



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



6500+

Screening von organischen Spurenstoffen im Zürcher Grundwasser

Dezember 2021

Ausgangslage und Ziel

Pflanzenschutzmittel in den Gewässern und im Grundwasser waren in den letzten Jahren stark im Fokus. Wie das Beispiel der Chlorothalonil-Abbauprodukte im Grundwasser zeigt, gibt es immer wieder neue Stoffe, die detektiert werden können. Es stellt sich dabei folgende Frage: Ist zu erwarten, dass noch weitere solche Stoffe im Grundwasser gefunden werden? Um dieser Fragestellung nachzugehen, führte das Gewässerschutzlabor des AWEL eine Situationsanalyse für das Grundwasser im Kanton Zürich durch.

Methode

Insgesamt wurden 27 Grundwasserproben aus dem Kanton Zürich auf mehr als 500 organische Spurenstoffe mit einer quantitativen LC-MS Screening-Methode, welche in Zusammenarbeit mit der Eawag entwickelt wurde, untersucht. Das Stoffspektrum beinhaltete hauptsächlich Pflanzenschutzmittel, Arzneimittel und Abbauprodukte der beiden Kategorien. Bei der Auswahl der 26 Grundwasserfassungen und einer Quelfassung wurden Standorte mit bekannter hoher Belastung ausgewählt und ausserdem berücksichtigt, dass

verschiedene Hauptnutzungsarten in den Einzugsgebieten vertreten sind (Landwirtschaft, Siedlung, Flüsse, Wald). Die Probenahme erfolgte im November 2020. Die Proben wurden in ausgeglühten Glasflaschen bei 4 °C gelagert und innerhalb von 4 Wochen untersucht.

Nach der Zugabe von isotopenmarkierten internen Standards wurden die Grundwasserproben (20 ml) durch Einengen angereichert (Büchi Syncore Analyst, Restvolumen 1.2 ml) und anschliessend zentrifugiert. Der Überstand wurde auf eine LC Säule injiziert (Water, Atlantis T3) und mit hochauflösender Massenspektrometrie analysiert (LC-HRMS/MS, Orbitrap Technologie). Die Bestimmungsgrenze lag bei 92% der Analyten $\leq 0.01 \mu\text{g/l}$.

Resultate

Gefundene Stoffe

Von den 540 untersuchten Stoffen wurden 124 Stoffe in mindestens einer Probe detektiert (Abbildung 1). Die meisten der gefundenen Substanzen sind Arzneimittel, Pestizid-Metabolite oder Pflanzenschutzmittel/Biozide. Es wurden auch einige Arzneimittel-Metabolite und Stoffe der Kategorie «Andere» identifiziert, dazu gehören Lebensmittelzusatzstoffe (z. B. Acesul-

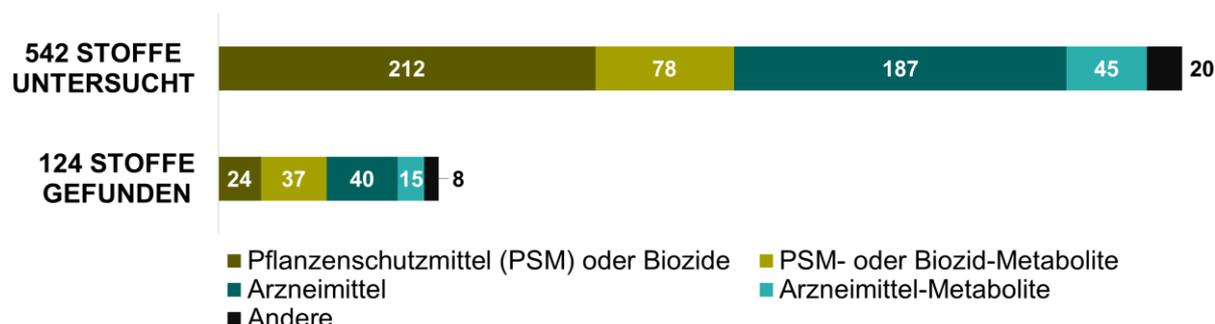


Abbildung 1: Untersuchte und gefundene Stoffe. Zu der Kategorie «Andere» zählen Lebensmittelzusatzstoffe, Industriechemikalien, Korrosionsschutzmittel und Naturstoffe.

fam), Korrosionsschutzmittel (z. B. Benzotriazol) und Industriechemikalien (z. B. Melamin).

Häufigkeit und Konzentration

Bei Betrachtung der Detektionshäufigkeit der Wirkstoffe dominieren die Pestizid-Metabolite. Die Tabelle mit allen gefundenen Substanzen ist im Anhang. 18 Pestizid-Metabolite und 3 Pflanzenschutzmittel wurden in mehr als 10 Grundwasserproben gefunden. In fast allen Proben (in 25-26 von 27 Proben) wurden das Herbizid Atrazin und dessen Metabolit Atrazin-Desethyl sowie zwei Metabolite des Herbizids Terbutylazin (Metabolite LM5 und LM6) detektiert. Atrazin, welches seit 2012 nicht mehr für die Verwendung zugelassen ist, wurde jedoch nie über 0.1 µg/l gefunden.

Die künstlichen Süßstoffe Acesulfam und Sucralose wurden in 21 Fassungen respektive 13 Fassungen detektiert. Arznei-

mittel und deren Metabolite wurden weniger häufig gefunden: Die Antiepileptika Carbamazepin und Lamotrigin, das Antibiotikum Sulfamethoxazol, das Antidepressiva-Abbauprodukt O-Desvenlafaxin und das Röntgenkontrastmittel Diatrizoat (Amidotrizesäure) wurden in 5-10 Fassungen identifiziert. Alle anderen Arzneimittel und Metabolite waren nur an 1-3 Standorten vorhanden.

14 Stoffe überschritten mindestens in einer Probe die Konzentration 0.1 µg/l, dabei handelt es sich vor allem um Pestizid-Metabolite (Tabelle 1). Bei 57 Substanzen, mehrheitlich Arzneimitteln und deren Metaboliten, waren die Konzentrationen geringer als 0.01 µg/l. 53 Stoffe wiesen Konzentrationen zwischen 0.01-0.1 µg/l auf, dazu gehören sowohl Stoffe aus landwirtschaftlichen Quellen als auch aus Siedlungen. Der Chlorothalonil-Metabolit R471811 und das Abbauprodukt Desphenyl-Chloridazon wurden in Konzentrationen > 1 µg/l gefunden.

Tabelle 1: Substanzen, welche in Konzentrationen > 0.1 µg/l gefunden wurden.

Substanzname	Substanzgruppe	ANZAHL BEFUNDE	ANZAHL BEFUNDE über 0.01 µg/L	ANZAHL BEFUNDE über 0.1 µg/L	ANZAHL BEFUNDE über 1 µg/L
Atrazin-Desethyl	Pestizid-Metabolit	26	19	2	0
Desphenyl-Chloridazon	Pestizid-Metabolit	25	22	14	2
Chlorothalonil Metabolite R417888	Pestizid-Metabolit	23	20	9	0
Metolachlor ESA	Pestizid-Metabolit	23	17	6	0
Chlorothalonil Metabolite R471811	Pestizid-Metabolit	22	22	18	7
Methyl-desphenyl-Chloridazon	Pestizid-Metabolit	22	18	5	0
Nicosulfuron UCSN	Pestizid-Metabolit	22	18	1	0
Dimethachlor Metabolite CGA 369873	Pestizid-Metabolit	20	13	1	0
Sucralose	andere	13	9	1	0
Chlorothalonil Metabolite SYN507900	Pestizid-Metabolit	13	6	2	0
Lamotrigin	Arzneimittel	9	4	1	0
Metolachlor	Pflanzenschutzmittel	5	1	1	0
Metolachlor Metabolite NOA 413173 (CGA 24705)	Pestizid-Metabolit	3	3	3	0
Propiconazol	Pflanzenschutzmittel	1	1	1	0

Die einzelnen Grundwasserfassungen enthielten 12 bis 72 verschiedene organische Spurenstoffe, wobei der Median bei 24 Stoffen liegt (Tabelle 2). Keine der 27 beprobten Fassungen ist frei von Pestizid-Metaboliten, die Fassungen enthalten zwischen 3-23 verschiedenen Pestizid-Metabolite, der Median beträgt 16 Pestizid-Metabolite.

Bei den Arzneimitteln und deren Abbauprodukten sieht das Bild anders aus: immerhin knapp die Hälfte der Standorte enthält keine solche Wirkstoffe. Pflanzenschutzmittel (PSM) wurden in fast allen Proben gefunden, aber im Median nur 4 verschiedene PSM pro Probe und nur in zwei Fällen über 0.1 µg/l.

Tabelle 2: Gefundene Wirkstoffe an den 27 Messstellen, aufgeteilt nach Konzentrationsbereichen und Wirkstoffgruppen.

Messstelle Nr.	ANZAHL BEFUNDE				PSM und Biozide	Pestizid- Abbauprodukte	Arzneimittel	Arzneimittel- Abbauprodukte	andere
		über 0.01 µg/L	über 0.1 µg/L	über 1 µg/L					
1	29	9	0	0	5	15	4	2	3
2	25	18	4	0	3	20	1	0	1
3	72	27	3	0	12	11	29	12	8
4	33	18	1	0	5	19	4	1	4
5	43	15	0	0	8	16	10	5	4
6	18	4	0	0	3	9	3	0	3
7	22	13	3	0	3	16	0	0	3
8	17	5	0	0	2	6	4	1	4
9	18	15	8	2	2	16	0	0	0
10	21	12	2	0	4	16	0	0	1
11	19	14	4	0	2	16	0	0	1
12	42	21	3	0	7	21	9	2	3
13	25	19	6	1	4	20	0	0	1
14	26	15	3	0	4	19	0	0	3
15	17	12	3	0	2	14	1	0	0
16	26	19	4	1	4	21	0	0	1
17	20	9	3	1	4	14	0	0	2
18	20	13	4	2	3	16	0	1	0
19	21	9	4	0	3	17	0	0	1
20	27	6	1	1	0	11	11	5	0
21	12	6	3	1	1	11	0	0	0
22	24	9	1	0	3	12	3	2	4
23	13	3	0	0	2	3	3	1	4
24	28	13	0	0	5	19	0	0	4
25	24	10	3	0	6	18	0	0	0
26	20	8	0	0	4	14	0	0	2
27	36	25	2	0	7	23	3	0	3



Fazit

Das Screening von über 500 Wirkstoffen in belasteten Grundwasserfassungen im Kanton Zürich zeigt, dass keine neuen, problematischen Stoffe, welche mit dieser aktuellen quantitativen Screening-Methode erfasst werden können, im Zürcher Grundwasser enthalten sind. Alle bekannten Stoffe, welche hohe Konzentrationen aufweisen und/oder die gesetzlichen Anforderungen teilweise nicht erfüllen, sind im Standardprogramm des AWEL Gewässerschutzlabors seit Frühling 2021 enthalten.

Die Stoffe, welche die höchsten Konzentrationen aufweisen, sind die bekannten Abbauprodukte des Fungizids Chlorothalonil und der Herbizide Chloridazon, Metolachlor, Dimethachlor, Atrazin und Nicosulfuron. Von den Abwassertracern wurden die Süsstoffe Acesulfam und Sucralose am häufigsten gefunden.

Danksagung

Die Autoren danken Heinz Singer, Juliane Hollender, Karin Kiefer, Michael Patrick und Philipp Longrée (Eawag) für den Austausch über die analytische Methode und die zur Verfügung gestellten analytischen Referenzsubstanzen. Wir danken Annette Jenny (AWEL) für die Inputs zur Auswahl der Standorte und Oliver Jäggi und Andreas Wyss (AWEL) für die Zusammenarbeit.

Anhang

Uchem ID	Substanzname	Substanzgruppe	ANZAHL BEFUNDE	ANZAHL BEFUNDE über 0.01 µg/L	ANZAHL BEFUNDE über 0.1 µg/L	ANZAHL BEFUNDE über 1 µg/L
309	Atrazin-Desethyl	Pestizid-Metabolit	26	19	2	0
4187	Terbuthylazin Metabolite LM5 (MT23, CGA 324007)	Pestizid-Metabolit	26	16	0	0
288	Atrazin	Pflanzenschutzmittel	26	14	0	0
698	Desphenyl-Chloridazon	Pestizid-Metabolit	25	22	14	2
4175	Terbuthylazin Metabolite LM6 (SYN545666)	Pestizid-Metabolit	25	14	0	0
4114	Chlorothalonil Metabolite R417888	Pestizid-Metabolit	23	20	9	0
502	Metolachlor ESA	Pestizid-Metabolit	23	17	6	0
4171	Chlorothalonil Metabolite R471811	Pestizid-Metabolit	22	22	18	7
699	Methyl-desphenyl-Chloridazon	Pestizid-Metabolit	22	18	5	0
4212	Nicosulfuron UCSN	Pestizid-Metabolit	22	18	1	0
4211	Nicosulfuron AUSN	Pestizid-Metabolit	22	14	0	0
2756	Acesulfam	andere	21	11	0	0
4174	Dimethachlor Metabolite CGA 369873	Pestizid-Metabolit	20	13	1	0
262	Simazin	Pflanzenschutzmittel	19	2	0	0
85	2,6-Dichlorbenzamid	Pestizid-Metabolit	18	12	0	0
671	Terbuthylazin-desethyl	Pestizid-Metabolit	16	1	0	0
4180	Metolachlor Metabolite CGA 368208	Pestizid-Metabolit	15	8	0	0
287	Atrazin-Desisopropyl	Pestizid-Metabolit	14	4	0	0
284	Terbuthylazin	Pflanzenschutzmittel	14	1	0	0
703	Sucralose	andere	13	9	1	0
341	N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	Pestizid-Metabolit	13	7	0	0
4172	Chlorothalonil Metabolite SYN507900	Pestizid-Metabolit	13	6	2	0
142	Propazine-2-hydroxy (=Prometon-Hydroxy)	Pestizid-Metabolit	13	1	0	0
194	Carbamazepin	Arzneimittel	10	3	0	0
167	4- und 5-Methylbenzotriazol	andere	10	2	0	0
2676	Lamotrigin	Arzneimittel	9	4	1	0
298	Sulfamethoxazol	Arzneimittel	9	3	0	0
277	Atrazin-desethyl-2-hydroxy	Pestizid-Metabolit	9	1	0	0
88	Chloridazon	Pflanzenschutzmittel	7	0	0	0
347	Terbuthylazin-2-hydroxy	Pestizid-Metabolit	7	0	0	0
253	Bentazon	Pflanzenschutzmittel	6	3	0	0
2734	Azoxystrobinsaeure	Pestizid-Metabolit	6	1	0	0
1053	O-Desvenlafaxin	Arzneimittel-Metabolit	6	1	0	0
916	Carbamazepin-10-11-epoxid	Arzneimittel-Metabolit	6	0	0	0
166	Benztiazol	andere	5	5	0	0
239	Diatrizaot (=Amidotrizoesaure)	Arzneimittel	5	5	0	0
268	Metolachlor	Pflanzenschutzmittel	5	1	1	0
303	Coffein	andere	5	1	0	0
4	Metamitron-Desamino	Pestizid-Metabolit	5	0	0	0
705	Metazachlor ESA	Pestizid-Metabolit	4	4	0	0
279	Atrazin-2-hydroxy	Pestizid-Metabolit	4	2	0	0
132	Prometon	Pflanzenschutzmittel	4	1	0	0
4179	Metolachlor Metabolite NOA 413173 (CGA 24705)	Pestizid-Metabolit	3	3	3	0
2804	Candesartan	Arzneimittel	3	3	0	0
2535	Dimethachlor ESA	Pestizid-Metabolit	3	3	0	0
3151	Melamin	andere	3	3	0	0
3565	N-Desmethyltramadol	Arzneimittel-Metabolit	3	1	0	0
129	Nicosulfuron	Pflanzenschutzmittel	3	1	0	0
292	Diuron	Biozid	3	0	0	0
135	Metalaxyl	Pflanzenschutzmittel	3	0	0	0
3310	Tramadol N-Oxid	Arzneimittel-Metabolit	3	0	0	0
2610	Hydrochlorothiazid	Arzneimittel	2	2	0	0
265	Metolachlor OXA	Pestizid-Metabolit	2	2	0	0
103	Summe von Acetochlor ESA und Alachlor ESA	Pestizid-Metabolit	2	2	0	0
3132	Zonisamide	Arzneimittel	2	2	0	0
1038	4-Formylaminoantipyrin (4-FAA)	Arzneimittel-Metabolit	2	1	0	0
328	Fluconazol	Arzneimittel	2	1	0	0
93	Metribuzin-Diketo (DK)	Pestizid-Metabolit	2	1	0	0
1034	N-Desvenlafaxin	Arzneimittel-Metabolit	2	1	0	0
195	Primidon	Arzneimittel	2	1	0	0
234	Sulfapyridin	Arzneimittel	2	1	0	0
346	Terbumeton	Pflanzenschutzmittel	2	1	0	0
2567	Tramadol	Arzneimittel	2	1	0	0
645	Venlafaxin	Arzneimittel	2	1	0	0
2852	Amisulprid	Arzneimittel	2	0	0	0

Uchem ID	Substanzname	Substanzgruppe	ANZAHL BEFUNDE	ANZAHL BEFUNDE über 0.01 µg/L	ANZAHL BEFUNDE über 0.1 µg/L	ANZAHL BEFUNDE über 1 µg/L
278	Carbendazim	Biozid	2	0	0	0
3015	Celiprolol	Arzneimittel	2	0	0	0
3282	Cotinine	andere	2	0	0	0
254	Dimethenamid	Pflanzenschutzmittel	2	0	0	0
3018	Doxylamin	Arzneimittel	2	0	0	0
3023	Midazolam	Arzneimittel	2	0	0	0
2657	N-O-Didesvenlafaxin	Arzneimittel-Metabolit	2	0	0	0
181	Sulfamethazin	Arzneimittel	2	0	0	0
2805	Telmisartan	Arzneimittel	2	0	0	0
2941	Thiamethoxam	Pflanzenschutzmittel	2	0	0	0
3329	Tilidine	Arzneimittel	2	0	0	0
212	Propiconazol	Pflanzenschutzmittel	1	1	1	0
2704	3,5,6-Trichloro-2-pyridinol	Pestizid-Metabolit	1	1	0	0
2701	Carbamazepin-10,11-dihydro-10,11-dihydroxy	Arzneimittel-Metabolit	1	1	0	0
2893	Chlorothalonil-4-hydroxy-Carbonsaeureamid (TP611968)	Pestizid-Metabolit	1	1	0	0
660	Galaxolidon	andere	1	1	0	0
3233	Metalaxylsaeure (CGA62826)	Pestizid-Metabolit	1	1	0	0
706	Metazachlor OXA	Pestizid-Metabolit	1	1	0	0
299	N4-Acetylsulfamethoxazol	Arzneimittel-Metabolit	1	1	0	0
306	Summe von Prometryn + Terbutryn	Biozid	1	1	0	0
672	Terbutylazin-desethyl-2-hydroxy	Pestizid-Metabolit	1	1	0	0
236	4-Acetamidoantipyrin	Arzneimittel-Metabolit	1	0	0	0
845	4-Aminopyrin (4-Aminoantipyrin 4-AA)	Arzneimittel-Metabolit	1	0	0	0
156	Asulam	Pflanzenschutzmittel	1	0	0	0
697	Atenololsaeure (Metoprololsaeure)	Arzneimittel-Metabolit	1	0	0	0
3358	Atrazine-desisopropyl-2-hydroxy	Pestizid-Metabolit	1	0	0	0
89	Azoxystrobin	Pflanzenschutzmittel	1	0	0	0
3305	Bupivacaine	Arzneimittel	1	0	0	0
2772	Cetirizin	Arzneimittel	1	0	0	0
2901	Citalopram	Arzneimittel	1	0	0	0
201	Diclofenac	Arzneimittel	1	0	0	0
3284	Dienogest	Arzneimittel	1	0	0	0
3333	Dihydrocodein	Arzneimittel	1	0	0	0
3056	Fenamidon	Pflanzenschutzmittel	1	0	0	0
3019	Fexofenadin	Arzneimittel	1	0	0	0
3020	Flecainid	Arzneimittel	1	0	0	0
162	Fludioxonil	Pflanzenschutzmittel	1	0	0	0
3484	Fluopyram	Pflanzenschutzmittel	1	0	0	0
2774	Irbesartan	Arzneimittel	1	0	0	0
2572	Lidocain	Arzneimittel	1	0	0	0
67	Metolachlor-Morpholinon	Pestizid-Metabolit	1	0	0	0
172	Metoprolol	Arzneimittel	1	0	0	0
90	Metribuzin	Pflanzenschutzmittel	1	0	0	0
3420	N-Desmethylpheniramin	Arzneimittel-Metabolit	1	0	0	0
3100	Oxadixyl	Pflanzenschutzmittel	1	0	0	0
2743	Oxazepam	Arzneimittel	1	0	0	0
3128	Oxprenolol	Arzneimittel	1	0	0	0
338	Phenazon	Arzneimittel	1	0	0	0
3005	Pheniramine	Arzneimittel	1	0	0	0
3254	Pheniramin-N-Oxid	Arzneimittel-Metabolit	1	0	0	0
2945	Propamocarb	Pflanzenschutzmittel	1	0	0	0
3006	Pyrilamine	Arzneimittel	1	0	0	0
3353	Risperidon	Arzneimittel	1	0	0	0
170	Sotalol	Arzneimittel	1	0	0	0
3145	Torasemid	Arzneimittel	1	0	0	0
3804	Trifloxystrobin acid	Pestizid-Metabolit	1	0	0	0
3030	Trospium	Arzneimittel	1	0	0	0
2637	Verapamil Metabolit D617	Arzneimittel-Metabolit	1	0	0	0
3146	Vildagliptin	Arzneimittel	1	0	0	0

Herausgeber

Kanton Zürich, Baudirektion
Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft
Abteilung Gewässerschutz
Hardturmstrasse 105, 8005 Zürich
www.gewaesserschutz.zh.ch
gewaesserschutz@bd.zh.ch

Autoren

Rebekka Teichler
Dr. Christian Götz

