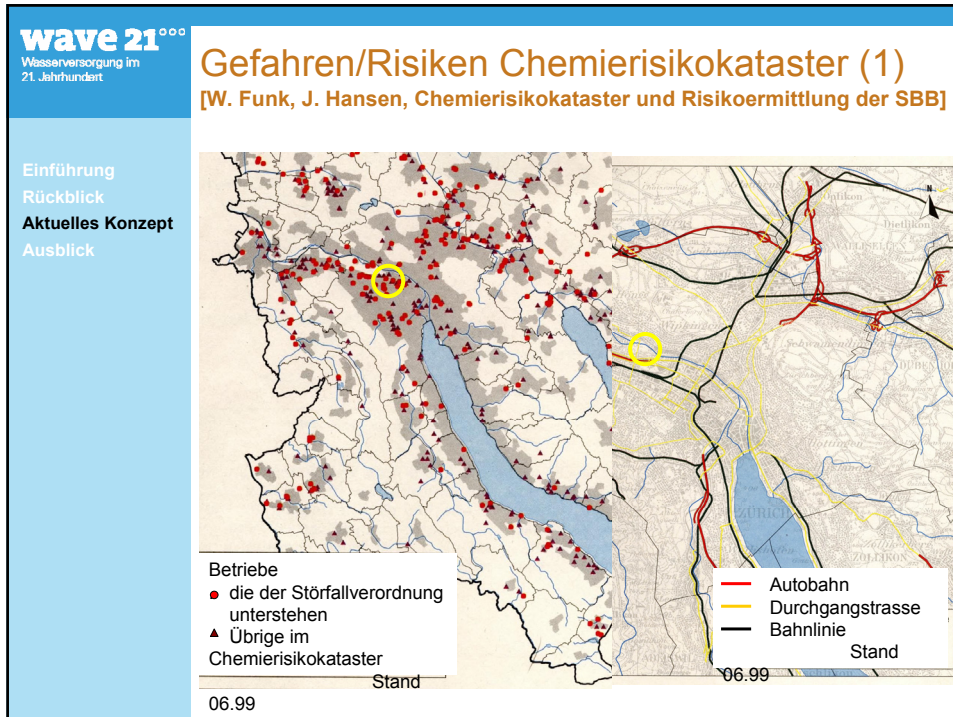


Gefahrenanalyse GWW Hardhof (1)



Permanente Belastung (dank analytischem Monitoring bekannt)
Mikroorganismen, Geruch, Geschmack, Farbe, Trübung, Spurenstoffe
aus der Limmat und aus stadtseitigem Zufluss.

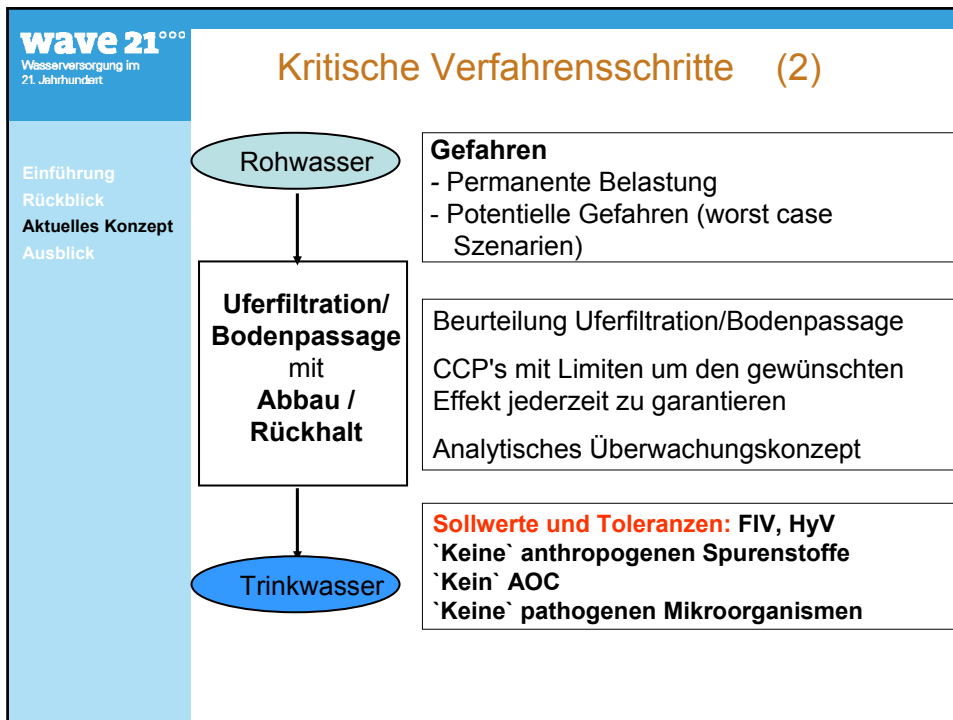
Gefahren aus worst case Szenarien:
Pathogene Bakterien, Viren, Protozoen, AOC aus der Limmat,
spez. bei Hochwasser oder dem Abwasserkanal. Chem. Stoffe
nach Chemieunfällen, von Altlasten und Sabotage.



wave 21⁰⁰⁰
Wasserversorgung im 21. Jahrhundert

Gefahren/Risiken Chemierisikokataster (1)
[W. Funk, J. Hansen, Chemierisikokataster und Risikoermittlung der SBB]

Chemikalien	Lager 1998 SBB 2005	
Heizöl/Diesel	35'000 t	615'000 t
Benzin/Kerosin	8'000 t	1'300'000 t
Lösemittel	350 t	19'000 t
Halogenierte Lsm.	20 t	
Cyanide	9 t	
Tenside	122 t	
Ammoniak	40 t	
Pestizide	1.5 t	
Organophosphorpestizide		324 t
Butylacrylat		2'200 t
Methylamylacetat		2'600 t
Epichlorhydrin		2'400 t
Hexamethyldiamin		1'400 t
Chlor	9.7t	11'500 t
Natriumchlorat		14600 t
Phenol		1850 t



wave 21
Wasserversorgung im 21. Jahrhundert

Einführung
Rückblick
Aktuelles Konzept
Ausblick

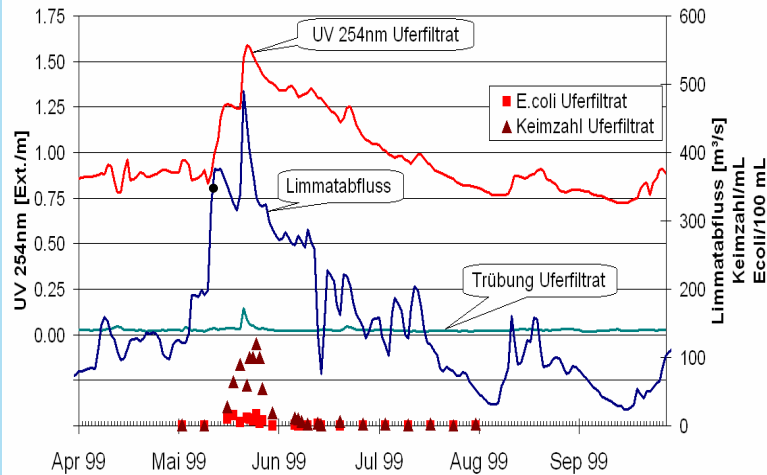
Sollwerte und Toleranzen (3)

Kritische Kontrollpunkte Grundwasser	Toleranz
Trübung	< 0.1 NTU
Partikelgehalt	< 100 P/mL
Geruch/Geschmack	geruch-/geschmacklos
NOM, DOC	?
AOC	< 30 - 50 µg/L Acetatäquivalente
Pathogene Bakterien, Viren und Protozoen	Keine
Anthropogene Spurenstoffe	Keine anthropogenen Spurenstoffe (FIV)
Toxische Stoffe nach Chemieunfällen/Sabotage	Keine toxischen Stoffe im Trinkwasser

wave 21^{ooo} Wasserversorgung im 21. Jahrhundert Monitoringsystem (4)			
Einführung Rückblick Aktuelles Konzept Ausblick	Kritische Kontrollpunkte	Analysenverfahren	Art
	Trübung/Partikel	Trübungsmessung/Partikel-messung ab 1µm Nanopartikel (Ralf Kägi)	online
	NOM (DOC)	UV 254 nm, Limmatabfluss (Sebastien Meylan)	online
	AOC	Keines (Frederik Hammes)	-
	Path. Bakterien, Viren	Keine Direktmessung	-
	Protozoen	Trübungs-/Partikelmessung	online
	(Indikatorkeime)	E.coli, Enterokokken, AMK	Labor
	(Limmatabfluss)	Pegelmessung (Thomas Egli)	online
	Spurenstoffe (auch neue)	GC, GC-/LC-MS u.a. (Heinz Singer)	Labor
	Toxische Stoffe nach	-Ölmonitor	online
	Chemieunfällen/Sabotage	-Daphnien	online
		-Schnelltest's (Andrea Schildknecht)	vor Ort
	Geruch/Geschmack	Keines (Andreas Peter)	-

wave 21^{ooo} Wasserversorgung im 21. Jahrhundert Massnahmen (5)	
Einführung Rückblick Aktuelles Konzept Ausblick	Langfristige Massnahmen (permanente Belastungen): • Alle Aktivitäten des Gewässerschutzes mit dem Ziel, naturfremde Belastungen zu vermeiden! (Nährstoffe, anthropogene Spurenstoffe) • Vermeiden von Chemieunfällen (Störfallverordnung)
	Kurzfristige Massnahmen (Hochwasser, Chemieunfälle, Sabotage, u.a.): • Einleiten von Sofortmassnahmen durch die Steuerzentrale. • Abstellen des betroffenen Brunnens, der Uferfiltration oder des ganzen Werkes. • Wiederinbetriebnahme, nach Freigabe aufgrund von chemischen und mikrobiologischen Untersuchungen durch die Qualitätsüberwachung.

Limmathochwasser vom Mai 1999 (4/5)



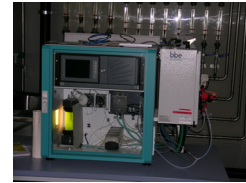
Wie hat sich das Analysenkonzept der WVZ durch HACCP verändert?

- Die Routinekontrollen in den Werken und im Verteilnetz wurden reduziert.
- Die analytische Überwachung von kritischen Punkten wurde intensiviert.
- Einsatz von neuen online Messverfahren (Frühwarnsysteme)
- Vermehrt analytische Projekte um:
 - Gefahren zu erkennen und zu beurteilen.
 - Aufbereitungsprozesse zu verstehen und zu beherrschen
 - Kritische Punkte und Toleranzen zu bestimmen
- Unkritische Quellwässer werden auch weiterhin nicht einzeln analysiert. (z.B. Quellen Sihl- und Lorzetal)

Ausblick: Überwachungskonzept in 20 J.

Wie bisher:

- Klassische physikalische/chemische/ biologische Parameter
- Ölmonitor
- Daphnien



Neu:

- Viren Analytik,
- Schnelle Keimzahlbestimmung (AMK)
- Nanopartikel als Hilfsmittel zur Prozessüberwachung
- NOM Charakterisierung
- AOC online
- Emerging contaminants
- Onlinemessung Gefahrstoffe mit neuen Technologien (Microtox, Biosensoren u.a.)
- Einfache Analytik für Geruchs- und Geschmacksstoffe

Herzliche Dank für die
Aufmerksamkeit

