

WELCHE STOFFE BELASTEN DIE FLIESSGEWÄSSER?

TARGET-ANALYSE VON 570 ORGANISCHEN SPURENSTOFFEN IM FURTBACH

Von April bis September 2019 wurde der Furtbach durchgehend auf rund 570 organische Spurenstoffe untersucht. Ein Vergleich mit der Stoffpalette aus dem nationalen Messprogramm NAWA zeigt erfreulicherweise, dass ein Grossteil des erfassten Risikos in diesem stark belasteten Gewässer durch das NAWA-Programm abgedeckt ist. Allerdings wurden auch gut 100 Stoffe gefunden, für die aufgrund der ungenügenden Datenlage aktuell keine Risikoanalyse möglich ist.

Rebekka Teichler, AWEL Kanton Zürich

Christian Götz*, AWEL Kanton Zürich

Oliver Jäggi, AWEL Kanton Zürich

RÉSUMÉ

QUELLES SUBSTANCES POLLUENT NOS EAUX COURANTES? – ANALYSE CIBLÉE DE 570 MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LE FURTBACH

Le Furtbach est le ruisseau le plus pollué en micropolluants du canton de Zurich. À la station de mesure de Würenlos, il a été régulièrement analysé d'avril à septembre 2019 pour déceler la présence d'environ 570 micropolluants organiques. Aussi bien des échantillons moyennés sur deux semaines que sur 3, voir 4 jours ont été analysés. Le risque pour l'environnement aquatique a été évalué à l'aide de critères de qualité écotoxicologiques. Une comparaison avec la palette de substances du programme de mesure national NAWA montre heureusement qu'une grande partie du risque connu est couverte par le programme NAWA. Le risque pour les organismes aquatiques est particulièrement présent en raison du médicament diclofénac, les herbicides métazachlore et propyzamide ainsi que les insecticides lambda-cyhalothrine, cyperméthrine et chlorpyrifos. Les critères de qualité chroniques ont été dépassés pour au moins une substance durant l'ensemble de la période d'échantillonnage. Au moins 100 substances ont été également trouvées pour lesquelles une analyse des risques est actuellement impossible en raison d'un nombre insuffisant de données.

EINLEITUNG

Aus der Siedlungsentwässerung, über Kläranlagen und durch Anwendungen in der Landwirtschaft gelangen Hunderte verschiedener Stoffe in unsere Gewässer. Besonders problematisch sind dabei Stoffe, die biologisch aktiv sind und bereits in geringen Konzentrationen aquatische Lebewesen beeinträchtigen. Dazu gehören insbesondere als Arzneimittel, Biozide oder Pflanzenschutzmittel eingesetzte organische Stoffe. Um eine schweizweite Übersicht zur Belastungslage mit solchen organischen Mikroverunreinigungen zu erlangen, hat der Bund die Nationale Beobachtung Oberflächengewässerqualität (NAWA) ausgebaut (s. *Artikel S. 44*). Die Erhebungen von NAWA erfolgen in enger Zusammenarbeit zwischen Bund und Kantonen und werden durch das BAFU koordiniert. Im Kanton Zürich sind aktuell vier Messstellen ins NAWA-Messprogramm für Mikroverunreinigungen (NAWA MV) integriert: die Thur bei Andelfingen, der Aabach bei Mönchaltorf, die Glatt bei Rheinsfelden und der Furtbach bei Würenlos. Für die kantonale Umweltbeobachtung werden zusätzlich zwölf Stellen quartalsweise beprobt sowie spezifische Kampagnen durchgeführt [1].

Für die Beurteilung der Wasserqualität bezüglich organischer Spurenstoffe werden im Kanton Zürich aktuell alle im NAWA-

* Kontakt: christian.goetz@bd.zh.ch

Programm festgelegten Stoffe gemessen. Diese Stoffauswahl beruht auf verschiedenen Arbeiten und diversen Messkampagnen und Substanz-Screenings der Eawag [2-4] und beinhaltet die schweizweit wichtigsten bekannten Mikroverunreinigungen. Zusätzlich wurde die Stoffpalette für das Messprogramm am AWEL mit Einzelstoffen, die aus kantonalen Messkampagnen und der Literatur bekannt sind, ergänzt. Somit umfasst das Messprogramm gut 140 organische Spurenstoffe. Im Jahr 2018 wurde diese Stoffpalette erstmals in allen mittleren und grösseren Einzugsgebieten im Kanton Zürich systematisch erhoben. Zusätzlich wurden ausgewählte kleine Fließgewässer beprobt. Dabei wurden, analog dem Probenahmekonzept von NAWA MV, Zweiwochenmischproben untersucht und mit chronischen Qualitätskriterien verglichen. Das chronische Qualitätskriterium von mindestens einem der 140 Stoffe war in zwei Drittel der untersuchten Gewässer überschritten. An einigen der untersuchten Stellen waren die gemessenen Konzentrationen einzelner Stoffe mehr als 20 Mal höher als die entsprechenden Qualitätskriterien [5]. Neben bekannten problematischen Stoffen wie das Arzneimittel Diclofenac oder das Herbizid Metazachlor fielen insbesondere die hochtoxischen Insektizide aus den Stoffgruppen der Pyrethroide und Organophosphate bei der Beurteilung der Wasserqualität ins Gewicht. Im Austausch mit anderen kantonalen Fachstellen und Unterstützung der Eawag wurde eine gaschromatografische Methode entwickelt, mit der diese Stoffe bis in den Picogramm-pro-Liter-Bereich quantifiziert werden können [6]. Bei den Untersuchungen spezifischer Standorte und der darauf basierenden Beurteilung der Wasserqualität stellt sich die Frage, ob das Risiko für die aquatische Umwelt, das von den Mikroverunreinigungen ausgeht, mit dem aktuellen Messprogramm abgedeckt ist.

Für die NAWA-Messstelle Furtbach bei Würenlos, die in einem stark mit Mikroverunreinigungen belasteten Flussabschnitt liegt, wurde die stoffliche Belastung vertieft untersucht. Für eine möglichst vollständige Übersicht zur stofflichen Belastung wurde die Probenahmestelle mittels einer Target-Analytik mit rund 570 Stoffen, die mit Unterstützung und in Zusammenarbeit mit der Eawag im AWEL-Gewässerschutzlabor etabliert wurde, im Zeitraum von

April bis September 2019 durchgehend untersucht. Es standen die folgenden Fragen im Fokus:

- Gibt es im Furtbach relevante Stoffe, die noch nicht auf dem Radar sind?
- Reicht das aktuelle NAWA-MV-Messprogramm, um das Umweltrisiko durch Mikroverunreinigungen im Kanton Zürich abzuschätzen?

METHODE

STANDORT UND PROBENAHME

Der Furtbach ist der am stärksten mit Mikroverunreinigungen belastete Bach im Kanton Zürich. Er entspringt aus dem oberen Katzensee und mündet nach



Fig. 1 Messstelle Furtbach bei Würenlos



Fig. 2 Furtbach und Umgebung

13 km Fließstrecke in die Limmat. Die Proben für die vorliegenden Untersuchungen wurden an der NAWA-Messstelle im Furtbach in der Gemeinde Würenlos nach 11 km Fließstrecke entnommen (Fig. 1). Im Mittel weist der Furtbach an der Messstelle einen Abfluss von $0,7 \text{ m}^3/\text{s}$ auf, bei Trockenwetter ($Q_{3,47}$) $0,2 \text{ m}^3/\text{s}$. Drei Kläranlagen leiten ihr Abwasser in den Furtbach, wobei der Anteil an gereinigtem Abwasser an der Messstelle bei Trockenwetter um die 60% beträgt. Das Furttal, bekannt als die Gemüsekammer des Kantons Zürich, weist eine hohe landwirtschaftliche Nutzung auf (Fig. 2). Von dem 38 km^2 grossen Einzugsgebiet werden 28% für Ackerbau verwendet. Der Anteil an Gemüsebau ist im schweizweiten Vergleich sehr hoch.

Die Probenahme erfolgte kontinuierlich im Zeitraum April bis September 2019 mit einem automatischen, auf $4 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Probenehmer (Maxx, SP5 S). Im Zeitraum vom 1. April bis 4. August 2019 wurden Halbwochenmischproben¹, im Zeitraum vom 5. August bis 29. September Zweiwochenmischproben genommen. Alle 20 Minuten wurden 20 ml Wasser aus dem Bach entnommen und zeitproportional zu Halbwochen- oder Zweiwochenmischproben vereint. Probenahme, Transport und Lagerung erfolgte in Glasflaschen. Die Proben wurden bis zur Messung je nach Messmethode entweder bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ oder bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

¹ Die Halbwochenmischproben waren alternierende 3-Tages- und 4-Tages-Mischproben.

UNTERSUCHTE STOFFE UND ANALYTISCHE METHODEN

Stoffauswahl

Um möglichst das gesamte Risiko der Umweltbelastung durch Mikroverunreinigungen zu erfassen, wurde eine Target-Analyse von 568 organischen Spurenstoffen durchgeführt. Die Stoffauswahl enthält alle 65 Stoffe des NAWA-Programms, 77 zusätzliche Stoffe aus dem Routineprogramm des AWEL und 426 weitere Stoffe, die aus Untersuchungen der Eawag bekannt sind. Die insgesamt 568 untersuchten Stoffe lassen sich in fünf Kategorien einteilen: Arzneimittel (190), Arzneimittelabbauprodukte (47), Pflanzenschutzmittel (PSM) oder Biozide (235), Pestizid-Abbauprodukte (80) und Andere (16).

Analytische Methoden

Die Quantifizierung erfolgte mittels Referenzstandards und internen Standards. Um alle 568 Stoffe zu erfassen, wurden drei verschiedene Messmethoden eingesetzt: die LC-MS-Methode, die am AWEL seit 2018 routinemässig für die Umweltbeobachtung verwendet wird, eine erweiterte LC-MS-Methode, erarbeitet im Rahmen dieser Studie, und eine GC-MS-Methode für Pyrethroide und Organophosphate (Fig. 3).

135 Substanzen wurden im Rahmen des LC-Routineprogramms für Spurenstoffe in Oberflächengewässern untersucht. Bei dieser Methode wird der im Wasser gelöste Anteil der Stoffe erfasst. Die mit einem Glasfaserfilter filtrierten Proben wurden mittels Flüssigkeitschromatografie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie (LC-HRMS/MS, *Orbitrap Technologie*) gemessen.

426 neue Stoffe wurden in einer separaten LC-HRMS-Messung untersucht. Die dafür angewendete Mess- und Auswertungsmethode wurde in Zusammenarbeit mit der

Eawag erstellt. Die Probenlagerung und -aufbereitung unterscheidet sich geringfügig von der vorgängig beschriebenen Methode: Die Proben wurden bei -20°C gelagert, für die Messung aufgetaut und zentrifugiert. Die Messung der aufbereiteten Proben erfolgte analog zur LC-MS-Methode des Routineprogramms am AWEL. Sieben Stoffe wurden mit einer neuen Messmethode für Pyrethroide und Organophosphate analysiert. Bei dieser Methode wird sowohl der gelöste als auch der partikelgebundene Anteil der Stoffe gemessen. Die Proben wurden mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion aufkonzentriert und mittels Gaschromatografie gekoppelt mit negativ chemischer Ionisierung und mehrstufiger Massenspektrometrie (GC-NCI-MS/MS, *Triple Quadrupole*) analysiert.

Die Bestimmungsgrenzen der 568 untersuchten Substanzen lagen zwischen 0,1 und 1400 ng/l, wobei für 91% der Substanzen Bestimmungsgrenzen von ≤ 100 ng/l erreicht wurden. Für 82% der Substanzen lagen diese unter den chronischen Qualitätskriterien. Werte unter der Bestimmungsgrenze wurden nicht verwendet und als nicht detektiert behandelt.

Bei 91% der Substanzen mit Befunden lag die relative Wiederfindung zwischen 80 und 120%. Die Präzision war bei allen Substanzen mit Befunden $< 20\%$.

RISIKOABSCHÄTZUNG MIT ÖKOTOXIKOLOGISCHEN QUALITÄTSKRITERIEN

Das Umweltisiko durch die Belastung von Mikroverunreinigungen wurde mit ökotoxikologischen Qualitätskriterien und daraus berechneten Risikoquotienten abgeschätzt. Risikoquotienten (RQ) stellen das Verhältnis der gemessenen Umweltkonzentration zum Qualitätskriterium dar. Wenn dieses Verhältnis grösser als 1 ist, kann eine Beeinträchtigung der Wasserorganismen nicht mehr ausgeschlossen werden [7].

Zur Einschätzung der kurzfristigen Belastung wurden die Konzentrationen der Halbwochenmischproben mit akuten Qualitätskriterien (AQK) verglichen. Zur Einschätzung von langanhaltenden Risiken wurden die gemessenen Konzentrationen der Halbwochenmischproben zeitgewichtet zu Zweiwochenmischproben gemittelt. Die gemittelten (Zeitraum April bis August) und die gemessenen (Zeitraum August bis September) Zweiwochenmischproben wurden mit den chronischen Qualitätskriterien (CQK) verglichen. Zur Abschätzung des Gesamtrisikos wurden die Risikoquotienten für die drei Organismengruppen Pflanzen, Wirbellose und Wirbeltiere getrennt aufsummiert, analog zu den NAWA-SPEZ-Studien 2015 und 2017 [7, 8]. Die Beurteilung der Gewässerqualität erfolgte in Anlehnung an das Modul-Stufen-Konzept mit den Kategorien sehr gut ($\text{RQ} < 0,1$, blau), gut ($0,1 \leq \text{RQ} < 1$, grün), mässig ($1 \leq \text{RQ} < 2$, gelb), unbefriedigend ($2 \leq \text{RQ} < 10$, orange) und schlecht ($\text{RQ} \geq 10$, rot) [2, 3]. Um ein möglichst breites Bild des Risikos zu erhalten, wurden in dieser Studie zusätzlich zu den Qualitätskriterien, die seit April in der Gewässerschutzverordnung [9] verankert sind, weitere durch das Oekotoxizentrum verfügbare Qualitätskriterien verwendet. Diese wurden entweder vom schweizerischen Zentrum für angewandte Oekotoxikologie hergeleitet und auf der Oekotoxizentrum-Website veröffentlicht [10], von anderen Ländern gemäss dem Leitfaden der EU-Wasserrahmenrichtlinie [11] hergeleitet oder es wurden vom Oekotoxizentrum basierend auf verfügbaren Zulassungsdaten sogenannte Ad-hoc-Qualitätskriterien hergeleitet. Die Ad-hoc-Werte sind weniger belastbar und dienen nur als erste Orientierung über bestehende Risiken. Bei wiederholter Überschreitung sollte eine vollständige Herleitung der Qualitätskriterien gemacht werden. Insgesamt wurden chronische Qualitätskriterien für 217 Stoffe und akute Qualitätskriterien für 192 Stoffe verwendet. Informationen darüber, für welche Substanzgruppen Qualitätskriterien vorhanden waren, folgen unten.

RESULTATE

GEFUNDENE STOFFE

Von den 568 untersuchten Stoffen wurden 192 Stoffe in mindestens einer Probe detektiert (Fig. 4). Aus den Kategorien

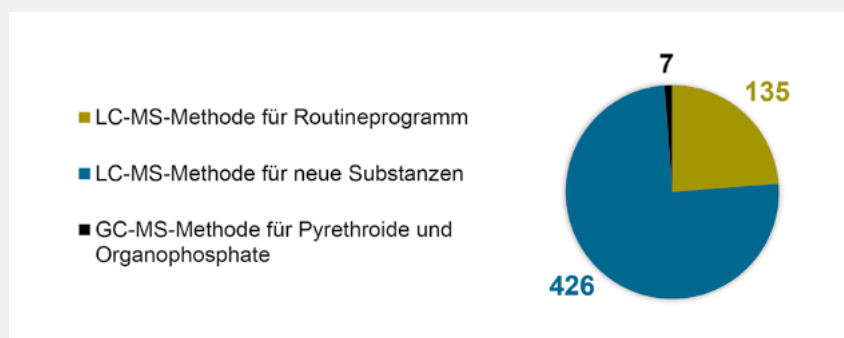


Fig. 3 Anzahl untersuchter Substanzen in den drei analytischen Methoden.

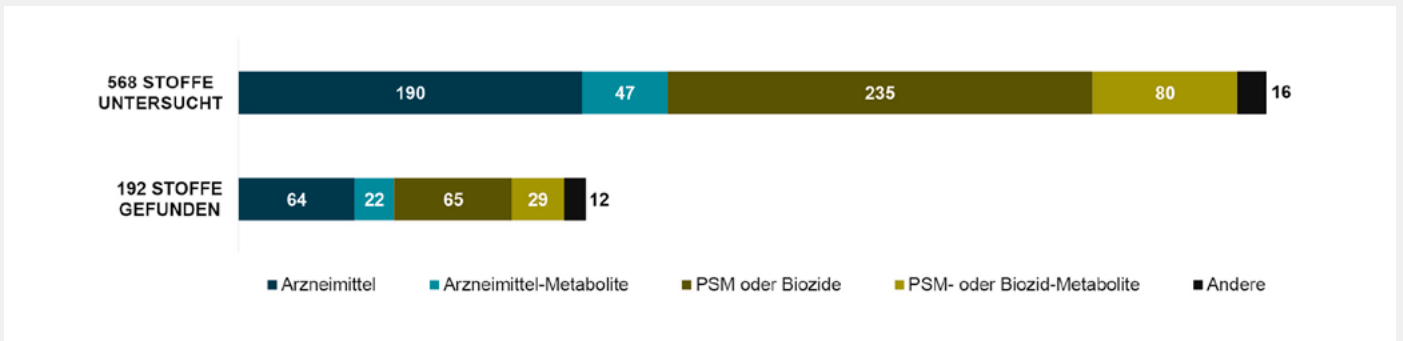


Fig. 4 Anzahl untersuchter und gefundener Stoffe, eingeteilt in fünf Kategorien. Die Kategorie «Andere» umfasst Lebensmittelzusatzstoffe, Korrosionsschutzmittel, Industriechemikalien und Körperpflegeprodukte.

«Arzneimittel» und «Pflanzenschutzmittel (PSM) oder Biozide» wurden mit 64 und 65 am meisten Stoffe gefunden. Die 65 Stoffe der Gruppe «PSM oder Biozide» unterschieden sich in der Zulassung folgendermassen: 44 der nachgewiesenen Stoffe waren im Jahr 2019 nur als Pflanzenschutzmittel zugelassen, sieben Stoffe nur als Biozid und elf Stoffe als Pflanzenschutzmittel und als Biozid. Es wurden auch zwei Stoffe gefunden, die im Jahr 2019 nicht mehr als Pflanzenschutzmittel oder Biozid zugelassen waren (Atrazin, und Ioxynil). Die gemessenen Konzentrationen dieser nicht mehr zugelassenen Stoffe deuten auf eine Auswaschung von Rückständen aus dem Boden hin.

64 Stoffe wurden während dem gesamten Probenahmezeitraum (April bis September) in jeder Probe nachgewiesen. Dabei handelt es sich vor allem um Arzneimit-

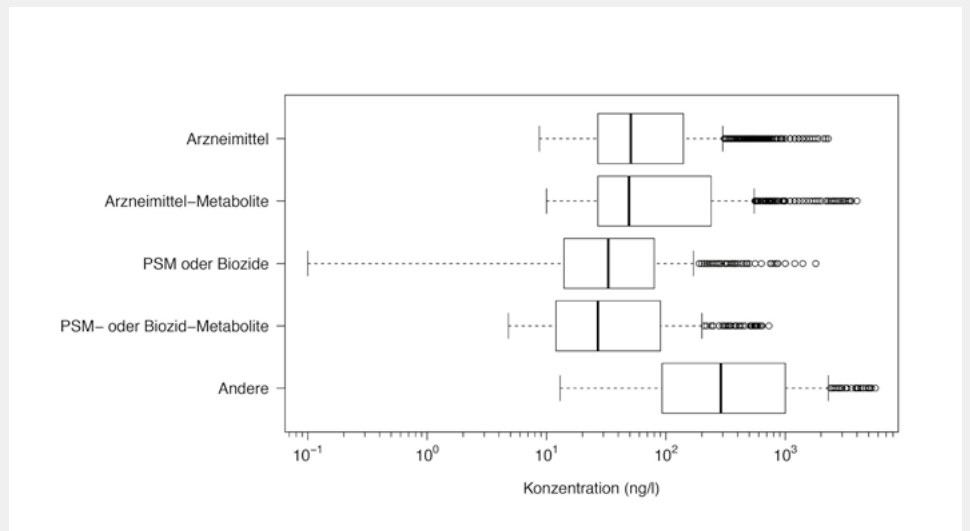


Fig. 5 Boxplots der Konzentrationen aller Detektionen in den Halbwochenmischproben an der Probenahmestelle Furtbach bei Würenlos im Zeitraum 1. April bis 4. August 2019, dargestellt auf logarithmischer Skala. Die Kategorie «Andere» umfasst Lebensmittelzusatzstoffe, Korrosionsschutzmittel, Industriechemikalien und Körperpflegeprodukte.

Name	Wirkstoffgruppe	AQK (ng/l) ³	Max. Messwert (ng/l)	Detektionshäufigkeit (%)	Median Konzentration (ng/l)
Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	160000	5700	100	1550
Sucralose ¹	Lebensmittelzusatzstoff		5300	100	3250
Guanylurea ¹	Arzneimittel-Metabolit von Metformin		4000	100	2450
Melamin	Industriechemikalie	6 000 000	3300	100	1250
Metformin	Arzneimittel	640 000	2300	100	1300
Diatrizoat	Arzneimittel		2100	100	1100
Acesulfam	Lebensmittelzusatzstoff		2000	100	710
Mecoprop	PSM-Herbizid ²	190 000	1800	78	105
Chlorpyrifos-methyl	PSM-Insektizid	7,3	1800	94	1
4- und 5-Methylbenzotriazol	Korrosionsschutzmittel	430 000	1400	100	460
Propamocarb	PSM-Fungizid	1 000 000	1400	61	82
4-Acetamidoantipyrin	Arzneimittel-Metabolit von Aminopyrin, Metamizol		1300	100	790
Valsartansäure	Arzneimittel-Metabolit von verschiedenen Sartanen		1200	100	555

¹ Die Werte von Sucralose und Guanylurea sind semiquantitativ.

² Mecoprop ist auch ein Abbauprodukt von verschiedenen Mecoprop-Estern, die als Durchwurzelungsschutzmittel in Bitumenbahnen verwendet werden.

³ Akute Qualitätskriterien (AQK) wurden vom Oekotoxzentrum hergeleitet [10], der AQK-Wert von Melamin stammt aus der Literatur [12].

Tab. 1 Übersicht über die Stoffe mit den höchsten Konzentrationen in den Halbwochenmischproben an der Probenahmestelle Furtbach bei Würenlos im Zeitraum 1. April bis 4. August 2019.

tel und Abbauprodukte von Arzneimitteln und Pestiziden. Pro Probe wurden 93–126 verschiedene Stoffe detektiert.

Die Konzentrationen der Detektionen in den Halbwochenmischproben bewegen sich im Bereich 0,1–5700 ng/l (Fig. 5). Der Median der Konzentrationen der Substanzgruppe «Andere» war mit 290 ng/l mit Abstand am höchsten, wobei insbesondere für Süsstoffe und Korrosionsschutzmittel im gesamten Untersuchungszeitraum hohe Werte gemessen wurden. Die Arzneimittel weisen ähnliche Konzentrationsbereiche auf wie die Arzneimittel-Metabolite (Median 51 ng/l resp. 49 ng/l). Die Gruppe der Pflanzenschutzmittel und Biozide (Median 33 ng/l) weist eine hohe Streuung auf. Es gab sowohl Konzentrationen im Bereich < 5 ng/l, bedingt durch die tiefen Bestimmungsgrenzen der Pyrethroide und Organophosphate, als auch einzelne Werte > 1000 ng/l. Die meisten Detektionen der PSM- oder Biozid-Metabolite (Median 27 ng/l) liegen in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie diejenigen der Kategorie «PSM oder Biozide», allerdings ist ihre Streuung geringer.

Die maximalen Konzentrationen der detektierten Stoffe in den Halbwochenmischproben (April bis August) lagen zwischen 1 und 5700 ng/l. Knapp zwei Drittel der detektierten Stoffe wurden nie über 100 ng/l nachgewiesen, ein Drittel der detektierten Stoffe hatten Höchstwerte von 100–1000 ng/l und 13 Stoffe wurden in mindestens einer Probe über 1000 ng/l nachgewiesen. Die 13 Stoffe mit Höchstwerten > 1000 ng/l wurden alle in

mindestens 60% der Proben nachgewiesen, der Median der Konzentrationen war jedoch sehr unterschiedlich (Tab. 1). Die meisten der Stoffe, die ständig in hohen Konzentrationen gefunden wurden, sind aus früheren Messungen bereits bekannte Kandidaten, die über die Kläranlage ins Gewässer gelangen (z. B. das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol, das Arzneimittel Metformin und das Süsstoffmittel Sucralose). Bei den Pflanzenschutzmitteln wurden die hohen Konzentrationsspitzen jeweils nur während kurzer Zeit beobachtet. Es handelt sich dabei ebenfalls um bereits bekannte Substanzen. Es wurden aber auch drei Substanzen in hohen Konzentrationen gefunden, die weder im NAWA-Programm noch im Messprogramm des AWEL regelmässig untersucht wurden: Guanylurea, Melamin und Valsartansäure.

RISIKOABSCHÄTZUNG: EINZELSTOFFE

Überschreitungen der akuten Qualitätskriterien

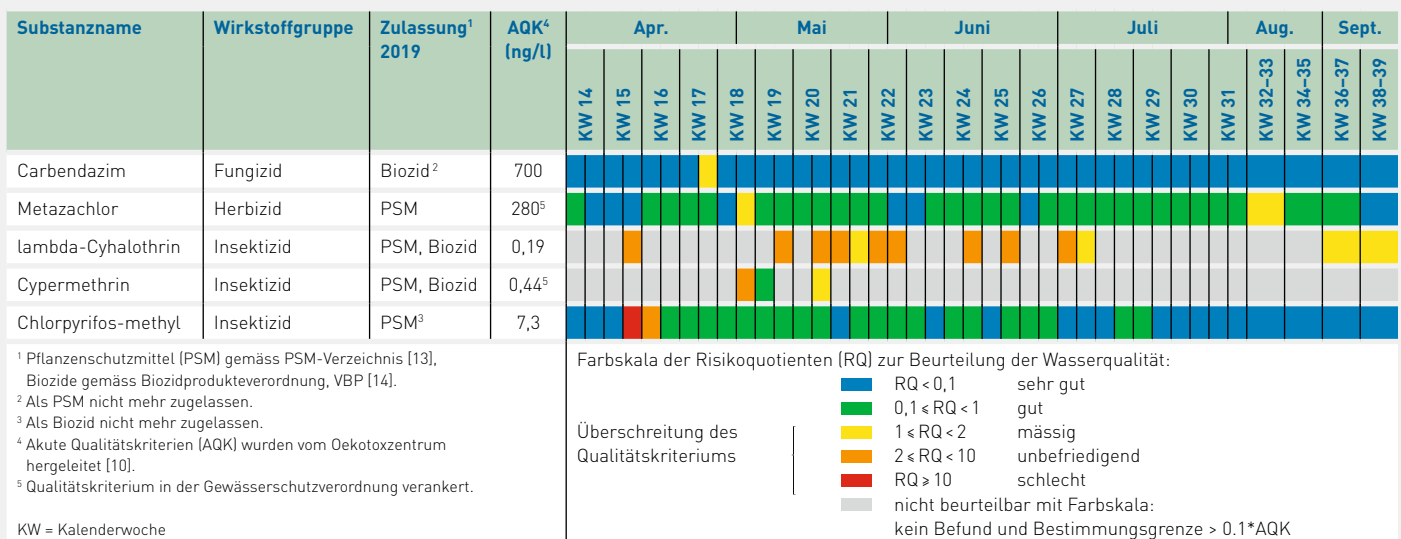
Die akuten Qualitätskriterien wurden während etwa der Hälfte des Untersuchungszeitraums von mindestens einer Substanz überschritten. Die akuten Überschreitungen stammen von fünf verschiedenen Stoffen (Tab. 2), die alle mit dem NAWA-Messprogramm abgedeckt sind. Mit Abstand am meisten Überschreitungen wurden von lambda-Cyhalothrin, einem Insektizid aus der Gruppe der Pyrethroide, verursacht. Während mindestens 38% des Probenahmezeitraums lag lambda-Cyhalothrin

über dem akuten Qualitätskriterium, oft war der Risikoquotient ≥ 2 . Obwohl die Bestimmungsgrenze von lambda-Cyhalothrin sehr tief liegt (0,3 ng/l), konnte dieser Stoff aufgrund des noch tieferen akuten ökotoxikologischen Qualitätskriteriums nicht immer beurteilt werden. In Tabelle 2 fällt auch der rot gefärbte Risikoquotient des Insektizids Chlorpyrifosmethyl auf. In der 3-Tages-Mischprobe vom 11.–14. April führte Chlorpyrifosmethyl mit einer gemessenen Konzentration von 1800 ng/l zu einer 250-fachen akuten Überschreitung.

Zwei der fünf Stoffe mit akuten Überschreitungen sind seit April 2020 in der Gewässerschutzverordnung mit ökotoxikologisch basierten Anforderungen geregelt: Metazachlor und Cypermethrin. Im Fall von Metazachlor gilt für Gewässer, die der Trinkwassernutzung dienen, die numerische Anforderung von 0,1 µg/l.

Überschreitungen der chronischen Qualitätskriterien

Die chronischen Qualitätskriterien wurden im gesamten Probenahmezeitraum von mindestens einer Substanz überschritten. Elf verschiedene Stoffe führten zu chronischen Überschreitungen (Tab. 3), mit Ausnahme von Bifenthrin und Acetamiprid sind alle diese Stoffe im NAWA-Programm enthalten. Bifenthrin, ein Insektizid aus der Gruppe der Pyrethroide, wurde mittels GC-NCI-MS/MS quantifiziert. Weil die Bestimmungsgrenze (0,1 ng/l) im Bereich des chronischen Qualitätskriteriums (0,095 ng/l) lag, war die ökotoxikologische Beurteilung



Tab. 2 Akute Risikoquotienten der Substanzen mit Überschreitungen in den Halbwochenmischproben (Kalenderwoche 14–31) und Zweiwochenmischproben (Kalenderwoche 32–39) an der Probenahmestelle Furtbach bei Würenlos im Zeitraum April bis September 2019. Zusätzlich sind die Wirkstoffgruppen, Angaben zur Zulassung und die akuten Qualitätskriterien (AQK) aufgelistet.

Substanzname	Wirkstoffgruppe	Zulassung ¹ 2019	CQK ⁴ (ng/l)	Apr.		Mai		Juni		Juli		Aug.		Sept.	
				KW 14-15	KW 16-17	KW 18-19	KW 20-21	KW 22-23	KW 24-25	KW 26-27	KW 28-29	KW 30-31	KW 32-33	KW 34-35	KW 36-37
Diclofenac	Antirheumatikum	Arzneimittel	50 ⁵												
Terbutryn	Herbizid, Schutzmittel	Biozid ²	65 ⁵												
Metazachlor	Herbizid	PSM	20 ⁵												
Propyzamid	Herbizid	PSM	63												
lambda-Cyhalothrin	Insektizid	PSM, Biozid	0,022												
Cypermethrin	Insektizid	PSM, Biozid	0,03 ⁵												
Bifenthrin	Insektizid	PSM, Biozid	0,095												
Chlorpyrifos	Insektizid	PSM ³	0,46 ⁵												
Chlorpyrifos-methyl	Insektizid	PSM ³	1,0												
Pirimicarb	Insektizid	PSM	90 ⁵												
Acetamiprid	Insektizid	PSM, Biozid	24												

¹ Pflanzenschutzmittel (PSM) gemäss PSM-Verzeichnis [13], Biozide gemäss Biozidprodukteverordnung, VBP [14].

² Als PSM nicht mehr zugelassen.

³ Als Biozid nicht mehr zugelassen.

⁴ Chronische Qualitätskriterien (CQK) wurden vom Oekotoxzentrum hergeleitet [10]. Für Acetamiprid und Bifenthrin wurden vom Oekotoxzentrum Ad-hoc-Werte basierend auf Zulassungs- oder Literaturdaten [15] hergeleitet.

⁵ Qualitätskriterium in der Gewässerschutzverordnung verankert.

KW = Kalenderwoche

Farbskala der Risikoquotienten (RQ) zur Beurteilung der Wasserqualität:

- RQ < 0,1 sehr gut
- 0,1 < RQ < 1 gut
- 1 < RQ < 2 mässig
- 2 < RQ < 10 unbefriedigend
- RQ ≥ 10 schlecht
- nicht beurteilbar mit Farbskala: kein Befund und Bestimmungsgrenze > 0.1 * CQK

Überschreitung des Qualitätskriteriums

Tab. 3 Chronische Risikoquotienten der Substanzen mit Überschreitungen in den Zweiwochenmischproben an der Probenahmestelle Furtbach bei Würenlos im Zeitraum April bis September 2019. In den Kalenderwochen 14–31 bilden zeitgewichtete Mittel der gemessenen Halbwochenmischproben-Konzentrationen die Datengrundlage, in den Kalenderwochen 32–39 die gemessenen Konzentrationen der Zweiwochenmischproben. Zusätzlich sind die Wirkstoffgruppen, Angaben zur Zulassung und die chronischen Qualitätskriterien (CQK) aufgelistet.

anhand der fünf Kategorien der Risikoquotienten nicht immer möglich. Ende September war das chronische Qualitätskriterium von Bifenthrin mehr als zehnfach überschritten. Das Insektizid Acetamiprid wurde mittels LC-HRMS/MS quantifiziert und war nicht Teil des Routineprogramms am AWEL. Das chronische Qualitätskriterium von Acetamiprid (24 ng/l) wurde vier Mal überschritten. Für beide Stoffe liegen nur Ad-hoc-Qualitätskriterien vor, die als erste Orientierung über vorliegende Risiken dienen. Sobald ein vollständiges Dossier vorliegt, sollten die Risiken noch einmal neu beurteilt werden.

Von den aus dem NAWA-Programm bekannten Stoffen fallen insbesondere das Arzneimittel Diclofenac und das Insektizid lambda-Cyhalothrin auf. Bei diesen zwei Stoffen wurden die Qualitätskriterien während ungefähr der Hälfte des Zeitraums mehr als zehnfach überschritten. Der Risikoquotient von Diclofenac war während dem ganzen Untersuchungszeitraum ≥ 2 . Die Herbizide Metazachlor und Propyzamid weisen beinahe im ganzen Zeitraum Überschreitungen auf, oft waren die Risikoquotienten dieser Stoffe ≥ 2 . Die Qualitätskriterien des Insektizids

Chlorpyrifos wurden in mindestens 60% des Zeitraums überschritten.

Sechs der zwölf Stoffe mit chronischen Überschreitungen sind in der Gewässerschutzverordnung [9] seit April mit substanzspezifischen, ökotoxikologisch begründeten Anforderungen geregelt: Diclofenac, Terbutryn, Metazachlor, Cypermethrin, Chlorpyrifos und Pirimicarb.

CHRONISCHES MISCHUNGSRISIKO

Bei der Betrachtung der chronischen Risikoquotienten der Einzelstoffe lässt sich bereits erahnen, dass die Mischung der gefundenen Stoffe im Furtbach ein hohes, langanhaltendes Risiko verursacht. Gemessen an den chronischen Mischungsrisikoquotienten, war die Wasserqualität im Furtbach im ganzen Untersuchungszeitraum für alle drei Organismengruppen unbefriedigend bis schlecht (Fig. 6a). Insbesondere die Wirbellosen waren während der gesamten Zeit hohen Risiken ausgesetzt, vor allem durch die Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizide. Aber auch andere Wirkstoffgruppen tragen zum Risiko für die Gruppe der Wirbellosen bei, in diesem Fall zum Beispiel das Arzneimittel Diclofenac. Hier kann man jedoch

noch weiter differenzieren. Während die Insektizide eher ein Risiko für die Makroinvertebraten (Kleinkrebse und Insektenlarven) darstellen, deuten die vorhandenen Toxizitätsdaten für Diclofenac eher auf ein Risiko für Muscheln hin. Das Risiko für Wirbeltiere wird ebenfalls von Diclofenac dominiert. Das chronische Mischungsrisiko wurde sowohl anhand der gesamten Stoffliste dieser Target-Analyse als auch anhand der NAWA-Liste berechnet (Tab. 4). Der Vergleich zeigt, dass das chronische Risiko durch das NAWA-Messprogramm weitgehend abgedeckt ist. Die Mischungsrisikoquotienten (MRQ) unterscheiden sich nur in einem Fall signifikant: Der MRQ in den Kalenderwochen 38–39 ist in der Berechnung mit allen Stoffen doppelt so hoch. Der Unterschied wird durch das Insektizid Bifenthrin, dessen Risikoquotient in diesem Zeitraum 32 beträgt, verursacht.

Um die Abdeckung des Risikos mit dem NAWA-Programm zu quantifizieren, wurde die Anzahl chronischer und akuter Überschreitungen bestimmt. Von insgesamt 67 chronischen Überschreitungen wurden 90% (60 Überschreitungen) mit der NAWA-Liste abgedeckt. Die 20 akuten

	April		Mai		Juni		Juli		August		September		
	KW 14-15	KW 16-17	KW 18-19	KW 20-21	KW 22-23	KW 24-25	KW 26-27	KW 28-29	KW 30-31	KW 32-33	KW 34-35	KW 36-37	KW 38-39
a) alle Stoffe													
Pflanzen (P)	4,3	7,1	15	6,2	8,3	12	12	13	10	20	8,9	5	1,9
Wirbellose (I)	530	34	74	32	30	33	27	14	15	11	14	31	61
Wirbeltiere (V)	13	14	13	7,4	8,8	8	8,7	9,8	11	8,8	10	12	15
b) NAWA-Stoffe													
Pflanzen (P)	4,3	6,9	15	6,2	8,2	12	12	13	9,5	20	8,8	5	1,8
Wirbellose (I)	530	33	73	31	30	30	23	13	14	11	13	29	30
Wirbeltiere (V)	13	14	13	7,4	8,8	7,9	8,7	9,6	11	8,8	10	12	15

Tab. 4 Chronische Mischungsrisikoquotienten (MRQ) für die Zweiwochenmischproben an der Probenahmestelle Furtbach bei Würenlos im Zeitraum April bis September 2019. a) Alle Stoffe: alle untersuchten Stoffe mit chronischen Qualitätskriterien (217). b) NAWA-Stoffe: alle Stoffe des NAWA-Messprogramms mit chronischen Qualitätskriterien (64). Die Farbskala der Mischungsrisikoquotienten (MRQ) beschreibt die Wasserqualität: sehr gut (MRQ < 0,1, blau); gut (0,1 ≤ MRQ < 1, grün); mässig (1 ≤ MRQ < 2, gelb); unbefriedigend (2 ≤ MRQ < 10, orange); schlecht (MRQ ≥ 10, rot)

Überschreitungen wurden alle durch das NAWA-Messprogramm erfasst.

UNBEKANNTES RISIKO

Insgesamt lässt sich feststellen, dass ein grosser Teil des anhand der gesamten Target-Analyse bekannten Risikos durch das NAWA-Messprogramm abgedeckt ist. Allerdings gibt es unbekannte Risiken durch organische Spurenstoffe, die mit der obenstehenden Auswertung nicht erfasst wurden, und im Folgenden diskutiert werden.

In dieser Untersuchung wurden 106 Stoffe detektiert, für welche keine Qualitätskriterien zur Verfügung standen (Fig. 7). Während bei den detektierten Pflanzenschutzmitteln und Bioziden die Abdeckung mit Qualitätskriterien sehr

gut war, wurden aus den Kategorien der Arzneimittel, Arzneimittel-Metaboliten und PSM- oder Biozid-Metaboliten viele Stoffe nachgewiesen, die in dieser Studie ökotoxikologisch nicht bewertet werden konnten. 23 der detektierten, aber nicht bewerteten Stoffe werden am AWEL routinemässig gemessen, während 83 Stoffe aus den kantonalen Untersuchungen noch nicht bekannt waren.

Bei sechs der nicht bewerteten Stoffe betrug die maximale Konzentration in den Halbwochenmischproben mehr als 1000 ng/l (Tab. 1). Die meisten der nicht bewerteten Stoffe (70) wurden nie in Konzentrationen ≥ 100 ng/l nachgewiesen und knapp ein Drittel dieser Stoffe (30) hatten Höchstwerte zwischen 100 und 1000 ng/l. Ein weiteres unbekanntes Risiko geht von

Stoffen aus, von denen zwar Qualitätskriterien bekannt sind, aber deren Bestimmungsgrenzen nicht tief genug liegen. In dieser Studie war bei 34 Stoffen die Bestimmungsgrenze höher als das chronische Qualitätskriterium. Davon betroffen sind hauptsächlich Pflanzenschutzmittel und Biozide, im starken Masse die hochtoxischen Pyrethroide. In diesem Jahr wurden die ohnehin bereits sehr tiefen Bestimmungsgrenzen der Pyrethroide durch methodische Entwicklungen weiter gesenkt, sodass diese Stoffgruppe in zukünftigen Untersuchungen noch besser bewertet werden kann.

Zum Schluss soll noch ein weiteres unbekanntes Risiko erwähnt werden. Zwar sind die 568 Stoffe bereits eine sehr umfassende Auswahl, aber natürlich gibt es

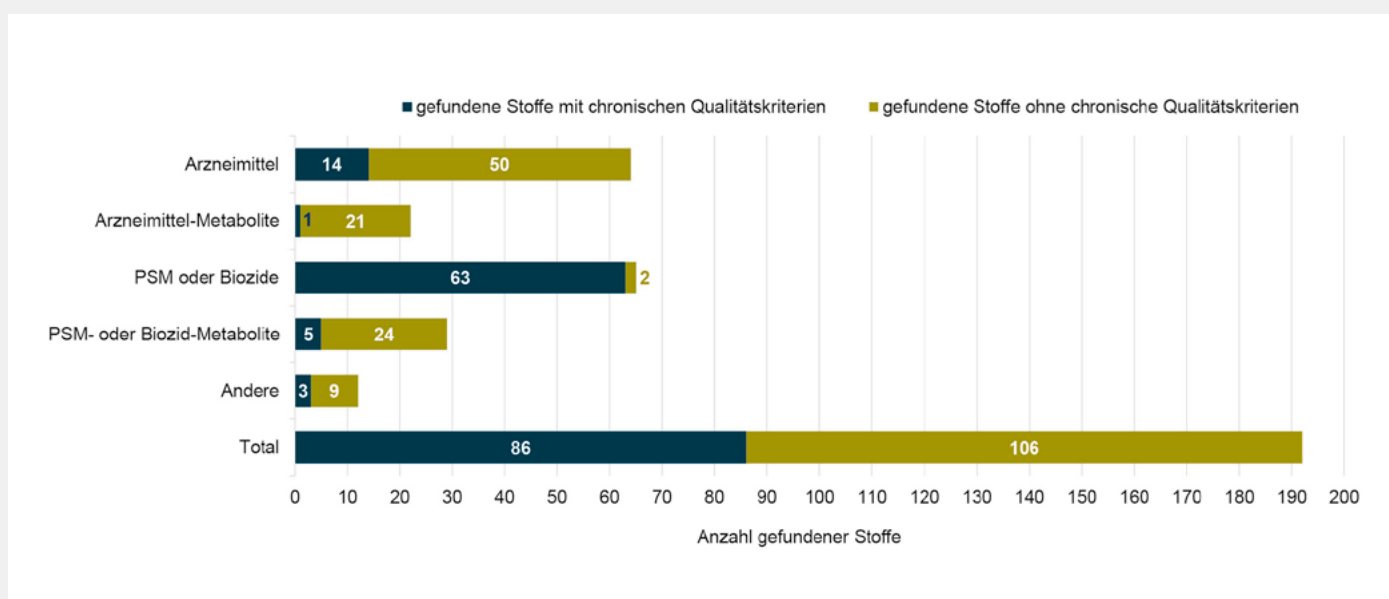


Fig. 7 Anzahl gefundener Stoffe, von denen chronische Qualitätskriterien zur Verfügung standen (blau). Anzahl gefundener Stoffe, von denen keine chronischen Qualitätskriterien zur Verfügung standen (grün).

eine Menge von Stoffen, die nicht untersucht wurden. Bei den Pflanzenschutzmitteln ist die Abdeckung sehr gut: Von den 228 gemäss PSM-Verzeichnis zugelassenen organisch-synthetischen Pflanzenschutzmitteln² wurden 161 in dieser Studie untersucht, dies entspricht einer Abdeckung von 71%. Bei den Arzneimitteln beschränkt sich die Auswahl auf die relevantesten bekannten Stoffe, die anhand verschiedener Studien der Eawag ermittelt wurden [16]. Um zu überprüfen, ob es weitere relevante Stoffe im Furtbach gibt, die mit der LC-HRMS-Methode erfasst werden können, werden die Furtbachproben zurzeit in einem Non-Target-Screening auf unbekannte Stoffe untersucht.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die umfangreiche Target-Analyse hat gezeigt, dass der Furtbach im Zeitraum von April bis September 2019 durch organische Spurenstoffe stark belastet war. Die anhand der chronischen Qualitätskriterien beurteilte Wasserqualität war im gesamten Untersuchungszeitraum ungenügend bis schlecht. Das Risiko wurde von wenigen Stoffen dominiert. Insgesamt zwölf Stoffe führten zu chronischen und/oder akuten Überschreitungen der ökotoxikologischen Qualitätskriterien. Zwei dieser Stoffe sind nicht im NAWA-Pflichtprogramm: die Insektizide Bifenthrin und Acetamiprid. Gemessen am chronischen Mischungsrisiko und an der Anzahl Überschreitungen der ökotoxikologischen Qualitätskriterien, wurde das in der Target-Analyse erfasste Umweltrisiko weitgehend durch die Stoffauswahl des NAWA-Messprogramms abgedeckt. Allerdings bleibt ein unbekanntes Risiko

² Gezählt wurden organisch-synthetische PSM mit pestizider Wirkung (ohne Pheromone, anorganische Stoffe und natürliche Gemische unklarer Zusammensetzung), analog zu der NAWA-SPEZ-Studie 2017 [4].

vorhanden: 106 Stoffe wurden detektiert, konnten aber nicht bewertet werden, da für diese Stoffe keine ökotoxikologischen Qualitätskriterien zur Verfügung standen. Für einige dieser Stoffe werden im Rahmen eines NAWA-Projektes Qualitätskriterien hergeleitet werden.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Känel, B. et al. (2018): *Wasser und Gewässer, Gesamtbericht. Baudirektion, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Kanton Zürich*
- [2] Götz, C. W. et al. (2011): *Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf*
- [3] Wittmer, I. et al. (2014): *Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf*
- [4] Spycher, S. et al. (2019): *Anhaltend hohe PSM-Belastung in Bächen. Nawa Spez 2017: Kleine Gewässer in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft verbreitet betroffen. Aqua & Gas 4: 14–25*
- [5] Känel, B. et al. (2019): *Zustand der Fließgewässer in den Einzugsgebieten von Glatt und Greifensee – Messkampagne 2018. Baudirektion, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Kanton Zürich*
- [6] Moschet, C. et al. (2019): *Task-Force «Pyrethroide». Erfolgreiche Zusammenarbeit der Kantone auf der Suche nach toxischen Insektiziden im Gewässer. Aqua & Gas 11: 68–73*
- [7] Junghans, M. et al. (2019): *Ökotoxikologische Untersuchungen: Risiko von PSM bestätigt. Nawa-Spez-Studie 2017 zeigt Beeinträchtigung von Gewässerorganismen. Aqua & Gas 4: 26–34*
- [8] Langer, M. et al. (2017): *Hohe ökotoxikologische Risiken in Bächen. Nawa Spez untersucht Bäche in Gebieten mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung. Aqua & Gas 4: 58–67*
- [9] SR 814.201: *Gewässerschutzverordnung (GSchV) vom 28. Oktober 1998 (Stand am 1. April 2020), Schweiz*
- [10] Oekotoxzentrum: *Qualitätskriterienvorschläge Oekotoxzentrum. Aufgerufen am 20.05.2020. <https://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschlaege-oekotoxzentrum/>*

DANKSAGUNG

Die Autoren möchten *Heinz Singer, Philipp Longrée, Bernadette Vogler* und *Karin Kiefer* (Eawag) für die gute Zusammenarbeit danken. Durch den Austausch von Fachwissen sowie die Bereitstellung von Referenzstandards, eines R-Skripts und relevanten Substanzinformationen haben sie diese breite Target-Analyse ermöglicht. Wir danken *Andreas Wyss* (AWEL) für die Entwicklung und Durchführung der Pyrethroid- und Organophosphat-Analytik, *Bernhard Guggenbühl, Stefan Huber, Thomas Reimann* und *Alex Öhler* (AWEL) für die Mitarbeit bei der Analytik und Probenahme. Zudem danken wir *Anne Dietzel, Tobias Doppler, Irene Wittmer* (VSA-Plattform «Wasserqualität»), *Heinz Singer* (Eawag), *Marion Junghans* (Oekotoxzentrum) und *Pius Niederhauser* (AWEL) für die hilfreichen Kommentare und die Bereitstellung von Informationen.

- [11] *European Commission (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards*
- [12] *Smit, C. E. (2008): Water quality standards for melamine. A proposal in accordance with the methodology of the Water Framework Directive. RIVM Letter report 2018-0077*
- [13] *Bundesamt für Landwirtschaft (BLW) – Pflanzenschutzmittelverzeichnis (Stand: 5.03.2019), <https://www.psm.admin.ch/de/wirkstoffe>*
- [14] *SR-813.12: Verordnung über das Inverkehrbringen von und den Umgang mit Biozidprodukten (Biozidprodukteverordnung, VBP) vom 18. Mai 2005 (Stand am 1. Juli 2019), Schweiz*
- [15] *INERIS (2011). Normes de Qualité Environnementale, Bifenthrin – N° CAS 82657-04-3, DRC-11-118981-13678A2011*
- [16] *Singer, H. P. et al. (2016): Rapid Screening for Exposure to «Non-Target» Pharmaceuticals from Wastewater Effluents by Combining HRMS-Based Suspect Screening and Exposure Modeling. Environmental Science & Technology 50: 6698–7607*

WASSER ▼ BODEN ▼ LUFT
Analytische Untersuchungen und Beratung

envilab

ANALYTIK AUS LEIDENSCHAFT

ENVILAB AG
Mühlethalstrasse 25, 4800 Zofingen
T 062 745 70 50, www.envilab.ch