



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

Mikroverunreinigungen

Messkampagne zu Belastungen aus Industrie und Gewerbe

April 2021



Impressum

Inhalt

Lubomira Kovalova (Sekt. Abwasserreinigungsanlagen, AWEL)

Oliver Jäggi, Christian Götz (Sekt. Oberflächengewässerschutz, AWEL)

Peter Dell'Ava (Sekt. Betrieblicher Umweltschutz, AWEL)

Daniel Rensch (ERZ Stadt Zürich, ehemals Sekt. Abwasserreinigungsanlagen, AWEL)

Rebekka Gulde (VSA)

Edith Durisch-Kaiser (Sekt. Abwasserreinigungsanlagen, AWEL)

Berichtverfassung

Ivo Fölmli, Simon Spycher (EBP Schweiz)

Inhalt

Zusammenfassung	5
1. Einleitung	7
1.1. Ausgangslage und Ziele	7
1.2. Rechtliche Grundlagen	7
1.3. Ansätze zur Identifizierung relevanter Indirekteinleiter	8
2. Untersuchungsgebiet	9
2.1. Ausgewählte Kläranlagen	9
2.2. Industriebranchen	10
3. Methode	13
3.1. Probenahme	13
3.2. Quantitative Analytik	14
3.2.1. Substanzauswahl	14
3.2.2. Analytische Methoden	15
3.2.3. Kriterien für die Beurteilung der Resultate	15
3.3. Suspect- und Non-Target-Analytik	16
3.3.1. Suspect-Screening	18
3.3.2. Non-Target-Screening – Identifikation	18
3.3.3. Non-Target-Screening – Charakterisierung	19
3.3.4. Arbeitspakete der Suspect- und Non-Target-Analytik	19
4. Resultate und Beurteilung	19
4.1. Quantitative Analytik	19
4.1.1. Aniline und Chloraniline	20
4.1.2. Arzneimittel	20
4.1.3. Biozide	21
4.1.4. Hormonaktive Substanzen	22
4.1.5. High Production Volume Chemicals (HPVC)	22
4.1.6. Ionische Flüssigkeiten	23
4.1.7. Komplexbildner	23
4.1.8. Korrosionsschutzmittel	24
4.1.9. Pestizide	24
4.1.9.1. Fungizide	24
4.1.9.2. Herbizide	25
4.1.9.3. Insektizide	25
4.1.10. Organische Summenparameter	25
4.1.11. Süsstoffe	26
4.1.12. Elemente	26
4.1.13. Standard-Abwasserparameter	27



4.2.	Suspect- und Non-Target-Analytik	27
4.2.1.	Suspect- und Non-Target-Screening – Identifikation	27
4.2.2.	Non-Target Screening – Charakterisierung	28
5.	Schlussfolgerungen	30
6.	Literaturverzeichnis	32
Anhang 1:	Daten Kläranlagen und Industrien	35
Anhang 2:	Substanzliste Quantitative Analytik	38
Anhang 3:	Resultate Quantitative Analytik	45
3.1	Auffälligkeiten pro Substanzklasse	45
3.2	Auffälligkeiten pro ARA	47
Anhang 4:	Abbildungen Quantitative Analytik	49
4.1	Aniline und Chloraniline	49
4.2	Arzneimittel	60
4.3	Biozide	79
4.4	Hormonaktive Substanzen	81
4.5	Chemikalien mit hohem Produktionsvolumen	83
4.6	Ionische Flüssigkeiten	86
4.7	Komplexbildner	91
4.8	Korrosionsschutzmittel	96
4.9	Pestizide	98
4.10	Organische Summenparameter	140
4.11	Süsstoffe	141
4.12	Elemente	143
4.13	Standard-Abwasserparameter	177
Anhang 5:	Spezifische Schlussfolgerungen und Empfehlungen zum Suspect- und Non-Target-Screening	183



Zusammenfassung

Da das aktuell vorhandene Wissen zu verunreinigenden Substanzen aus Industrie und Gewerbe begrenzt ist, war das Ziel dieser Studie deren Auftreten im Abwasser genauer zu untersuchen. Punktuell gelangen relevante Mengen von Mikroverunreinigungen aus Industrie- und Gewerbeabwasser in Gewässer, da sie auf Kläranlagen ungenügend oder gar nicht abgebaut werden. Das AWEL hat deshalb im Jahr 2018 insgesamt 22 Abwasserreinigungsanlagen (ARA) auf Mikroverunreinigungen untersucht und jene aus Industrie und Gewerbe identifiziert. Auf eine ökologische Bewertung wurde in dieser ersten Phase verzichtet.

In der Messkampagne wurde jeweils eine Wochenmischprobe pro ARA im Juni bzw. Oktober 2018 genommen und analysiert. Insgesamt wurden 250 Substanzen gemessen, wovon 170 organische Substanzen und 64 Elemente waren. Erstmals wurden gewerblich und industriell relevante Substanzen wie die «High Production Volume Chemicals» (HPVC) und ionische Flüssigkeiten gemessen.

Die Messresultate der quantitativen Untersuchungen ergeben einen ersten Überblick über die Situation mit Indirekteinleitern im Kanton Zürich. Im Vergleich der Ablaufkonzentrationen von allen 22 ausgewählten ARA weisen 37 von 250 gemessenen Substanzen bei mindestens einer Probe auffällige hohe Konzentrationen auf. Einzelne Problemstoffe, wie Dioxan oder Naphtalin-2-sulfonat, wurden in erhöhten Konzentrationen gemessen und es konnten mögliche Verursacher gefunden werden. Der betriebliche Umweltschutz des Kantons Zürich hat diesbezüglich mit einzelnen Betrieben Kontakt aufgenommen und abgeklärt, ob zweckmässige Massnahmen zur Reduktion des Eintrags getroffen werden können.

Insgesamt wurde jedoch nur eine relativ geringe Anzahl an Hinweisen für betriebliche Indirekteinleiter gefunden, was seitens Gewässerschutz im Kanton Zürich ein positives Zeichen darstellt. Nicht auszuschliessen ist allerdings die Möglichkeit, dass die beschränkte Anzahl an Hinweisen auf die kurze Beobachtungsdauer (zwei Wochenmischproben pro ARA) zurückzuführen ist. Zu berücksichtigen sind auch spezielle Situationen, wie kleine Einleiter bei grossen ARA. Deren Schmutzstoffe sind aufgrund der grossen Verdünnung teilweise kaum erkennbar und können dennoch gewässerschädigend sein.

Die Substanzauswahl für die quantitativen Untersuchungen decken nur einen Bruchteil der in der Industrie und im Gewerbe eingesetzten und potenziell gewässerschädigenden Substanzen ab. Aus diesem Grund kamen neuartige methodische Auswertungsansätze, wie das Suspect- und Non-Target-Screening, zum Einsatz. Insbesondere die Clusteranalyse ergab im Ablauf einiger ARA spezielle Abwasserzusammensetzungen, welche weiter untersucht werden sollten. Als zusätzlicher Gewinn gilt nun, dass der Messdatensatz dieser Studie auch für zukünftige neuartige Auswertemethoden genutzt werden kann, um vielen weiteren schädlichen Substanzen auf die Spur zu kommen.



Das vorliegende Projekt bietet einen guten Überblick über die indirekte Einleitung von Mikroverunreinigungen aus Gewerbe und Industrien in die Gewässer im Kanton Zürich. Daraus kann das AWEL weitere Massnahmen ableiten, wie beispielsweise gezielte weiterführende Messungen, ökotoxikologischen Tests oder ein periodisches lokales oder kantonales Monitoring.



1. Einleitung

1.1. Ausgangslage und Ziele

Das aktuell vorhandene Wissen zu verunreinigenden Substanzen aus Industrie und Gewerbe beschränkt sich hauptsächlich auf Substanzen und Parameter mit numerischen Anforderungen (GSchV Anhang 3.2) wie zum Beispiel Chemischer Sauerstoffbedarf, Stickstoff, Phosphor, pH, Schwermetalle und Kohlenwasserstoffe. Auf diese Substanzen und Parameter ist sowohl die Abwasserbehandlung als auch die behördliche Kontrolle ausgelegt. Allerdings wird der Fokus auf diese Substanzen der heutigen Situation nicht mehr gerecht, da weitere organisch-synthetische Substanzen, die auch als Mikroverunreinigungen (MV) bezeichnet werden, in Industrie- und Gewerbebetrieben hergestellt und verarbeitet werden. Da weder die klassische Abwasservorbehandlung der Betriebe noch die herkömmliche Abwasserreinigung auf die Entfernungen von Mikroverunreinigungen ausgelegt sind, können relevante Mengen von Mikroverunreinigungen aus Industrie- und Gewerbeabwasser in Gewässer gelangen. Die Aufrüstung ausgesuchter Zürcher ARA um eine Stufe zur Elimination von Mikroverunreinigungen wird diesen Eintrag substantiell verringern.

Das AWEL hat deshalb im Jahr 2018 das gereinigte Abwasser im Ablauf von insgesamt 22 ARA auf Mikroverunreinigungen aus Industrie und Gewerbe untersucht. Dazu wurde in den Proben nach ausgewählten Substanzen sowie unbekanntem Substanzen mittels moderner Analytik-Methoden (Suspect-Screening, homologen Reihen Suspect-Screening, Nontarget-Identifizierung und Nontarget-Clustering) gesucht. Das Ziel des Projekts ist die Identifikation von abwasserrelevanten Mikroverunreinigungen aus Industrie und Gewerbe, welche durch Kläranlagen nicht entfernt werden können. Basierend darauf können mögliche Einleiter von potenziell problematischen Substanzen identifiziert und es kann gemeinsam nach Lösungen gesucht werden. Der vorliegende Bericht fasst die Methodik, Resultate und Befunde aus den Messkampagnen zusammen und macht Empfehlungen für das weitere Vorgehen.

1.2. Rechtliche Grundlagen

Die Gewässerschutzverordnung (GSchV) vom 28. Oktober 1998 legt im Anhang 1 die ökologischen Ziele für Gewässer fest. Unter anderem muss die Wasserqualität von oberirdischen Gewässern so beschaffen sein, dass

- im Wasser, in den Schwebstoffen und in den Sedimenten keine künstlichen, langlebigen Stoffe enthalten sind (Anhang 1 Ziffer 1 Nr. 3b GSchV),
- andere Stoffe, die Gewässer verunreinigen können und die durch menschliche Tätigkeit ins Wasser gelangen können
 - in Pflanzen, Tieren, Mikroorganismen, Schwebstoffen oder Sedimenten nicht anreichert werden,



- keine nachteiligen Einwirkungen auf die Lebensgemeinschaften von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen und auf die Nutzung der Gewässer haben,
- keine unnatürlich hohe Produktion von Biomasse verursachen,
- die biologischen Prozesse zur Deckung der physiologischen Grundbedürfnisse von Pflanzen und Tieren, wie Stoffwechselfvorgänge, Fortpflanzung und geruchliche Orientierung von Tieren, nicht beeinträchtigen,
- im Gewässer im Bereich der natürlichen Konzentrationen liegen, wenn sie dort natürlicherweise vorkommen,
- im Gewässer nur in nahe bei Null liegenden Konzentrationen vorhanden sind, wenn sie dort natürlicherweise nicht vorkommen. (Anhang 1 Ziffer 1 Nr. 3c GSchV).

Seit 1. April 2020 legt die GSchV für vorerst 22 Mikroverunreinigungen auch ökotoxikologisch begründete numerische Anforderungen für Oberflächengewässer fest (Anhang 2 Ziffer 11 Nr. 3 GSchV). Diese 22 Substanzen sind primär Pflanzenschutzmittel (PSM) und einige Arzneimittel. Die Liste der Substanzen wird in den nächsten Jahren aber kontinuierlich ausgebaut und dürfte dann auch Industriechemikalien umfassen. Stellt in Zukunft ein Kanton eine Überschreitung dieser numerischen Anforderungen fest, ist er verpflichtet, deren Ursachen abzuklären und Massnahmen zur Verbesserung der Wasserqualität zu ergreifen. Emissionsseitige Anforderungen, also Anforderungen an das eingeleitete Abwasser, sind in Anhang 3 festgelegt, wobei Anhang 3.2 die Einleitung von Industrieabwasser in Gewässer oder in die öffentliche Kanalisation regelt. Für besonders kritische Substanzen wäre eine zusätzliche Regelung der Einleitbedingungen in Anhang 3.2 für einen stärkeren und einheitlichen Vollzug vorteilhaft.

1.3. Ansätze zur Identifizierung relevanter Indirekteinleiter

Potenziell problematische Substanzen von Indirekteinleitern können emissionsseitig identifiziert werden, indem die abwasserrelevanten Substanzen, welche die Betriebe verwenden, inventarisiert werden. Ein anderer Ansatz ist über die Messung von Substanzen im Abwasser auf verursachende Betriebe zurückzuschliessen (immissionsseitiger Ansatz).

Rund 18'000 Betriebe im Kanton Zürich fallen in den Sektor der Industrie- und Gewerbebetriebe. Zurzeit fehlt eine gute Datengrundlage über die in Betrieben eingesetzten, abwasserrelevanten Substanzen. Da gewisse Betriebe nach Kundenrezepturen produzieren, wechseln die verwendeten Produkte und die abwasserrelevanten Substanzen sind teilweise unbekannt. Entsprechend wäre eine regelmässige Nachführung der eingesetzten Substanzen und ihre Relevanz fürs Abwasser erforderlich. Aus diesen Gründen ist die emissionsseitige Identifikation von Indirekteinleitern bisher nicht mit verhältnismässigem Aufwand machbar. Das AWEL hat sich deshalb für den immissionsseitigen Ansatz entschieden.

Gemäss den Erfahrungen des Kanton St. Gallen [1] hat es sich bewährt, die Messwerte im Ablauf einer ARA mit Durchschnittswerten in den Abläufen aller ausgewählten ARA zu ver-

gleichen, um Auffälligkeiten zu identifizieren. Grössere Abweichungen vom Durchschnittswert deuten darauf hin, dass eine Substanz aus anderen Quellen stammt als dem häuslichen Abwasser. Wird der Verursacher identifiziert, kann gemeinsam nach Lösungen zur Reduktion der Emissionen gesucht werden.

2. Untersuchungsgebiet

2.1. Ausgewählte Kläranlagen

In der Messkampagne wurden insgesamt 22 ARA im Kanton Zürich beprobt (Tabelle 1). Auf 20 dieser ARA werden relevante Mengen Industrieabwässer eingeleitet. Die ARA Schönenberg und ARA Stammheim sind nicht von der Industrie und Gewerbe beeinflusst und dienen als Vergleichsgruppe für die Beurteilung der Resultate (siehe Kapitel 4). Zusätzliche Informationen, wie die Verfahrensstufen der ARA sind in Tabelle 5, Anhang 1, ersichtlich.

	Ind. ^a	Abwasserreinigungsanlage (ARA)	Vorfluter	EW (Dim.)	Zulauf CSB ^b	
					[mg/L]	[kg/d]
1	↑	AFFO Affoltern a. A.-Zwillikon	Jonen / Reuss	25'000	252	2 368
2	↑	BASS Bassersdorf-Eich MV	Altbach / Mattenbach	22'500	262	1 893
3	↑	BAUM Bauma	Töss / Rhein	10'000	360	713
4	↑	BUCH Buchs-Dällikon	Furtbach / Limmat	10'000	224	944
5	↑	DIET Dietikon-Limmattal	Limmat	110'000	253	9 587
6	↑	DUEB Dübendorf MV	Glatt / Rhein	109'000	376	6 892
7	↑	ELLI Ellikon a. d. Thur	Ellikerbach / Thur	14'000	280	1 344
8	↑	FAEL Fällanden Bachwis	Glatt	45'000	340	4 227
9	↑	FEHR Fehraltorf-Russikon	Kempt / Töss	12'000	274	1 332
10	↑	GOSS Gossau-Grüningen	Gossauerbach / Greifensee	15'000	276	1 055
11	↑	HINW Hinwil	Wildbach / Aa / Greifensee	21'000	473	3 006
12	↑	KLOT Kloten-Opfikon	Glatt	65'000	376	6 871
13	↑	MEIL Meilen	Zürichsee	52'000	396	3 820
14	↑	OTEL Otelfingen-Furtbach	Furtbach / Limmat	7'700	327	663
15	↑	REGE Regensdorf Wüeri	Furtbach / Limmat	30'000	341	2 251
16	↑	RUET Rüti	Jona / Zürichsee	16'000	262	1 456
17	↓	SCHO Schönenberg	Aabach / Zürichsee	4'100	408	212
18	↓	STAM Stammheim-Stammertal	Mühlebach / Rhein	3'500	236	221
19	↑	WAED Wädenswil-Rietlau	Zürichsee	44'000	335	2 624
20	↑	WETZ Wetzikon-Flos	Aabach / Greifensee	37'000	344	3 499
21	↑	WINT Winterthur-Hard	Töss	200'000	249	10 161
22	↑	ZUER Zürich-Werdhölzli MV	Limmat	670'000	291	54 858

Tabelle 1: Übersicht über die 22 für die Messkampagne ausgewählten Kläranlagen; a Industrieller Einfluss: ↑ hoch, ↓ nicht signifikant; b Ablauf Vorklärbecken, Anlagenbelastung im 2016 (85% Wert), für ARA HINW und ARA SCHO Rohwasserwerte

Aufgrund der Revision des Gewässerschutzgesetzes (GSchG), welche am 1. Januar 2016 in Kraft getreten ist, sollen bis im Jahr 2035 über hundert Schweizer ARA für die Elimination von Mikroverunreinigungen aufgerüstet werden. Der Vollzug erfolgt durch die Kantone.

Die kantonale Planung in Zürich [2] (Stand Juli 2020) sieht die Aufrüstung von 34 Kläranlagen vor (siehe Abbildung 1). Entsprechend werden diese 34 Kläranlagen zukünftig neben anderen Mikroverunreinigungen, auch Mikroverunreinigungen aus Gewerbe und Industrie, behandeln. Der Eintrag von Mikroverunreinigungen in Gewässer wird dadurch signifikant reduziert. Allerdings wird ein Teil der (problematischen) Substanzen weiterhin in die Gewässer eingeleitet, weil nicht alle Substanzen durch die Verfahren zur Elimination von Mikroverunreinigungen (Aktivkohle, Ozonung) genügend entfernt werden können. Zudem werden 26 ARA im Kanton Zürich nicht für die Elimination von Mikroverunreinigungen aufgerüstet.

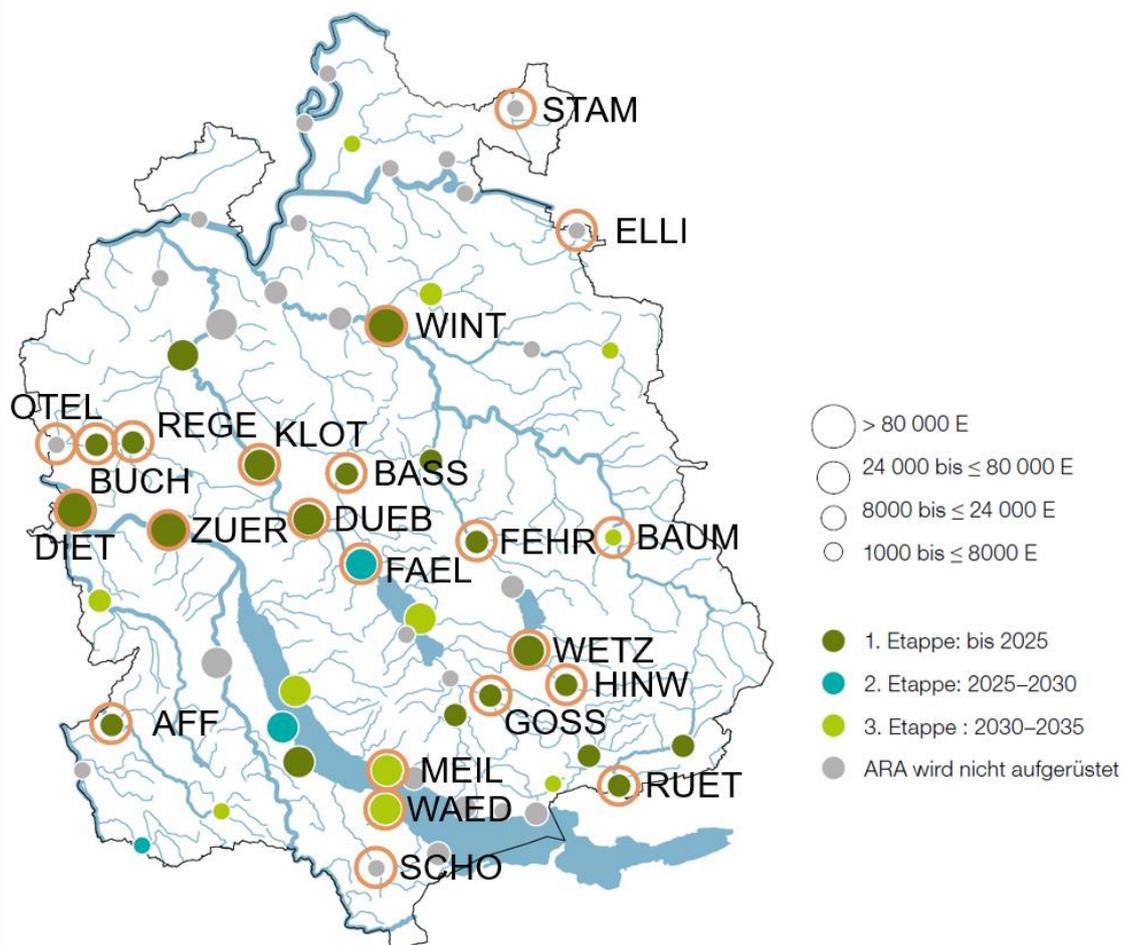


Abbildung 1: Überblick zu den ARA im Kanton Zürich mit mehr als 1'000 angeschlossenen Einwohnern (E), inklusive zeitliche Staffelung für den Ausbau zur Elimination von Mikroverunreinigungen bis zum Jahr 2035 [2]. Die in dieser Studie beprobten ARA sind benannt und orange eingekreist.

2.2. Industriebranchen

Der Kanton Zürich zählte im Jahr 2018 mehr als eine Million Beschäftigte, verteilt auf rund 120'000 Betriebe. Berücksichtigt man zusätzlich den Beschäftigungsgrad, teilen sich die

Zürcher Beschäftigten rund 810'000 Vollzeitstellen. Die Unternehmenslandschaft wird von Dienstleistungsbetrieben dominiert, die über 85 % der ansässigen Betriebe ausmachen. Im Vergleich zur Dienstleistungssektor (Sektor 3) hat der Anteil an Industrien und Gewerben (Sektor 2) im Kanton Zürich über die letzten Jahre und Jahrzehnte deutlich abgenommen. In der folgenden Abbildung des Amtes für Raumentwicklung des Kantons Zürich, ist die Entwicklung des 2. und 3. Sektors von 2011 bis 2017 dargestellt.

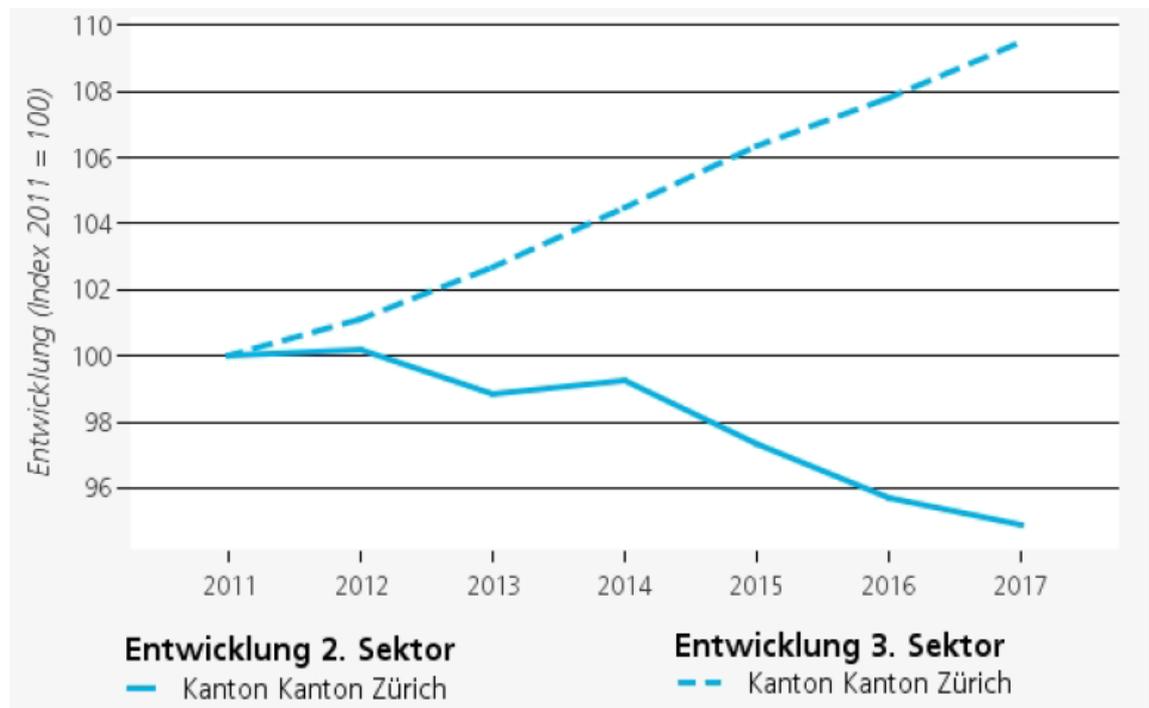


Abbildung 2: Beschäftigungsentwicklung 2011 – 2017 im Kanton Zürich. Entwicklung des 2. und 3. Sektors.

Der Kanton Zürich hat aber als Industriestandort immer noch eine wichtige Bedeutung. Es sind insgesamt rund 18'000 Industrie- und Gewerbebetriebe aus verschiedenen Branchen angesiedelt, wovon 9'000 bis 10'000 Betriebe umweltrelevant, jedoch nicht unbedingt gewässerschutzrelevant sind. In Tabelle 2 sind die verschiedenen vorhandenen Industriebranchen aufgeführt.

Tabelle 2: Übersicht über die Industriebranchen im Kanton Zürich.

Branche	Abkürzung
Auto- und Transportgewerbe	AUTO
Bauindustrie	BAU
Chemische Industrie	CHEM
Lack- u. Farbenindustrie	FARB
Elektro- u. Elektronikindustrie	EL
Entsorgung u. Reinigung	ENTS
Gas und Wärme,	GAS

Branche	Abkürzung
Gesundheitswesen	GES
Glasindustrie	GLAS
Holzindustrie	HOLZ
Kunststofferzeugung u. -verarbeitung (Industrie)	PLAST
Metall- u. metalltechnische Industrie	MET
Maschinenindustrie	MASCH
Nahrungsmittel- u. Getränkeindustrie, Landwirtschaft	NAHR
Papierindustrie, Druckindustrie	PAP
Pharma-, Kosmetik- u. Waschmittelindustrie	PHARM
Stein-, Glas- u. keramische Industrie	KER
Textil-, Bekleidungs-, Schuh- u. Lederindustrie	TEX

Die verschiedenen Branchen können den untersuchten Einzugsgebieten resp. den Kläranlagen zugeordnet werden. In Tabelle 3 ist diese Zuordnung auf die in dieser Messkampagne untersuchten ARA aufgeführt.

Tabelle 3: Übersicht über die Industriebranchen in den einzelnen Einzugsgebieten resp. ARA.

Abwasserreinigungsanlage (ARA)		Schwerpunktbranchen
AFFO	Affoltern a. A.-Zwillikon	AUTO, BAU, GES, GLAS, HOLZ, MET, NAHR, PAP, PHARM, TEX
BASS	Bassersdorf-Eich	AUTO, FARB, GES, HOLZ, MET, NAHR, PAP, TEX
BAUM	Bauma	AUTO, BAU, FARB, GES, HOLZ, MET, NAHR
BUCH	Buchs-Dällikon	AUTO, CHEM, FARB, GES, MET, NAHR, PAP, PHARM
DIET	Dietikon-Limmattal	BAU, CHEM, ENTS, FARB, GES, GLAS, HOLZ, MET, NAHR, PAP, PHARM, TEX
DUEB	Dübendorf	CHEM, FARB, GES, HOLZ, MET, NAHR, PAP, PHARM, PLAST, TEX
ELLI	Ellikon a. d. Thur	CHEM, ENTS, FARB, GES, HOLZ, MET, NAHR, PAP, PHARM, PLAST
FAEL	Fällanden Bachwis	CHEM, ENTS, FARB, GES, GLAS, HOLZ, MET, NAHR, PAP, PHARM, TEX
FEHR	Fehraltorf-Russikon	CHEM, FARB, GES, MET, NAHR, PAP, PHARM, TEX
GOSS	Gossau-Grünlingen	FARB, GES, MET, NAHR, PAP, PHARM
HINW	Hinwil	MET* (ARA-Zuordnungsproblem im UPlus, Auswertung nicht komplett)
KLOT	Kloten-Opfikon	AUTO, BAU, CHEM, ENTS, FARB, GES, HOLZ, MET, NAHR, PAP, PHARM, PLAST, TEX
MEIL	Meilen	ENTS, FARB, GES, MET, NAHR, PAP, PHARM, TEX
OTEL	Otelfingen-Furtbach	ENTS, FARB, GES, NAHR, PAP, PHARM
REGE	Regensdorf Wüeri	BAU, CHEM, ENTS, FARB, GES, HOLZ, KER, MET, NAHR, PAP, PHARM, TEX
RUET	Rüti	CHEM, FARB, GES, MET, PAP, PLAST, TEX
SCHO	Schönenberg	CHEM, ENTS, HOLZ, NAHR



Abwasserreinigungsanlage (ARA)		Schwerpunktbranchen
STAM	Stammheim-Stammertal	FARB, GES, HOLZ, NAHR, PAP
WAED	Wädenswil-Rietliao	BAU, CHEM, FARB, GES, HOLZ, MET, NAHR, PAP, PHARM, TEX
WETZ	Wetzikon-Flos	BAU, CHEM, ENTS, FARB, GES, HOLZ, MET, NAHR, PAP, PHARM, PLAST, TEX
WINT	Winterthur-Hard	BAU, CHEM, ENTS, FAHR, FARB, GES, HOLZ, MET, NAHR, PAP, PHARM, TEX
ZUER	Zürich-Werdhölzli	AUTO, BAU, CHEM, FARB, EL, ENTS, FAHR, GES, HOLZ, MET, NAHR, PAP

3. Methode

3.1. Probenahme

Die Probenahmen erfolgten im Ablauf der ausgewählten ARA. Folglich werden die Substanzen erfasst, welche trotz der bestehenden mechanischen und biologischen Abwasserbehandlung ins Gewässer gelangen.

Die Probenahme erfolgte während jeweils einer Woche im Juni und Oktober 2018 (Kalenderwochen 23 und 40), wodurch die Vorgaben, ausserhalb der Ferienzeit und nicht im Winter zu messen, erfüllt wurde. Es wurden durchflussproportionale Wochenmischproben gesammelt. Dazu wurde jeweils an sieben aufeinanderfolgenden Tagen zwei Liter der 24h-durchflussproportionalen Sammelprobe aus dem Ablauf der ausgewählten ARA gesammelt. Die Proben wurden in zwei 1-Liter-Glasflaschen geschlossen und gekühlt aufbewahrt. Anschliessend wurden alle Proben gekühlt zu einem Analytiklabor transportiert, wo sie filtriert, durchflussproportional auf eine Wochenprobe gemischt und gekühlt für die Analysen der Mikroverunreinigungen verschickt wurden. Für die durchflussproportionale Zusammenstellung der Proben wurden die in Anhang 1 (Tabelle 6 und Tabelle 7) aufgelisteten ARA-Abflussmengen verwendet.

Um den Einfluss der vierten Reinigungsstufe beurteilen zu können, wurden von den schon aufgerüsteten ARA Dübendorf, ARA Zürich-Werdhölzli und ARA Bassersdorf zusätzlich zu den Proben vom «Ablauf ARA» (identisch mit Ablauf Filter nach der MV-Stufe), auch Proben vom «Ablauf Nachklärung» (identisch mit Zulauf MV-Stufe) erhoben.

Aufgrund der trockenen Witterung lagen die Abflüsse während der Probenahme im Bereich des durchschnittlichen Trockenwetterabflusses. Ein Vergleich mit dem gemessenen Abfluss während der Probenahme ist in Abbildung 6, Anhang 1, zu finden.

3.2. Quantitative Analytik

3.2.1. Substanzauswahl

Es wurde ein breites Spektrum von Mikroverunreinigungen quantitativ bestimmt, welches insgesamt 170 organische Substanzen, 64 Elemente und 12 Summenparameter umfasst (Tabelle 4). Einen wichtigen Mehrwert der vorliegenden Studie stellt die erstmalige Erfassung von in der Industrie in hohem Masse relevanten Substanzklassen dar, insbesondere der sogenannten «High Production Volume Chemicals» (HPVC) und der ionischen Flüssigkeiten. Zudem wurden insgesamt 64 Elemente untersucht, davon 38 quantitativ und 26 halbquantitativ.

Die Wahl der Substanzen basierte auf folgenden Grundlagen:

- Liste von in früheren Studien des AWEL und von anderen Kantonen nachgewiesenen Mikroverunreinigungen insbesondere dem Kanton St. Gallen [1] und Appenzell [3]
- Unterlagen zum Wissensstand auf dem Gebiet der entstehenden Verunreinigungen – «emerging contaminants» [4], [5]
- Abklärungen der VSA-Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen bezüglich Substanzen mit hoher Toxizität oder schlechter Abbaubarkeit (u.a. Amidosulfonsäure) [6]

Aufgrund der Erfahrungen in früheren Studien, z.B. der 2016 durchgeführten Messkampagne im Kanton St. Gallen [1], wurde auf die Messung bestimmter Substanzklassen verzichtet oder sie wurde auf eine oder wenige Stellvertreter begrenzt. Das betrifft vor allem Phthalate und Flammschutzmittel, die in der Messkampagne im Kanton St. Gallen zwar häufig nachgewiesen wurden, deren Konzentrationen aber immer deutlich unterhalb der Qualitätskriterien lagen. Auf die Messung von Phthalaten wurde daher verzichtet. Flammschutzmittel wurden durch Triethylphosphat (TEP) als Stellvertreter abgedeckt und Röntgenkontrastmittel durch Iopromid. Von den hormonell wirksamen Substanzen wurden die drei Substanzen 4-iso-Nonylphenol, 4-tert.-Oktylphenol und Bisphenol A erfasst. Im Fall der per- und polyfluorierten Alkylverbindungen wie PFOS, PFOA usw. wurde wegen der enormen Vielfalt dieser Substanzklasse und der sich rasch ändernden Palette der marktrelevanten Substanzen anstelle von einzelnen Substanzen der Summenparameter adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) quantifiziert [4].

*Tabelle 4: Übersicht über die untersuchten Substanzklassen; *nur bei Elementen auch halbquantitativ*

Stoffgruppen	Substanzklasse	Labor	Quantitativ / Halbquantitativ*	Anzahl Gesamt
Organische Substanzen (n = 170)	Aniline und Chloraniline	Bachema		21
	Arzneimittel	AWEL		36
	Biozide	AWEL		3
	Hormonaktive Substanzen	TZW		3
	HPVC	TZW		5
	Ionische Flüssigkeiten	Bachema		9
	Komplexbildner	Bachema/TZW		8
	Korrosionsschutzmittel	AWEL		2
	Pestizide, Fungizide	AWEL		19

	Pestizide, Herbizide	AWEL		54
	Pestizide, Insektizide	AWEL		10
	Süsstoffe	AWEL		4
Elemente (n = 64) *	Elemente Alkalimetalle	AWEL	2 / 1	3
	Elemente Erdalkalimetalle	AWEL	0 / 2	2
	Elemente Halbmetalle	AWEL	2 / 4	6
	Elemente Halogene	AWEL	2 / 0	2
	Elemente Lanthanoide / Actinoide	AWEL	15 / 1	16
	Elemente Metalle	AWEL	15 / 17	32
	Elemente Nichtmetalle	AWEL	2 / 1	3
Organische Summenparameter und Abwasserparameter (n = 12)	Standard-Abwasserparameter	AWEL		11
	Organische Summenparameter	TZW		1

3.2.2. Analytische Methoden

Die Quantifizierung der organischen Substanzen erfolgte mittels Referenzstandards und internen Standards. Die 130 am AWEL gemessenen organischen Substanzen wurden mit einer LC-MS-Methode gemessen. Bei dieser Methode wird der im Wasser gelöste Anteil der Substanzen erfasst. Die mit einem Glasfaserfilter filtrierten Proben wurden mit markierten internen Standards versetzt und ohne Anreicherung mittels direkter Injektion von 100 µl in das chromatographische System analysiert (LC-HRMS/MS, Orbitrap Technologie).

Die Bestimmungsgrenzen der 130 vom AWEL mit HRMS/MS untersuchten organischen Substanzen lagen zwischen 0.02 und 0.5 µg/l, wobei für 94 % der Substanzen Bestimmungsgrenzen von ≤ 0.1 µg/l erreicht wurden. Werte unter der Bestimmungsgrenze wurden nicht verwendet und als nicht detektiert behandelt. Bei 99 % der Substanzen mit Befunden (117 Substanzen) lag die relative Wiederfindung zwischen 80 und 120 % und die Präzision zwischen 0.8 und 15 % und damit in zufriedenstellenden Bereichen.

Die bei AWEL durchgeführte Bestimmung von Elementen in wässrigen Proben wurde mittels ICP-MS gemäss der Norm DIN EN ISO 17294-2 durchgeführt. Die Quantifizierung der spezifischen Massen erfolgte nach einer Kalibrierung mit den entsprechenden Elementen und mit Hilfe einer internen Standardlösung. Die Bestimmungsgrenzen für die quantitative Analyse lagen im Bereich zwischen 0.05 µg/l und 20 µg/l. Für die halbquantitativen Daten sind keine Bestimmungsgrenzen gesetzt. Für die Interpretation wird jedoch eine untere Schwelle von 10 µg/L verwendet, da tiefere Werte nicht genügend abgestützt sind.

Die übrigen Analysen wurden beim Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (TZW), Deutschland und der Bachema AG, Schlieren, in Auftrag gegeben (siehe Anhang 2). Die Bestimmungsgrenzen lagen im Bereich zwischen 0.02 µg/l und 5 µg/l. Die analytische Methode für die Bestimmung der ionischen Flüssigkeiten wurde für das vorliegende Projekt durch Bachema AG entwickelt und validiert. Die weitere Optimierung der Methode nach der ersten Messkampagne hat zu einer Verbesserung der Bestimmungsgrenze von 0.1 µg/l in der ersten Messkampagne auf 0.02 µg/l für 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium (EMIM) und auf 0.05 µg/l für die restlichen ionischen Flüssigkeiten in der zweiten Messkampagne geführt.

3.2.3. Kriterien für die Beurteilung der Resultate

Die Beurteilung der Messwerte aus der quantitativen Analytik erfolgte basierend auf den Konzentrationen. Dabei werden die Messwerte im Ablauf einer ARA mit Durchschnittswerten aller ARA verglichen, um Auffälligkeiten zu identifizieren. Bei der Beurteilung mussten

die Unsicherheiten im Zusammenhang mit der Probenahme und Analytik berücksichtigt werden. Entsprechend sind die nachfolgend aufgeführten Beurteilungskriterien so definiert, dass nur deutliche Ausreisser auf eine mögliche betriebliche Herkunft beurteilt werden.

In der vorliegenden Studie werden angelehnt an die Studie im Kanton St. Gallen [1] folgende Beurteilungskriterien definiert:

- Die Konzentration weicht um mehr als einen Faktor 10 vom Median der Messwerte in allen ARA ab. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden mit der Bestimmungsgrenze (und nicht mit 0) substituiert.
- Die Konzentration liegt um einen Faktor 10 über der Bestimmungsgrenze.

Das zweite Kriterium ist nötig, da sich die Unsicherheit von Konzentrationswerten nahe der Bestimmungsgrenze erhöht. Allfällige Abweichungen von den oben genannten Beurteilungskriterien sind in der Beurteilung in Kapitel 4.1 erwähnt. Abweichungen sind beispielsweise sinnvoll, wenn eine Substanz mit hoher Ökotoxizität beurteilt wird. Die beiden Kriterien widerspiegeln die Erfahrung, dass Mikroverunreinigungen aus Haushalten, z.B. durch die Anwendung von Medikamenten wie Diclofenac, zu einer kontinuierlichen Belastung des Abwassers führt, die bei der Mehrheit der Kläranlagen recht ähnlich ist. Dagegen findet die industrielle Produktion und die gewerbliche Anwendung tendenziell an wenigen Standorten statt und können zu stark erhöhten Konzentrationen in der Kläranlage führen, wie aktuelle Studien der Eawag zeigen [7].

Ein wichtiger durch die vorliegende Probenahme nicht erfasster Effekt sind zeitliche Fluktuationen. Die industrielle Produktion und der gewerbliche Einsatz von Chemikalien erfolgt meistens nicht kontinuierlich und es treten unregelmässige Konzentrationsspitzen auf. Durch mehrwöchige Messkampagnen können somit auch mehr Wirkstoffe identifiziert werden, und zwar im Abwasser [8] sowie in Oberflächengewässern [9]. Ausserdem steigt die Interpretierbarkeit mit höherer zeitlicher Auflösung, wie die Eawag im Sommer 2020 mit dem MS²Field (mobiles Massenspektrometer) bereits mehrfach zeigen konnte. Beispielsweise wurde auf der ARA Fehraltorf festgestellt, dass die Diuron-Einträge vorwiegend an Werktagen erfolgen. Ein gewerblicher Verursacher ist sehr wahrscheinlich [10], da der Einsatz als Pflanzenschutzmittel (Peaks während Anbausaison und vor allem bei Regen) und die Auswaschung aus Fassadenanstrichen (Peaks ganzjährig aber nur nach Regenereignissen) nicht in Frage kommen.

3.3. Suspect- und Non-Target-Analytik

Die quantitative Analyse (auch Target-Analytik oder Target-Screening genannt) der ausgewählten Mikroverunreinigungen wurde mit einem hochauflösenden Massenspektrometer als Detektor durchgeführt. Das hochauflösende Massenspektrometer bestimmt die Molekülmassen der ankommenden Stoffe (wie Mikroverunreinigungen aber auch Stoffe von der organischen Matrix) sehr genau, wodurch nahezu jeder detektierte Stoff ein spezifisches Signal liefert. Gegenüber der herkömmlichen Tandem-Massenspektrometrie ermöglicht dieses Gerät die gleichzeitige quantitative Bestimmung einer sehr grossen Anzahl an Mikroverunreinigungen sowie die Detektion einer Vielzahl an Signalen, die mit speziellen

Methoden genutzt werden können. Für die Auswertung dieser Signale sind, wie in Abbildung 3 dargestellt, verschiedene Ansätze vorhanden, die unter Verwendung spezieller Software durchgeführt werden. Solche Auswertungsmethoden wurden in den letzten Jahren an der Eawag entwickelt und getestet. Inzwischen sind sowohl verschiedene Softwares als auch grosse Teile der Auswertearbeit beispielsweise über die envibee GmbH oder die Bachema AG kommerziell erhältlich. Es ist jedoch ein hohes Mass an Planung und Aufwand erforderlich, um solche Studien durchzuführen. Im Rahmen dieser Studie wurden diese weiterführenden Auswertungen getestet und der erforderliche Aufwand eingeschätzt.

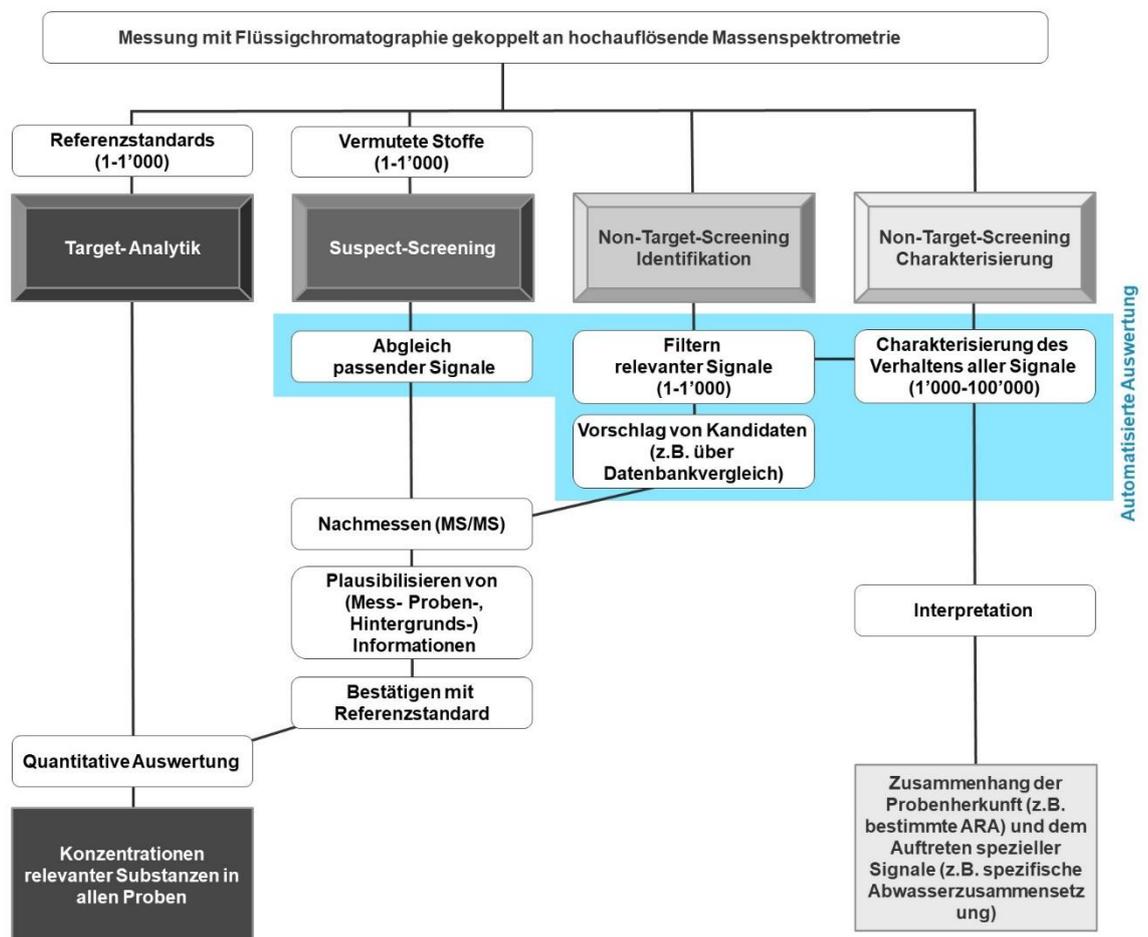


Abbildung 3: Auswertestrategien von Daten der hochauflösenden Massenspektrometrie (LC-HRMS-Technik) (Grafik übernommen und angepasst aus [11])

Die drei über die quantitative Target-Analytik hinausgehenden Auswertestrategien, die in der vorliegenden Studie getestet wurden, sind in den folgenden drei Unterkapiteln beschrieben.

3.3.1. Suspect-Screening

Bei der **Suche nach vermuteten Mikroverunreinigungen (Suspect-Screening)** wird überprüft, ob bei der exakten Masse von vermuteten Stoffen ein Signal auftritt. Ein positiver Befund für die gesuchte exakte Masse ist aber noch kein Nachweis, da verschiedene Stoffe die gleiche exakte Masse haben können. Als nächster Schritt ist manuelle Plausibilisierungsarbeit unter Verwendung weiterer Messinformationen (wie Retentionszeit, Isotopenmuster, Addukte und Fragmente im MS²-Spektrum) notwendig. Bestätigt werden kann der Befund jedoch nur, indem nachträglich besorgte Referenzstandards gemessen werden, womit die Befunde dann auch quantitativ eingeschätzt werden können. Diese Methode wurde beispielsweise erfolgreich angewandt bei der Aufdeckung der Chlorothalonil-Metaboliten im Grundwasser [12], zuvor nicht beachteter Arzneimittel im Abwasser [13] und zuvor nicht beachteter Pflanzenschutzmittel in Fließgewässern [14]. Beim Suspect-Screening auf homologe Substanzen, wie beispielsweise Tenside und Polymere, kann deren spezielle Struktureigenart genutzt werden. Homologe bestehen aus mehreren Substanzen mit systematischen Untereinheiten wie beispielsweise sich verlängernde Alkylketten, die Serien von Messsignalen mit regelmässigen Abständen aufweisen. Das Auftreten dieser Signal-Serien ist ein zusätzliches Identifikationskriterium beim Abgleich von vermuteten Homologen und erhöht damit die Wahrscheinlichkeit, dass passende Signale auch wirklich von der vermuteten Substanz stammen.

Der Mehrwert der Suspect-Analytik besteht darin, dass die Substanzvielfalt erweitert werden kann. Dadurch kann das zwar genaue, aber begrenzte Bild der quantitativen Analytik ergänzt werden. Voraussetzung ist jedoch, dass die Auswahl der Substanzen nach denen gesucht werden soll, bereits vorgenommen wurde.

3.3.2. Non-Target-Screening – Identifikation

Bei der Auswertung aller (unbekannter) Signale (Non-Target-Screening), können zwei verschiedene Ziele verfolgt werden. Bei der **Identifikation von relevanten, unbekanntem Signalen (Non-Target-Screening – Identifikation)**, werden einzelne besonders auffällige Signale herausgefiltert, für die dann beispielsweise über den Vergleich mit Datenbanken mögliche zugrundeliegende Substanzen vorgeschlagen werden. Um auffällige Signale herauszufiltern braucht es Filterkriterien, wie zum Beispiel das Auftreten von intensiven Signalen in nur einzelnen ARA, was auf eine industrielle Punktquelle hinweisen kann. Auch hier braucht es zur Plausibilisierung der Befunde eine manuelle Interpretation von zusätzlichen Messinformationen bis hin zur Bestätigung über die Messung von Referenzstandards. Diese Methode wurde und wird erfolgreich bei der Rheinüberwachungsstation (RÜS) bei Basel angewendet, wo mittels täglichem Non-Target-Screening verschiedenste industrielle Stoffeinleitungen identifiziert werden [15]. Mit dieser Methode konnten auch Stoffe, die in grossen Mengen von der produzierenden Pharmaindustrie eingeleitet wurden, identifiziert werden [7]. Der Mehrwert gegenüber der quantitativen und Suspect-Analytik liegt auf der Hand, denn die Non-Target-Identifikation erfasst auch Substanzen, die nicht im Vorfeld der Studie schon bekannt waren. Der Fokus des immissionsseitigen Ansatzes wird dadurch stark erweitert und potenziell können so Mikroverunreinigungen entdeckt werden, von denen man gar nicht wusste, dass sie mit dem Abwasser in ARA und nachfolgend in Gewässern gelangen.

3.3.3. Non-Target-Screening – Charakterisierung

Bei der Charakterisierung des Verhaltens aller Signale (Non-Target-Screening – Charakterisierung) wird der Intensitätsverlauf aller detektierten Signale über verschiedene Proben hinweg charakterisiert und nach ihrer Ähnlichkeit gruppiert, beispielsweise über eine Clusteranalyse. Das Ziel bei diesem Vorgehen ist ARA zu erkennen, die eine spezielle Abwasserzusammensetzung zeigen, ohne die den Signalen zugrundeliegenden Stoffe zu kennen. Diese Methode ist relativ neu. Das Auftreten auffälliger Signalgruppen wird dann gemeinsam mit dem Wissen über die Probenherkunft interpretiert. Diese Methode wurde beispielsweise bei der wissenschaftlichen Begleitung des Ausbaus der ARA Neugut mit einer Ozonung angewandt. Hier wurde die Gruppe an Signalen herausgesucht, die sich nach dem Ozonungsschritt bilden und deren Verhalten in verschiedenen Nachbehandlungen evaluiert, ohne dass der Ursprung der einzelnen Signale bekannt war [16]. Auch bei dem zuvor erwähnten Projekt der produzierenden Pharmaindustrie wurden die Gesamtheit der Signale anhand ihrer Dynamik gruppiert und kommunalem oder industriellem Ursprung zugeordnet [7].

3.3.4. Arbeitspakete der Suspect- und Non-Target-Analytik

Prinzipiell braucht es für solche Auswertungen im groben drei verschiedene Arbeitspakete, die je nach Expertise von unterschiedlichen Personen durchgeführt werden. Das erste Arbeitspaket besteht aus der Messung und zu einem späteren Zeitpunkt aus Nachmessungen (meist für die Aufnahme von MS2-Spektren nötig oder die Bestätigung durch Messung von Referenzstandards). Das zweite Arbeitspaket besteht aus einer computergestützten, automatisierten Auswertung, die in der vorliegenden Studie mit Hilfe der zahlreichen Non-target-Auswertungen erlaubenden Software EnviMass [17] vorgenommen wurde. Das dritte Arbeitspaket beinhaltet die Plausibilisierung der Resultate, wobei die Ergebnisse der automatisierten Auswertung, weitere spezifischen Messinformationen (Addukte, Isotopenmuster, MS2-Spektren, Retentionszeit, etc.) und die Hintergründe des Projektes (Probenstandorte, Beprobungszeitpunkte, Auftrittswahrscheinlichkeit, etc.) für eine Interpretation zusammengeführt werden müssen.

4. Resultate und Beurteilung

4.1. Quantitative Analytik

In Abbildung 4 sind die Resultate der quantitativen Analytik zusammenfassend dargestellt. Die detaillierten Resultate pro Substanz und ARA sind in den Anhängen 3 und 4 dargestellt.

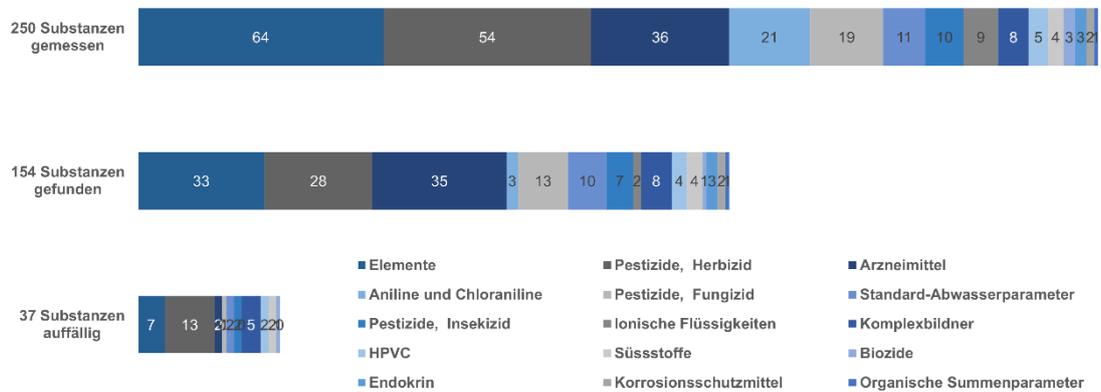


Abbildung 4: Anzahl gemessene Substanzen, Anzahl gefundene Substanzen (bei mindestens einer von beiden Proben) sowie Anzahl Auffälligkeiten (bei mindestens einer der beiden Proben).

Von den 250 gemessenen Substanzen sind 154 bei mindestens einer Probe nachgewiesen worden, das heisst 96 Substanzen liegen bei beiden Proben unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Basierend auf den Beurteilungskriterien gemäss Kapitel 3.2.3 weisen 37 Substanzen bei mindestens einer Probe auffällige hohe Konzentrationen auf. Eine detaillierte Übersicht über die Substanzen mit Auffälligkeiten pro Substanzklasse und ARA bieten die Tabelle 9 und die Tabelle 10.

Im Folgenden werden die Resultate nach Substanzklasse beurteilt.

4.1.1. Aniline und Chloraniline

Aniline und Chloraniline werden meist als Zwischenprodukte zur Synthese anderer chemischer Verbindungen wie PSM, Farbstoffe und Arzneistoffe eingesetzt. Aniline und Chloraniline werden durch ARA kaum entfernt und weisen toxische Eigenschaften auf (stark wassergefährdende Stoffe, Kategorie 1). In Oberflächengewässern und Sedimenten sind sie unterschiedlich persistent.

Keine Substanz der Aniline und Chloraniline weist in den untersuchten ARA Auffälligkeiten auf. Die meisten Substanzen dieser Substanzgruppe liegen unter oder unmittelbar im Bereich der Bestimmungsgrenze (Dichloranilin-2,6, Toluidin-o). Lediglich Anilin zeigt bei mehreren ARA Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze.

In den Einzugsgebieten der ausgewählten ARA scheinen keine relevanten Emissionen aus Betrieben, die diese Substanzen verarbeiten, vorhanden. Dies deckt sich mit den in Zürich fehlenden entsprechenden Chemiebetrieben.

4.1.2. Arzneimittel

Die meisten der untersuchten Arzneimittel gelangen über Haushalte respektive ambulante Behandlungen ins Abwasser und sind im kommunalen Abwasser entsprechend weit verbreitet nachweisbar. Auf ARA, welche grössere Spitäler, Kliniken oder Kurzentren angeschlossen haben, sind die Konzentrationen teilweise erhöht. Arzneimittel sind biologisch aktive Substanzen und weisen teilweise ökotoxische Eigenschaften auf. In natürlichen Gewässern führen häufig das Schmerzmittel Diclofenac (chronisches Qualitätskriterium 0.05

µg/L) und die Antibiotika Azithromycin und Clarithromycin (chronischen Qualitätskriterien 0.019 µg/L resp. 0.12 µg/L) zu Überschreitungen der Qualitätsanforderungen.

Die meisten Arzneimittelwirkstoffe liegen deutlich über der Bestimmungsgrenze insbesondere Diclofenac, Gabapentine, Hydrochlorthiazid, Metformin und Sitagliptin, die mehrheitlich in Konzentrationen von mehr als einem µg/L bestimmt wurden. Einzig Iopromid und Amisulprid zeigen auffällig hohe Konzentrationen bei einzelnen ARA. Iopromid wurde im Auslauf der ARA Winterthur und der ARA Zürich Werdhölzli im Bereich von 5 bis 15 µg/L nachgewiesen. Die Resultate bestätigen die bisherigen Kenntnisse: Iopromid ist ein Röntgenkontrastmittel und gelangt vermehrt bei Spitälern und Röntgeninstituten in das Abwasser, da die grösste Menge innerhalb von 24 Stunden nach Einnahme über den Urin ausgeschieden wird [18], [19]. Obwohl die Röntgenkontrastmittel durch ambulante Behandlungen ubiquitär sind im Abwasser, sind im Einzugsgebiet von grösseren Spitälern und Röntgenkliniken im Abwasser häufig deutlich erhöhte Konzentrationen feststellbar. Der Rückhalt des belasteten Urins ist grundsätzlich möglich (Urinseparierung). Es gibt dazu verschiedene Pilotstudien, unter anderem von der Eawag. Im Betrieb umgesetzt wurde dies bisher aber noch in keinem Schweizer Spital [20].

Im Ablauf der ARA Gossau-Grüningen waren die Konzentrationen des Psychopharmakas Amisulprid mit 2.76 µg/L in der Woche 26 bzw. 2.79 µg/L in der Woche 40 ungewöhnlich hoch. Ebenfalls wies die ARA Bauma stark erhöhte Konzentrationen auf. Im Vergleich zu den Konzentrationen im Ablauf der anderen ARA von maximal 0.5 µg/L waren die Amisulpridkonzentrationen in beiden ARA-Abläufen deutlich höher. Amisulprid wird unter anderem zur Behandlung von Schizophrenie eingesetzt. Als Verursacher wird in beiden Fällen eine Punktquelle, wie z.B. eine Spezialklinik oder ein Rehaszentrum, vermutet. Gestützt wird diese Vermutung durch die ebenfalls erhöhten Konzentrationen von Carbamazepin (rund einen Faktor 3 höher als im Durchschnitt), welches häufig begleitend zu Therapien als Stimmungsaufheller verschrieben wird.

Die Resultate der untersuchten Anlagen, welche eine Ozonung aufweisen, zeigen zudem, dass die Ozonung bei sämtlichen Arzneimittel-Substanzen zu einer Reduktion der Ablaufkonzentrationen führt, wenn auch in sehr unterschiedlichem Mass. So werden Substanzen wie Carbamazepin, Diclofenac und Tramadol sehr gut entfernt, während Iopromid oder Metformin nur geringfügig entfernt werden.

Eine im Kanton Tessin durchgeführte Studie zeigt, dass Kläranlagen in deren Einzugsgebiet auch pharmazeutische Produkte hergestellt werden, phasenweise sehr hohe Spitzen aufweisen, und zwar bis zu einem Faktor 300 über dem Durchschnitt der Einträge aus Haushalten. Solche hohen Abweichungen wurden in der vorliegenden Studie nicht beobachtet, aber aufgrund der besonders ausgeprägten zeitlichen Unterschiede in dieser Branche lassen sich Einträge aus Industrie und Gewerbe nicht ausschliessen.

4.1.3. Biozide

Biozide sind biologisch aktive Substanzen und werden für den Schutz des Menschen und menschlicher Infrastrukturen eingesetzt. Dadurch lassen sie sich von PSM abgrenzen, die für den Schutz von Pflanzen eingesetzt werden. Wirkstoffe, die sowohl als Biozid als auch als PSM eingesetzt werden, sind in der übergeordneten Gruppe der Pestizide (Abschnitt 4.1.9) zugeordnet. Die Unterscheidung, ob die Einträge einer bestimmten Substanz eher

aus der Anwendung als PSM oder als Biozid erfolgen, erfordert ausreichend lange Zeitreihen. Biozide gelangen in der Regel über das ganze Jahr ins Abwasser.

Die Biozidprodukteverordnung unterscheidet eine breite Palette von Produktarten, die von Desinfektionsmitteln, Fassadenanstrichen, Insektenbekämpfungsmitteln bis zu Antifouling-Anstrichen reicht. Drei Stellvertreter dieser grossen Substanzgruppe wurden quantitativ bestimmt: Das Repellent Diethyltoluamid (DEET), das Antifouling-Produkt Irgarol und das Desinfektionsmittel Triclosan werden als Stellvertreter für die Gruppe der Biozide gemessen.

In der Substanzklasse der Biozide weist lediglich eine Probe im Ablauf der ARA Affoltern a. Albis auffällig hohe Konzentration der Substanz Diethyltoluamid (DEET) auf. Aufgrund der gemessenen Konzentration von 5 µg/l sind keine relevanten negativen Auswirkungen zu erwarten, da DEET mit einem chronischen Qualitätskriterium von rund 90 µg/l eine relativ geringe Toxizität aufweist [21]. Eine unsachgemässe Entsorgung in einem Haushalt oder beim Handel kommt als Ursache in Frage, da jemand lediglich wenige Flaschen eines Insektensprays mit insgesamt an die 180 g DEET (z.B. Antibrumm forte) entleeren müsste. Es ist somit nicht möglich einen Verursacher zu ermitteln.

4.1.4. Hormonaktive Substanzen

Hormonaktive Substanzen (endokrine Disruptoren) können bereits in geringen Mengen Effekte auf das Hormonsystem von Organismen haben. Die drei Industriechemikalien Bisphenol A, Nonylphenol und Octylphenol wurden gemessen.

Die Messresultate zeigen keine auffälligen Konzentrationen, welche auf einen betrieblichen Verursacher von Emissionen rückschliessen lassen. Die Substanzen werden zudem teilweise – und Bisphenol-A vollständig – durch die Ozonung entfernt.

4.1.5. High Production Volume Chemicals (HPVC)

Die Zuordnung von Substanzen zur Gruppe der HPVC (sinngemäss "in grossen Mengen produzierte Chemikalien") basiert auf dem Überschreiten einer Schwelle der produzierten bzw. importierten Menge. In der Liste der OECD gehört eine Substanz zu den HPVC, wenn in mindestens einem Mitgliedsland mehr als 1000 t/a produziert oder importiert wird, was in der letzten verfügbaren Liste für 4'638 Substanzen zutrif [22]. Es gibt keine spezifischen Stoffeigenschaften, welche diese Chemikalie gemeinsam haben. Ein beträchtlicher Teil der Substanzen wird in chemischen Prozessen weiterverarbeitet und gelangt nicht in die Umwelt.

Die in der vorliegenden Studie ausgewählten fünf HPVC sind in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus geraten, und zwar vor allem durch deren enorme Verbreitung und der Schwierigkeit sie bei der Trinkwasseraufbereitung zu eliminieren [4].

Die Substanz 1,4-Dioxan kommt in auffällig hohen Konzentrationen von 190 bzw. 40 µg/L im Ablauf der ARA Affoltern am Albis vor. Die übrigen ARA weisen geringe Konzentrationen über dem Grenzwert auf. Der Median aller Kläranlagen liegt bei 0.3 bzw. 0.31 µg/L, d.h. um einen Faktor von rund 130 bzw. 30 tiefer als die Konzentrationen im Ablauf der ARA Affoltern a. Albis. Die Konzentrationen deuten auf einen betrieblichen Indirekteinleiter hin. Es ist jedoch keine Aussage zur Herkunft möglich.

Im Ablauf der ARA Fehraltorf zeigt eine Probe auffällige Konzentrationen an Naphtalin-2-sulfonat von rund 1.5 µg/L. Es ist möglich, dass die Konzentrationsspitze von einem Farbstoffhersteller stammt. Insgesamt sind die Konzentrationen im Ablauf von neun ARA oberhalb der Bestimmungsgrenze. Die drei ARA mit einer Ozonung entfernen Naphtalin-2-sulfonat vollständig.

Bei allen Kläranlagen erreichen Amidosulfonat-Konzentrationen den Milligrammbereich. Amidosulfonat wird überall in hohen Konzentrationen gemessen, da es unter anderem als Wasserenthärter genutzt wird. Die Unterschiede zwischen den ARA sind entsprechend gering. Amidosulfonat ist nicht toxisch, kann allerdings von ARA nicht entfernt werden und gelangt deshalb in grossen Mengen in die Gewässer.

Die übrigen Substanzen wurden nicht (Trifluormethansulfonat) oder in geringen Konzentrationen auf allen ARA (Triethylsphosphat) nachgewiesen.

4.1.6. Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind geschmolzene Salze, die bei Temperaturen unter 100°C flüssig sind, ohne dass das Salz dabei in einem Lösungsmittel wie Wasser gelöst ist. Sie werden in einer Vielzahl chemischer Verfahren eingesetzt. Relevant ist auch deren Einsatz als Elektrolyt in Brennstoffzellen, Kondensatoren, Batterien, in der Metallveredelung und in Farbstoffsolarzellen.

Bei den untersuchten ionischen Flüssigkeiten zeigen sich keine Auffälligkeiten. Die beiden Substanzen 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium (EMIM) und 1-Ethylpyridinium (1EP) weisen Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze auf, und zwar beide ausschliesslich in der Probe im Oktober. EMIM wurde in 19 von 22 ARA nachgewiesen und 1EP in 5 ARA. Die Maximalkonzentrationen lagen bei 0.05 bzw. 0.07 µg/L. Da es Hinweise auf eine hohe Ökotoxizität bei bereits tiefen Konzentrationen in Gewässern gibt [4], wird empfohlen, die ionischen Flüssigkeiten auch zukünftig zu messen, da sie sehr vielseitig eingesetzt werden.

4.1.7. Komplexbildner

Komplexbildner kommen vielfältig in Industrie, Gewerbe und Haushalt zur Anwendung. Sie binden Metallionen in die Koordinationsverbindungen und maskieren dadurch deren unerwünschten Eigenschaften. Beispielsweise erhöhen Komplexbildner die Stabilität oder Textur von Lebensmitteln, reduzieren die Wasserhärte oder verhindern die Blutgerinnung.

Phosphonate werden in Betrieben in Reinigungs- und Waschmitteln (Enthärtung) eingesetzt, in Haushalten lediglich in Geschirrspülmitteln. Phosphonate sind schwer abbaubar, einzelne zudem toxisch, und werden über das Abwasser in Gewässer eingetragen. Die fünf Phosphonate ATMP, DTPMP, EDTMP, HEDP und PBTC weisen im Ablauf der ARA Stammheim auffällig hohe Konzentrationen auf. ATMP ist zudem im Ablauf der ARA Fehraltorf auffällig und PBTC im Ablauf der ARA Fällanden und ARA Dübendorf. Beispielsweise ist es möglich, dass DTPMP durch die Gefässreinigung in der Milchwirtschaft oder der Weinproduktion ins Abwasser gelangt. Allerdings kommen die Konzentrationen der Phosphonate im Ablauf der ARA vermutlich mehrheitlich durch die eingesetzten Reinigungsverfahren als durch Immissionen dieser Substanzen zustande. Es wird vermutet, dass auf ARA mit Phosphor-Fällung die Mikroorganismen ihren Phosphorbedarf für das Wachstum vermutlich durch die Phosphonate decken müssen. Entsprechend zeigen Kläranlagen mit



Phosphor-Fällung einen besseren Rückhalt von Phosphonaten als die ARA Stammheim und die ARA Fällanden, welche keine bzw. nur geringe Fällmittel-Mengen einsetzen.

Die sehr verbreiteten Komplexbildner EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) und NTA (Nitriolotriessigsäure) weisen keine Auffälligkeiten auf. EDTA und NTA sind in Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten und werden in der Lebensmittel-, Foto-, Papier-, Textilindustrie sowie für die Agrochemikalienherstellung verwendet. Die biologische Abbaubarkeit von NTA ist im Gegensatz zu EDTA gut. Dies zeigt sich in den Messwerten, welche für EDTA bei allen ARA-Abläufen im Bereich von rund 10 und 60 µg/L liegen. NTA weist lediglich bei jeweils einer Probenahme auf der ARA Buchs und der ARA Hinwil Konzentrationen leicht über der Bestimmungsgrenze auf.

4.1.8. Korrosionsschutzmittel

Korrosionsschutzmittel kommen industriell, gewerblich und in Haushalten vielseitig zum Einsatz. Benzotriazol kommt beispielsweise in Frostschutz- oder Enteisungsmitteln vor und wird in Geschirrspülmitteln eingesetzt.

Die gemessenen Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und Methylbenzotriazol weisen keine auffällig erhöhten Konzentrationen auf. Sie werden in allen ARA nachgewiesen und können in der Ozonung deutlich reduziert werden.

4.1.9. Pestizide

Die Messkampagne umfasst 83 Pestizide, wovon 48 Substanzen Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze und 16 Substanzen auffällige Konzentrationen aufweisen. Alle Wirkstoffe sind oder waren bis vor einigen Jahren als PSM zugelassen. Eine Reihe von Wirkstoffen ist sowohl als PSM als auch als Biozid zugelassen, weshalb im vorliegenden Bericht der Oberbegriff verwendet wird. PSM zeichnen sich durch kurze und hohe Peaks während der Anbausaison auf. Eine Zuordnung zum naheliegenden Einsatz ist teilweise durch den Anteil an Landwirtschaftsbetrieben oder durch den Anteil an landwirtschaftlicher Nutzfläche möglich.

Es gibt einzelne Substanzen, welche zwar keine Auffälligkeiten aufweisen, jedoch im Ablauf der meisten ARA und in der Regel in eher tiefen Konzentrationen gemessen wurden, wie beispielsweise Diuron, Mecoprop oder Carbendazim. Die Herbizide Diuron und Mecoprop werden auch im Bauwesen beispielsweise als Biozide für den Durchwurzelungsschutz bei Bitumendachbahnen oder in Dispersionsfarben eingesetzt. Carbendazim war zum Zeitpunkt der Messungen zwar noch als PSM zugelassen, wird aber gleichzeitig als Pilzhemmer in Silikondichtstoffen eingesetzt. Solche können durch Niederschlag ausgewaschen und ins Entwässerungsnetz gelangen.

Nachfolgend sind die Auffälligkeiten gemäss den Beurteilungskriterien in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

4.1.9.1. Fungizide

Lediglich Metalaxyl zeigt im Ablauf der ARA Stammheim auffällige Konzentrationen bei einer Probe im Bereich von 0.4 µg/L.

4.1.9.2. Herbizide

Insgesamt weisen 13 Substanzen (siehe Tabelle 9 in Anhang 3) Auffälligkeiten auf, wobei Bentazon mit knapp 6 µg/L im Ablauf der ARA Stammheim und Propyzamide mit knapp 9 µg/L im Ablauf der ARA Buchs die höchsten Konzentrationen vorweisen.

4.1.9.3. Insektizide

Die Substanzen Dimethoat und Pirimicarb weisen im Ablauf der ARA Buchs auffällige Konzentration im Bereich von 0.3 µg/L bzw. 0.7 µg/L auf. Pirimicarb weist zudem bei einer Probe im Ablauf der ARA Stammheim auffällige Konzentration von rund 0.7 µg/L auf. Im vorliegenden Bericht wird auf eine ökologische Bewertung sämtlicher Substanzen verzichtet. Allerdings liegen für Dimethoat und Pirimicarb zwei gut abgestützte chronische Qualitätskriterien des Ökotoxizentrum vor. Diese sind mit 0.07 µg/L für Dimethoat bzw. 0.09 µg/L für Pirimicarb deutlich tiefer. Die gemessenen Mischprobenkonzentrationen liegen mehrfach höher als die Qualitätskriterien. Folglich führen die Einträge dieser ARA ab einem Abwasseranteil von 13 - 23 % zu Überschreitungen chronischer Qualitätskriterien in den betroffenen Vorflutern.

Über alle drei Wirkungsbereiche (Fungizide, Herbizide und Insektizide) betrachtet fällt auf, dass die meisten Auffälligkeiten bei einer Probenahme und in der gleichen, kleinen Gruppe von Kläranlagen auftreten, d.h. bei der ARA Buchs, ARA Stammheim und teilweise ARA Wädenswil. Aufgrund der intensiven Landwirtschaft und der niedrigen Relevanz von Industrie und Gewerbe in diesen Einzugsbieten ist bei plötzlichen erhöhten PSM-Einträgen eine unsachgemässe Handhabung in der Landwirtschaft die naheliegendste Ursache. Im Kanton Bern wurden an mehreren ARA in Einzugsgebieten mit intensivem Acker- und Gemüsebau hohe bis sehr hohe PSM-Konzentrationen nachgewiesen und auf Probleme beim Befüllen und Reinigen der Spritzen zurückgeführt [23].

4.1.10. Organische Summenparameter

Per- und polyfluoroalkyl Substanzen stellen eine Klasse von mehr als 3000 verschiedenen Substanzen mit breitem Einsatzspektrum dar [4]. Da neben der grossen Vielfalt auch kontinuierlich neue Substanzen dieser Klasse dazu kommen, stellen die fluorierten Verbindungen für die analytische Chemie eine grosse Herausforderung dar. Dies weil es erstens einen hohen Aufwand bedarf um alle wichtigen Vertreter zu identifizieren und zu messen und zweitens schwieriger ist Trends zu identifizieren, wenn kontinuierlich neue Vertreter der Substanzklassen an Bedeutung gewinnen. Dieser Umstand stellt unter anderem bei der Beurteilung von Grundwasserbelastungen eine erhebliche Schwierigkeit dar [4]. Deshalb wurde in der vorliegenden Studie anstelle von Einzelsubstanzen der Summenparameter Adsorbierbares Organisches Fluor (AOF) bestimmt.

AOF wurde in sämtlichen Proben in Konzentrationen von 1 bis 4 µg/L, d.h. mit sehr geringer Variabilität zwischen den ARA, gemessen. Die Gesamtgehalte sind aber als sehr hoch einzustufen und negative ökotoxikologische Effekte durch einzelne Substanzen können nicht ausgeschlossen werden. Daher sind weitere Untersuchungen zur Identifikation der wichtigsten Fluorverbindungen angezeigt. Der Bedarf nach weiteren Abklärungen ergibt sich unter anderem dadurch, dass AOF auch die persistente, bioakkumulierbare und toxische Substanz PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) umfasst. PFOS und andere länger-kettige perfluorierte Verbindungen sind gemäss Chemikalienrisikoreduktionsverordnung

(ChemRRV) stark eingeschränkt, bzw. in der Anwendung bis auf einzelne Ausnahmen verboten. Trotzdem war in der Kampagne des Kantons St. Gallen PFOS eine der Substanzen mit den häufigsten und höchsten Nachweisen oberhalb der in der Studie mit 0.002 µg/L angegebenen chronischen Qualitätskriterien. Die Summe der drei im Kanton St. Gallen [1] poly- und perfluorierten Alkyle lag nur an drei ARA höher als 0.2 µg/L und nie höher als 0.75 µg/L. Das bedeutet, dass noch eine Vielzahl überall vorkommender aber bisher nicht charakterisierter poly- und perfluorierten Alkyle im Abwasser zu finden ist.

4.1.11. Süsstoffe

Die Süsstoffe stammen aufgrund der hohen Verbreitung in Lebensmitteln vorwiegend aus häuslichem Abwasser. Die künstlichen Süsstoffe Acesulfam und Sucralose können naturgemäss schlecht biologisch abgebaut werden, so auch auf den ARA. Sie gelangen dadurch in grossen Mengen in die Gewässer und können auch im Grundwasser nachgewiesen werden. Es sind keine ökotoxikologischen Wirkungen auf Gewässerlebewesen bekannt.

Cyclamat weist auf der ARA Fehraltorf und der ARA Meilen auffällige Konzentrationen im Bereich von 1.4 bis 1.7 µg/L auf und könnte durch Süsstoffhersteller verursacht sein. Sacharin weist auf der ARA Affoltern a. A. und der ARA Dietikon Auffälligkeiten im Bereich von 0.7 bis 0.8 µg/L auf. Im Vergleich zu Acesulfam und Sucralose kommen die beiden Substanzen jedoch in geringen Konzentrationen vor. Insgesamt weist die Sucralose die höchsten Konzentrationen, mit 4 bis 12 µg/L, auf.

4.1.12. Elemente

Die Konzentrationen von Elementen lassen Rückschlüsse auf anthropogene Einwirkungen und in einzelnen Fällen auch auf bestimmte Branchen zu [5]. Bei allen ARA liegen die Antimon-Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze von 0.15 µg/L. Bei den meisten ARA liegen sie im Bereich von 0.3 µg/L. Auffällige Konzentrationen weisen Proben der ARA Winterthur und der ARA Fehraltorf auf. Bei der ARA Winterthur liegen beide Proben in einem erhöhten Konzentrationsbereich zwischen 2.6 und 3.4 µg/L, was auf eine industrielle oder gewerbliche Herkunft deuten könnte. Die hohe Konzentration von 33 µg/L im Ablauf der ARA Fehraltorf könnte auch auf eine unsachgemässe Entsorgung zurückzuführen sein. Die höchste Antimon-Konzentration in den 64 Proben der Eawag-Studie zu Elementflüssen in Schweizer ARA lag bei 8.1 µg/L also einen Faktor 4 tiefer [5]. In der Schweiz wird Antimon vorwiegend als Katalysator und Stabilisator für Kunststoffe (PET, Polyester, PVC), zur Vergütung von Bildschirmröhren oder als Gleitmittel in Bremsbelägen eingesetzt. Bromierte und chlorierte Flammschutzmittel enthalten ebenfalls Antimon. Sie werden vorwiegend in Kunststoffprodukten eingesetzt [24].

Brom weist im Ablauf der ARA Dietikon und der ARA Winterthur Konzentrationen im Bereich von 1 - 1.6 mg/l auf. Die hohen Konzentrationen lassen sich durch die Entsorgungsbetriebe (Kehrichtverbrennungsanlagen) in den Einzugsgebieten der beiden ARA begründen. Der gleiche Befund trifft auf Bromid zu (vgl. Standard-Abwasserparameter in Kapitel 4.1.13).

Die ARA Dübendorf weist bei einer Probe Silber-Konzentrationen von knapp 7 µg/L auf und liegt damit nahezu einen Faktor 40 über der höchsten Konzentration der Eawag-Studie zu Elementflüssen in Schweizer ARA [5]. Eine mögliche Ursache ist ein Edelmetallgalvanik-Betrieb.



Die ARA Regensdorf weist bei einer Probe auffällige Titan-Konzentrationen auf. Die Titankonzentrationen liegen bei sämtlichen ARA über der Bestimmungsgrenze. Es lässt sich keine definitive Aussage zur Ursache der leicht erhöhten Konzentration machen.

Für Antimon im Ablauf der ARA Fehraltorf und ARA Winterthur, für Titan im Ablauf der ARA Regensdorf sowie Silber im Ablauf der ARA Dübendorf ist unklar, wer die Verursacher sein könnten.

Bei allen Kläranlagen treten Aluminium- und Eisen-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze auf. Aluminium und Eisen kommen in Fällmitteln vor, welche auf Kläranlagen eingesetzt werden. Auffällige Konzentrationen gemäss den Beurteilungskriterien in Kapitel 3.2.3 zeigen sich für Aluminium bei einer Probe im Ablauf der ARA Wädenswil (0.1 mg/l) und für Eisen bei einer Probe im Ablauf der ARA Regensdorf (0.9 mg/l). Allerdings weisen diverse ARA Eisen-Konzentrationen von über 0.2 mg/l auf. Es lassen sich keine Rückschlüsse auf betriebliche Einleiter ziehen, da die Aluminium- und Eisenkonzentrationen durch die Kläranlagen beeinflusst sind.

Phosphor weist analog zu Orthophosphat auffällig hohe Konzentrationen im Ablauf der ARA Stammheim auf und wird im nachfolgenden Kapitel beurteilt.

4.1.13. Standard-Abwasserparameter

Die ARA Winterthur und die ARA Dietikon weisen erhöhte Konzentrationen von Bromid im Bereich von 600 bis 1'500 mg/l auf. Die Verursacher für die hohen Konzentrationen sind Entsorgungsbetriebe (u. a. Kehrrichtverbrennungsanlagen) in den Einzugsgebieten der beiden ARA.

Im Ablauf der ARA Stammheim sind die DOC-Konzentrationen etwas höher als bei den übrigen ARA. Dies könnte von schlecht abbaubaren organischen Substanzen betrieblicher Herkunft stammen.

Die übrigen Parameter zeigen keine Auffälligkeiten, welche sich nicht über betriebliche Gegebenheiten begründen lassen. Beispielsweise verfügt die ARA Stammheim über keine chemische Phosphorfällung und weist deshalb deutlich höhere Phosphor- und Orthophosphat-Konzentrationen im Ablauf auf als die übrigen ARA.

4.2. Suspect- und Non-Target-Analytik

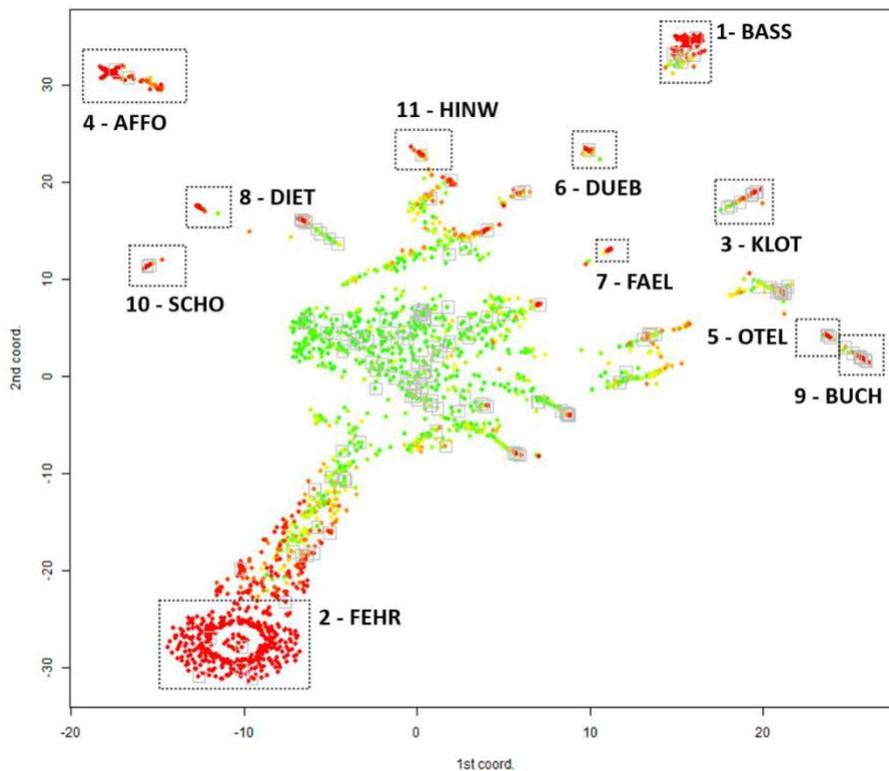
4.2.1. Suspect- und Non-Target-Screening – Identifikation

Im Rahmen des Suspect-Screenings wurde für insgesamt 87 Substanzen und ca. 800 homologe Substanzen überprüft, ob Signale bei den entsprechenden exakten Massen vorhanden sind. Bei dem auf die Identifikation abzielenden Non-Target-Screening wurden 185 übereinstimmende, auffällige Signale herausgefiltert. Für diese Signale wurde durch Nachmessungen zusätzliche Informationen gewonnen, die dann zur Identifikation möglicher zugrundeliegender Substanzen mit Datenbanken verglichen wurden. Für 28 Signale konnten dadurch ein bis mehrere Substanzvorschläge gemacht werden.

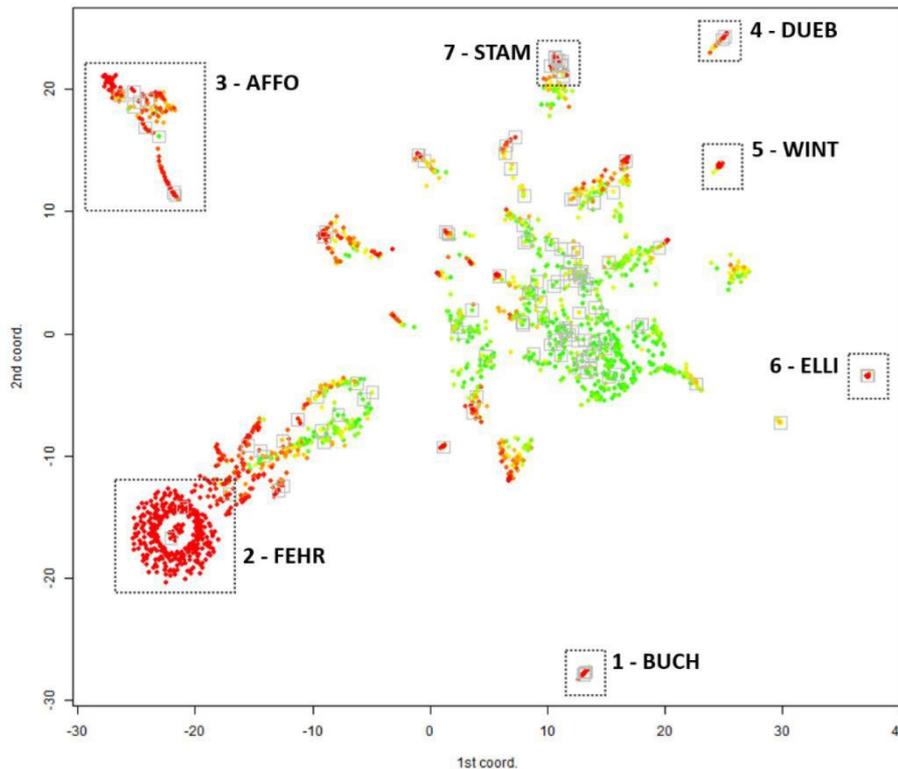
Sowohl für das Suspect-Screening als auch für die Non-Target-Identifikation wären die nächsten Schritte eine Plausibilisierung der positiven Befunde unter Verwendung aller verfügbaren Messinformationen und anschliessend die Bestätigung durch Nachmessung von Referenzstandards. Der nötige Aufwand für diese Arbeiten liegt im Bereich von Monaten und war nicht Teil des vorliegenden Projekts.

4.2.2. Non-Target Screening – Charakterisierung

Bei der Charakterisierung des Verhaltens aller Signale wird der Intensitätsverlauf aller detektierten Signale über verschiedenen Proben hinweg charakterisiert und diese nach ihrer Ähnlichkeit gruppiert. Bei der durchgeführten Clusteranalyse wurden die Daten der 22 ARA getrennt für die beide Beprobungszeiträume ausgewertet. Insgesamt wurden je an die 2'350 Signalverläufe verwendet. Das Endprodukt dieser Analyse ist die in Abbildung 5 gezeigte Visualisierung, bei der Signale mit einem ähnlichen Intensitätsmuster näher beieinander und unterschiedliche Signale weiter voneinander entfernt angeordnet werden. Die zentral angeordneten grünen Punkte deuten auf gewöhnliche Abwasserinhaltsstoffe hin, während die roten Punktwolken am Rand auf ARA mit einer besonderen Abwasserzusammensetzung hindeuten.



a) Juni



b) Oktober

Abbildung 5: LargeVis-Cluster mit Einfärbung der Profil-Punkte nach Seltenheit (grün: häufig, rot: selten). Die relative Lage der Profil-Punkte verweist auf Ähnlichkeiten in den Intensitätsverteilungen über die ARA. Grosse, gestrichelte Boxen verweisen auf besonders auffällige ARA mit spezieller Abwasserzusammensetzung. Kleine, graue Rechtecke zeigen zudem Treffer aus der Target- und Suspect-Analytik.

Beim ersten Beprobungszeitraum waren 11 Cluster besonders auffällig, die auf ARA mit einer jeweiligen speziellen Abwasserzusammensetzung hindeuten. Beim zweiten Beprobungszeitraum zeigten noch sieben ARA ein besonderes Muster. Bei beiden Zeiträumen waren die ARA Fehrlort (FEHR), ARA Affoltern (AFFO) und ARA Dübendorf (DUEB) auffällig, was auf spezifische aber dennoch wiederholte Stoffeinleitungen hindeuten. Ganz besonders fällt die ARA Fehrlort auf, da bei beiden Beprobungen die Cluster mit den meisten Signalen auf diese ARA zurückzuführen sind.

Um die Hintergründe der speziellen Abwasserzusammensetzung der auffälligen ARA weiter abzuklären, können zwei Strategien verfolgt werden. Zum einen können zugrundeliegende Substanzen von auffälligen Einzelsignalen über die in Kap. 3.3.2 beschriebenen Non-Target-Identifikation aufgeklärt werden. Zum anderen kann durch weitere Probenahmen im Einzugsgebiet die Herkunft der speziellen Abwasserzusammensetzung geklärt werden. Dieser Aufwand ist vor allem gerechtfertigt, wenn zusätzliche Hinweise auf problematische Einleitungen vorliegen.

Die Schlussfolgerungen und Empfehlungen zum Suspect- und Non-Target-Screening sind in Anhang 5 erläutert.

5. Schlussfolgerungen

Eine grosse Bandbreite an chemischen Substanzen wurde im Rahmen dieser Studie zur Belastung Zürcher Gewässer mit industriellem und gewerblichem Abwasser aus «Indirekteinleitern» gemessen. Deren Abwässer werden einer ARA zugeleitet und mit dem kommunalen Abwasser gereinigt. Damit konnten die Proben aus dem Ablauf von ARA und nicht aus dem Ablauf der Betriebe erhoben werden. Inhaltsstoffe, welche dort detektiert werden, lassen sich schwer oder überhaupt nicht in der ARA abbauen und werden somit in die Gewässer eingeleitet. Abhängig von deren Toxizität können sie damit eventuellen chronischen oder sogar akuten Schaden in unseren Gewässern verursachen.

In der Vergangenheit deckte die Substanzauswahl für die quantitativen Untersuchungen nur einen Bruchteil der in der Industrie und im Gewerbe eingesetzten und potentiell gewässerschädigenden Substanzen ab. Aus diesem Grund kamen neuartige methodische Auswertungsansätze, wie das Suspect- und Non-Target-Screening, zum Einsatz. Diese werden aktuell in der Forschung eingesetzt und haben ein enormes Potential den immisionsseitigen Ansatz zu erweitern. Das dafür notwendige Instrument der Flüssigchromatographie gekoppelt an die hochauflösende Massenspektrometrie wird seit einigen Jahren im AWEL Gewässerschutzlabor genutzt. Mit diesen neuen Ansätzen hat nun der Kanton Zürich eine Erweiterung seiner bestehenden Analysemethoden getestet und mit solchen qualitativen Untersuchungen Neuland betreten.

Anhand dieser Studie wurde nur eine relativ geringe Anzahl an Hinweisen für betriebliche Indirekteinleiter gefunden, was seitens Gewässerschutz im Kanton Zürich ein positives Zeichen darstellt. Nicht auszuschliessen ist allerdings die Möglichkeit, dass die beschränkte Anzahl an Hinweisen auf die kurze Beobachtungsdauer (zwei Wochenmischproben pro ARA) zurückzuführen ist. Die Substanzen aus Industrie und Gewerbe gelangen oft unregelmässig ins Abwasser. Die definitive Zuordnung von Substanzen zu bestimmten Quellen bedarf in der Regel viele Auswertungen und Messungen, vor allem mit Berücksichtigung des Eintrags über die Zeit. Beispielsweise wurden in Rhone und Rhein besonders hohe Konzentrationen an Wirkstoffen durch eine zeitliche und örtliche Eingrenzung als Substanzen aus der Industrie identifiziert. Im Idealfall kann damit sogar die Quelle identifiziert werden [15], [25]. Für zukünftige Studien sind damit längere Beprobungsphasen einzuplanen.

Zu berücksichtigen sind auch spezielle Situationen, wie kleine Einleiter bei grossen ARA. Trotz relevanter und gewässerschädigender Einträge sind die Signale deren Abwassermatrix aufgrund grosser Verdünnung mit Einträgen aus kommunalen Haushalten teilweise kaum erkennbar.

Einzelne Problemstoffe, wie Dioxan oder Naphtalin-2-sulfonat, wurden dennoch in erhöhten Konzentrationen gefunden und konnten auch Hinweise auf die möglichen Verursacher liefern. Der betriebliche Umweltschutz des Kantons Zürich hat diesbezüglich mit



einzelnen Betrieben Kontakt aufgenommen und abgeklärt, ob zweckmässige Massnahmen zur Reduktion des Eintrags getroffen werden können. Solche Massnahmen im Managementbereich sind der Ersatz der eingesetzten Betriebsmittel durch unproblematische Produkte oder die Anpassung der Abwasserströme. Gegebenenfalls kann auch ein Ausbau der Abwasservorbehandlung verfügt werden, in Abhängigkeit vom Stand der Technik. Der Stand der Technik für die Abwasservorbehandlung wird aktuell vom VSA in einem schweizweiten Projekt für verschiedene Branchen zusammengefasst und definiert.

Als zusätzlicher Gewinn gilt, dass der Messdatensatz dieser Studie auch für zukünftige neuartige Auswertemethoden genutzt werden kann, um vielen weiteren schädlichen Substanzen auf die Spur zu kommen. Wichtig ist nun die Vernetzung mit ähnlichen Datensätzen auf kantonaler und nationaler Ebene voranzutreiben. Daten können harmonisiert und verschiedenen Interessen zugänglich gemacht werden. Innovative Auswertungen könnten zukünftig neue Erkenntnisse ermöglichen.

Aktuell sind weitere Projekte und Untersuchungen, die den komplementären Ansatz der emissionsbezogenen und immissionsbezogenen Untersuchungen verfolgen, in Planung. Sie sollen schweizweit und über die kantonalen Netzwerke sowie den Bund koordiniert werden. Im Rahmen des Kompetenznetzwerks der Gewässer- und Umweltlaboratorien Lab'Eaux werden die verschiedenen Screening-Ansätze der Kantone in einer Fachgruppe diskutiert und verglichen. Dabei ist auch eine schweizweite Datensammlung der hochauflösenden Massenspektrometerdaten in Planung, welche durch eine zentrale Datenauswertung ein effektiveres Substanz-Screening ermöglichen könnte. Im BAFU-Projekt «Situationsanalyse von Stoffeinträgen aus Industrie und Gewerbe», ausgeführt durch den VSA, werden einzelne relevante Industriebranchen identifiziert [26]. Diese werden in Folgeprojekten untersucht, um problematische Stoffe und Stoffgruppen in Zusammenarbeit mit den Branchenverbänden emissionsseitig zu identifizieren. Dazu werden integrative immissionsseitige Ansätze, wie die Identifizierung von toxischen Abwasserströmen durch Biotests, kombiniert.

Studien wie diese sowie der Aufbau und die konsequente Pflege von national harmonisierten Datensätzen erlauben zukünftig eine Erweiterung der herkömmlichen kantonalen und nationalen Überwachungsprogramme und die Weiterentwicklung des integralen Gewässerschutzes.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Amt für Umwelt und Energie des Kantons St. Gallen (2016): *Mikroverunreinigungen in Abläufen von Abwasserreinigungsanlagen – Suche nach relevanten Emissionsquellen, Ergebnisse der Messkampagne 2016.*
- [2] AWEL, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (Juli 2020): *Elimination von Mikroverunreinigungen auf Abwasserreinigungsanlagen – Planung des Kantons Zürich – Aktualisierung 2020.*
- [3] AFU Appenzell Ausserrhoden (Dez. 2017): Persönliche Mitteilung von Valentin Lanz.
- [4] Richardson S. D., Ternes T. (2017): Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*, S. 4614-4648.
- [5] Vriens B. et al. (2017): Quantification of Element Fluxes in Wastewaters: A Nationwide Survey in Switzerland, *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 10943-10953.
- [6] VSA-Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen (Apr. 2018): Persönliche Mitteilung von Michele Heeb.
- [7] Anliker S., Loos M., Comte R., Ruff M., Fenner K., Singer H. (2020): Assessing Emissions from Pharmaceutical Manufacturing Based on Temporal High-Resolution Mass Spectrometry Data, *Environ. Sci. Technol.*, 54, 4110–4120.
- [8] Götz C.W., Kase R. und Hollender J. (2011): „Mikroverunreinigungen - Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf.
- [9] Wittmer I., Junghans M., Singer H. und Stamm C. (2014), "Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen". Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf.
- [10] Dax A., Stravs M., Stamm C., Ort C., la Cecilia D., Singer H. (2020): MS²Field: Mikroverunreinigungen mobil messen, *Aqua & Gas*, 12, 14-19.
- [11] Krauss M., Singer H., Hollender J. (2010): LC-high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns, *Anal. Bioanal. Chem.*, 397, 943–951.
- [12] Kiefer K., Müller A., Singer H., Hollender J., Reinhardt M. (2019): Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grundwasser, *Aqua und Gas*, 11, 14-23.
- [13] Singer H., Wässner A., Mc Ardell C., Fenner K. (2016): Rapid Screening for Exposure to “Non-Target” Pharmaceuticals from Wastewater Effluents by Combining HRMS-

- Based Suspect Screening and Exposure Modeling, Environ. Sci. Technol., 50, 6698-6707.
- [14] Moschet C., Piazzoli A., Singer H., Hollender J. (2013): Alleviating the Reference Standard Dilemma Using a Systematic Exact Mass Suspect Screening Approach with Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry, Anal. Chem. 2013, 85, 10312-10320.
- [15] Mazacek J., Ruppe S., Griesshaber D., Langlois I., Dolf R., Singer H., Leve J., Hofacker A., Leu C. (2016): Vom Unfall Zur Präventiven Überwachung, Aqua und Gas, 66, 66-75.
- [16] Schollée J., Bourgin M., von Gunten U., McArdell C., Hollender J. (2018): Non-target screening to trace ozonation transformation products in a wastewater treatment train including different post-treatments, Water Research, Nr. 142.
- [17] Martin Loos (2019), enviMass version 3.5 LC-HRMS trend detection workflow - R package. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1213098>
- [18] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2010): Auswertungsbericht Röntgenkontrastmittel. Bericht Nr. 187.
- [19] Hillenbrand T. et al. (2014): Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikro-schadstoffen in die Gewässer. Texte 85/2014. Umwelt Bundesamt, 2014.
- [20] Lienert, J.; Koller, M.; Konrad, J.; McArdell, C. S.; Schuwirth, N. (2011) Multiple-criteria decision analysis reveals high stakeholder preference to remove pharmaceuticals from hospital wastewater, Environmental Science and Technology, 45(9), 3848-385.
- [21] Qualitätskriterienvorschläge Oekotoxzentrum (November 2020): <https://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschlaege-oekotoxzentrum/>
- [22] OECD (2009): The 2007 OECD List of High Production Volume Chemicals, ENV/JM/MONO(2009) 40.
- [23] Ochsenbein U., Krebs R. (2005): Fliessgewässerbericht 2001 – 2004, Schwerpunkt Emmental, Amt für Gewässerschutz und Abfallwirtschaft des Kantons Bern Gewässer- und Bodenschutzlabor.
- [24] Mathys R., Dittmar J., Johnson C.A. (2007): Antimony in Switzerland: A substance flow analysis. Environmental studies no. 0724. Federal Office for the Environment, Bern. 149 pp.
- [25] Bernard M., Arnold C. (2008): *Micropolluants dans les eaux du Rhône - Micropolluants in the water of the river Rhône, Campagne 2007*, Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., 2008, 139-148.



- [26] Wunderlin, P., Gulde, R., Zimmermann-Steffens, S. (2021). Situationsanalyse «Stoffeinträge aus Industrie und Gewerbe in Gewässer». Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA), Glattbrugg.

Anhang 1: Daten Kläranlagen und Industrien

In der folgenden Tabelle sind die Verfahrensstufen der 22 ausgewählten ARA dargestellt. Die Probenahmen erfolgten lediglich im Ablauf der ARA.

	ARA	Rechen	Sandfang	Fettfang	VKB	BB	NKB	P-Elimination	MV	Filter
1	AFFO	x	x	-	x	x	x	x	-	-
2	BASS	x	x	x	x	x	x	x	x	x
3	BAUM	x	x	-	x	SBR	SBR	x	-	x
4	BUCH	x	x	-	x	x	x	x	-	-
5	DIET	x	x	x	x	FB	-	x	-	x
6	DUEB	x	x	x	x	x	x	x	x	x
7	ELLI	x	x	x	x	x	x	x	-	-
8	FAEL	x	x	x	x	x	x	x	-	x
9	FEHR	x	x	x	x	x	x	x	-	-
10	GOSS	x	x	-	x	x	x	x	-	x
11	HINW	x	x	-	-	FB	-	x	-	x
12	KLOT	x	x	x	x	x	x	x	-	x
13	MEIL	x	x	x	x	FB	-	x	-	x
14	OTEL	x	x	-	x	x	x	x	-	-
15	REGE	x	x	-	x	x	x	x	-	x
16	RUET	x	x	x	x	x	x	x	-	x
17	SCHO	x	x	-	x	x	x	x	-	-
18	STAM	x	x	-	x	x	x	-	-	-
19	WAED	x	x	-	x	x	x	x	-	x*
20	WETZ	x	x	x	x	x	x	x	-	x
21	WINT	x	x	-	x	x	x	x	-	x
22	ZUER	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Tabelle 5: Verfahrensstufen der 22 ARA, die für die Messkampagnen ausgewählt wurden; Stand 2018; *nicht alle Strassen, Membranfilter

Die Anlagen verfügen in der Regel über Rechenanlage, Sandfang, Vorklärung, Biologiestufe, Nachklärung und in manchen Fällen auch über eine Filtration. Die ARA Dietikon, Hinwil und Meilen sind mit einer Festbettbiologie (ohne Nachklärung) ausgerüstet. Die ARA Hinwil wird zusätzlich mit einer Hochlaststufe betrieben. Die ARA Bauma mit SBR-Reaktoren wird ohne separate Nachklärung betrieben. Zum Zeitpunkt der Messkampagnen im Jahr 2018 waren die ersten drei ARA im Kanton Zürich (ARA Dübendorf, ARA Zürich Werdhölzli und ARA Bassersdorf) bereits mit einer Reinigungsstufe zur Elimination von Mikroverunreinigungen (Ozonung) ausgerüstet. Alle ausgewählten ARA, mit Ausnahme von der ARA Stammheim, haben Anforderungen zur Phosphorelimination.

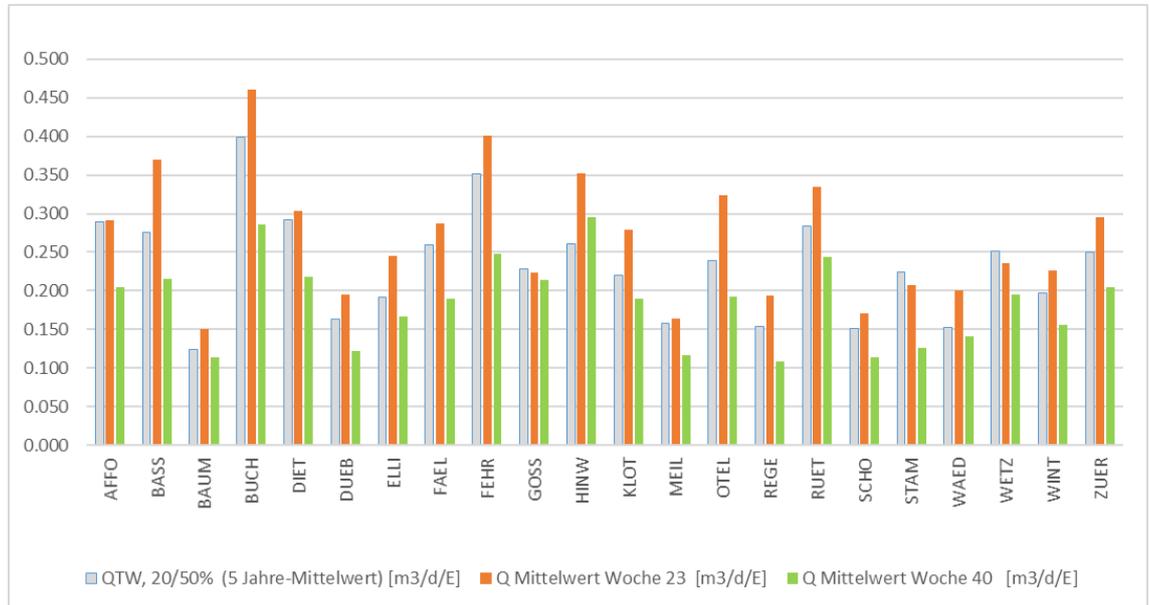


Abbildung 6: Trockenwetterabfluss der ausgewählten Kläranlagen sowie normierter Abfluss während den beiden Probenahmen (Kalenderwoche 23 und 40 2018)

ARA	Q _{TW, 20/50%} (5 Jahre-Mittelwert) [m³/d]	KW 23/2018: Abwassermenge TWA 85% [m³/d]						
		Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4	Tag 5	Tag 6	Tag 7
AFFO	7'219	8'006	6'320	6'945	5'905	11'770	6'185	5'829
BASS ^{NKB}		11'475	6'384	6'144	5'902	13'583	7'944	6'733
BASS	6'213	11'475	6'384	6'144	5'902	13'583	7'944	6'733
BAUM	1'241	2'736	1'713	1'274	1'082	1'482	1'073	1'138
BUCH	3'984	4'179	3'655	5'623	3'409	8'182	3'576	3'577
DIET	32'135	30'039	28'183	28'209	41'140	39'790	38'127	28'520
DUEB ^{NKB}		22'350	22'150	17'530	16'060	29'330	26'370	15'460
DUEB	17'780	22'350	22'150	17'530	16'060	29'330	26'370	15'460
ELLI	2'688	4'165	2'952	2'622	2'612	5'833	3'183	2'715
FAEL	11'699	17'505	9'834	12'484	9'656	21'226	10'101	9'848
FEHR	4'215	8'433	4'398	3'715	3'513	7'452	3'208	2'937
GOSS	3'423	4'810	3'194	2'838	2'780	3'989	2'916	2'983
HINW	5'486	10'140	7'816	6'295	6'288	9'299	6'242	5'608
KLOT	14'355	18'230	15'320	14'520	15'490	25'480	24'400	13'830
MEIL	8'244	9'763	6'754	6'924	9'012	12'509	8'023	6'570
OTEL	1'842	1'983	1'705	3'806	2'091	4'529	1'681	1'677
REGE	4'601	5'447	3'955	6'185	5'692	8'895	4'715	5'739
RUET	4'533	8'322	5'592	4'664	4'194	5'966	4'648	4'050
SCHO	618	1'345	623	540	470	885	626	409
STAM	785	-	842	550	521	1'059	852	523
WAED	6'685	12'836	8'028	7'318	5'353	7'881	9'927	10'227
WETZ	9'323	11'087	9'222	7'720	7'456	10'207	7'721	7'525
WINT	39'434	53'900	42'693	35'300	26'716	66'837	55'889	34'635
ZUER ^{NKB}		181'343	161'551	158'894	170'870	184'447	264'701	180'218
ZUER	167'782	179'812	159'994	157'392	196'459	243'850	269'926	177'130

Tabelle 6: ARA-Abflussmengen in der Kalenderwoche 23.

ARA	Q _{TW} , 20/50% (5 Jahre- Mittelwert) [m ³ /d]	KW 40/2018: Abwassermenge TWA 85% [m ³ /d]						
		Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4	Tag 5	Tag 6	Tag 7
AFFO	7'219	5'764	5'341	5'338	5'005	4'802	4'814	4'763
BASS ^{NKB}		5'366	5'057	4'969	4'695	4'567	4'688	4'520
BASS	6'213	5'366	5'057	4'969	4'695	4'567	4'688	4'520
BAUM	1'241	1'152	1'195	1'184	1'087	1'141	1'126	1'077
BUCH	3'984	3'172	2'966	2'844	2'734	2'778	2'804	2'749
DIET	32'135	25'363	25'152	24'640	24'010	22'808	22'863	23'325
DUEB ^{NKB}		14'200	14'030	14'110	13'560	11'960	11'910	12'900
DUEB	17'780	14'200	14'030	14'110	13'560	11'960	11'910	12'900
ELLI	2'688	2'614	2'442	2'528	2'391	2'119	2'029	2'158
FAEL	11'699	9'188	8'818	8'663	8'221	8'118	8'133	8'793
FEHR	4'215	5'271	3'102	2'885	2'820	2'629	2'088	2'051
GOSS	3'423	3'834	3'434	3'307	3'088	3'014	2'942	2'905
HINW	5'486	8'065	6'402	6'208	6'247	5'590	5'383	5'423
KLOT	14'355	13'320	13'180	13'170	11'010	10'930	12'270	12'610
MEIL	8'244	6'896	6'328	6'225	6'039	5'538	5'455	5'769
OTEL	1'842	1'644	1'545	1'548	1'386	1'406	1'421	1'407
REGE	4'601	3'445	3'373	3'303	3'311	3'176	3'065	3'056
RUET	4'533	4'858	4'388	3'958	3'642	3'536	3'506	3'444
SCHO	618	636	536	445	441	443	385	389
STAM	785	489	460	462	427	434	409	404
WAED	6'685	7'392	6'450	6'044	6'149	5'897	5'590	5'868
WETZ	9'323	8'604	7'245	7'303	7'328	6'951	6'713	6'303
WINT	39'434	33'079	33'487	31'400	31'831	30'332	29'689	29'400
ZUER ^{NKB}		178'047	140'186	135'809	135'963	124'543	118'533	127'415
ZUER	167'782	178'047	140'186	135'809	135'963	124'543	118'533	127'415

Tabelle 7: ARA-Abflussmengen in der Kalenderwoche 40.

Probenlogistik, Probenanalysen, Datenauswertung und Berichterstattung wurden AWEL-intern, aber auch durch externe Auftrag- und Projektpartner durchgeführt. Diese sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst.

	Ansprechperson	Probenlogistik	Analytik ^a	Datenauswertung & -Interpretation	Berichterstattung
AWEL	L. Kovalova	x	x	x	x
VSA	R. Gulde	-	-	Screening	x
Bachema	S. Ruckstuhl	x	x	Screening	x ^e
TZW Karlsruhe	F. Sacher	-	x	-	-
Envi Bee	M. Loos	-	-	Screening	x ^{e, z}
University Luxembourg	E. Schymanski	-	-	Screening	x ^e
EBP	S. Spycher	-	-	x	x

Tabelle 8: Antrag- und Projektpartner; ^a siehe Tabelle Anhang 2; ^e eigener Bericht; ^z Zusammenfassung Screening

Anhang 2: Substanzliste Quantitative Analytik

	TP	Analytik Durchführung	Analyse (Analytik Paket)	Bestimmungsgrenze (BG) [µg/L]
Chemikalien mit hohem Produktionsvolumen (Produktionsvolumen in EU)				
Amidosulfonat (10'000-100'000 T/Jahr)		TZW Karlsruhe	KZW-1	5.0
Triethylphosphat (10'000-100'000 T/Jahr)		TZW Karlsruhe	KZW-1	0.125
2-Naphtalinsulfonat (1'000-10'000 T/Jahr)		TZW Karlsruhe	KZW-1	0.1
1,4- Dioxan (1'000-10'000 T/Jahr)		TZW Karlsruhe	KZW-1	0.025 (KW23) 0.125 (KW 40)
Trifluormethansulfonat (1'000+ T/Jahr)		TZW Karlsruhe	KZW-1	0.050
Ionische Flüssigkeiten (Kationen mit Seitenkette)				
1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium (BMPyrr)		Bachema	B-1	0.1 (KW23) 0.05 (KW 40)
1-Butyl-3-methyl-imidazolium (BMIM)		Bachema	B-1	0.1 (KW23) 0.05 (KW 40)
1-Butyl-4-methylpyridinium (4-MBP)		Bachema	B-1	0.1 (KW23) 0.05 (KW 40)
1-Ethyl-3-methyl-imidazolium (EMIM)		Bachema	B-1	0.1 (KW23) 0.02 (KW 40)
1-Ethylpyridinium (1EP)		Bachema	B-1	0.1 (KW23) 0.05 (KW 40)
1-Hexyl-3-methyl-imidazolium (HMIM)		Bachema	B-1	0.1 (KW23) 0.05 (KW 40)
1-Methyl-3-octyl-imidazolium (OMIM)		Bachema	B-1	0.1 (KW23) 0.02 (KW 40)
1-Methyl-3-propyl-imidazolium (PMIM)		Bachema	B-1	0.1 (KW23) 0.05 (KW 40)
Butyl-trimethyl-ammonium (N1114)		Bachema	B-1	0.1 (KW23) 0.02 (KW 40)
Komplexbildner				
<i>Phosphonate</i>				
ATMP		TZW Karlsruhe	KZW-2	0.1
HEDP		TZW Karlsruhe	KZW-2	0.1
EDTMP		TZW Karlsruhe	KZW-2	0.1
HDTMP		TZW Karlsruhe	KZW-2	0.1
DTPMP		TZW Karlsruhe	KZW-2	0.1
PBTC		TZW Karlsruhe	KZW-2	0.1
<i>«Klassische» Komplexbildner</i>				
EDTA		Bachema	B-2	5.0
NTA		Bachema	B-2	5.0
Endokrine Disruptoren (Hormonaktive Substanzen)				
Bisphenol A,		TZW Karlsruhe	KZW-3	0.025
tert.-Oktylphenol		TZW Karlsruhe	KZW-3	0.025

iso-Nonylphenol		TZW Karlsruhe	KZW-3	0.025
Korrosionsschutzmittel				
Benzotriazol		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Methylbenzotriazol		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Aniline und Chloraniline				
Anilin		Bachema	B-3	0.1
Chlor-3-Methylanilin-2		Bachema	B-3	0.1
Chlor-4/5-Methylanilin-2		Bachema	B-3	0.1
Chlor-6-Methylanilin-2		Bachema	B-3	0.1
Chloranilin-2		Bachema	B-3	0.1
Chloranilin-3		Bachema	B-3	0.1
Chloranilin-4		Bachema	B-3	0.1
Dichloranilin-2,3		Bachema	B-3	0.1
Dichloranilin-2,4		Bachema	B-3	0.1
Dichloranilin-2,5		Bachema	B-3	0.1
Dichloranilin-2,6		Bachema	B-3	0.1
Dimethylanilin-2,4/2,6		Bachema	B-3	0.1
Dimethylanilin-3,5		Bachema	B-3	0.1
Dimethylanilin-N,N		Bachema	B-3	0.1
Ethoxy-2-Anilin		Bachema	B-3	0.1
Nitrotoluol-2		Bachema	B-3	0.1
Nitrotoluol-4		Bachema	B-3	0.1
Toluidin-m		Bachema	B-3	0.1
Toluidin-o		Bachema	B-3	0.1
Toluidin-p		Bachema	B-3	0.1
Trichloranilin-2,4,6		Bachema	B-3	0.1

Organische Summenparameter				
Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor		TZW Karlsruhe	KZW-4	1.0
Reine Biozide				
DEET		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Irgarol 1051		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Triclosan		AWEL	HPLC-MS/MS	0.1
Pestizide, Fungizide				
Azoxystrobin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Carbendazim		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Cyproconazole		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Cyprodinil		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Diethofencarb		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Dimethomorph		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Epoxiconazole		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Fenpropimorph		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Fludioxonil		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Iprovalicarb		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Metalaxyl		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Oxadixyl		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Penconazol		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Propamocarb		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Propiconazol		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Pyraclostrobin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Pyrimethanil		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Spiroxamin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Tebuconazole		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Pestizide, Herbizide				
2,4-D		AWEL	HPLC-MS/MS	0.1
2,4-DB		AWEL	HPLC-MS/MS	0.5
2,6-Dichlorbenzamid	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Asulam		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Atrazin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Bentazon		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Boscalid		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Chloridazon		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Chlortoluron		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Cyanazin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Desethylatrazin	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Desethyl-Terbutylazin	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Desphenyl-chloridazon	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Dimethachlor		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Dimethenamid		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Dimethenamid ESA	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.1
Diuron		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Ethofumesat		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Hexazinon		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Iodosulfuron-methyl		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Ioxynil		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Isoproturon		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Lenacil		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Linuron		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05

MCPA		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
MCPB		AWEL	HPLC-MS/MS	0.2
Mecoprop		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Mefenpyr		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Metamitron		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Metazachlor		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Metazachlor ESA	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.1
Metazachlor OXA	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.2
Methabenzthiazuron		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Methyl-desphenyl-chloridazon	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Metobromuron		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Metolachlor		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Metolachlor ESA	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Metolachlor OXA	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.1
Metoxuron		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Metribuzin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.2
Metsulfuron-methyl		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Monolinuron		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Napropamide		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Nicosulfuron		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Pendimethalin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Propachlor		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Propachlor ESA	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.2
Propachlor OXA	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.5
Propyzamide		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Simazin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Tebutam		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Terbutylazin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Terbutryn		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Thifensulfuron-methyl		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Pestizide, Insektizide				
Chlorpyrifos		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Diazinon		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Dimethoat		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Imidacloprid		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Malathion		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Methoxyfenozide		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Pirimicarb		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Pymetrozine		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Thiacloprid		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Thiamethoxam		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Arzneimittel				
4-Acetamidoantipyrin	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
4-Formylaminoantipyrin	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.2
Acetylsulfamethoxazol (N4-AcSMX)	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Acyclovir		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Amisulprid		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Atenolol		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Azithromycin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Bezafibrat		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Candesartan		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Carbamazepin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05

Carbamazepin-10,11-dihydro-10,11-dihydroxy	TP	AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Citalopram		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Clarithromycin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.2
Diclofenac		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Erythromycin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Gabapentine		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Hydrochlorothiazid		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Iopromid		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Irbesartan		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Lamotrigin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.1
Lidocain		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Mefenaminsäure		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Metformin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.1
Metoprolol		AWEL	HPLC-MS/MS	0.1
Naproxen		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Paracetamol		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Phenazon		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Primidon		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Sitagliptin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Sotalol		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Sulfamethazin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Sulfamethoxazol		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Sulfapyridin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.2
Tramadol		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Trimethoprim		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Venlafaxin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Süsstoffe				
Acesulfam		AWEL	HPLC-MS/MS	0.02
Cyclamat		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Sacharin		AWEL	HPLC-MS/MS	0.05
Sucralose		AWEL	HPLC-MS/MS	0.1
Elemente				
<i>Alkalimetalle</i>				
Caesium	Cs	AWEL	ICP-MS	HQ
Lithium	Li	AWEL	ICP-MS	0.25
Rubidium	Rb	AWEL	ICP-MS	HQ
<i>Erdalkalimetalle</i>				
Barium	Ba	AWEL	ICP-MS	0.1
Strontium	Sr	AWEL	ICP-MS	4.0
<i>Metalle</i>				
Aluminium	Al	AWEL	ICP-MS	0.8
Blei	Pb	AWEL	ICP-MS	0.15
Cadmium	Cd	AWEL	ICP-MS	0.01
Chrom	Cr	AWEL	ICP-MS	0.1
Cobalt	Co	AWEL	ICP-MS	0.15
Eisen	Fe	AWEL	ICP-MS	2.5
Gold	Au	AWEL	ICP-MS	HQ
Hafnium	Hf	AWEL	ICP-MS	HQ
Indium	In	AWEL	ICP-MS	HQ
Iridium	Ir	AWEL	ICP-MS	HQ
Kupfer	Cu	AWEL	ICP-MS	0.1
Mangan	Mn	AWEL	ICP-MS	0.1



Molybdän	Mo	AWEL	ICP-MS	0.1
Nickel	Ni	AWEL	ICP-MS	0.1
Niob	Nb	AWEL	ICP-MS	HQ
Osmium	Os	AWEL	ICP-MS	HQ
Palladium	Pd	AWEL	ICP-MS	HQ
Platin	Pt	AWEL	ICP-MS	HQ
Quecksilber	Hg	AWEL	ICP-MS	0.01
Rhenium	Re	AWEL	ICP-MS	HQ
Rhodium	Rh	AWEL	ICP-MS	HQ
Ruthenium	Ru	AWEL	ICP-MS	HQ
Scandium	Sc	AWEL	ICP-MS	HQ
Silber	Ag	AWEL	ICP-MS	0.1
Tantal	Ta	AWEL	ICP-MS	HQ
Thallium	Tl	AWEL	ICP-MS	0.1
Titan	Ti	AWEL	ICP-MS	0.1
Vanadium	V	AWEL	ICP-MS	0.15
Wolfram	W	AWEL	ICP-MS	HQ
Yttrium	Y	AWEL	ICP-MS	HQ
Zink	Zn	AWEL	ICP-MS	0.5
Zinn	Sn	AWEL	ICP-MS	0.50
<i>Halbmetalle</i>				
Antimon	Sb	AWEL	ICP-MS	0.15
Arsen	As	AWEL	ICP-MS	0.2
Bor	B	AWEL	ICP-MS	8.0
Bismut	Bi	AWEL	ICP-MS	0.1
Germanium	Ge	AWEL	ICP-MS	HQ
Silicium	Si	AWEL	ICP-MS	HQ
<i>Nichtmetalle</i>				
Phosphor	P	AWEL	ICP-MS	HQ
Schwefel	S	AWEL	ICP-MS	HQ
Selen	Se	AWEL	ICP-MS	0.5
<i>Halogene</i>				
Brom	Br	AWEL	ICP-MS	HQ
Iod	I	AWEL	ICP-MS	HQ
<i>Lanthanoide / Actinoide</i>				
Cer	Ce	AWEL	ICP-MS	HQ
Dysprosium	Dy	AWEL	ICP-MS	HQ
Erbium	Er	AWEL	ICP-MS	HQ
Europium	Eu	AWEL	ICP-MS	HQ
Gadolinium	Gd	AWEL	ICP-MS	HQ
Holmium	Ho	AWEL	ICP-MS	HQ
Lanthan	La	AWEL	ICP-MS	HQ
Lutetium	Lu	AWEL	ICP-MS	HQ
Neodym	Nd	AWEL	ICP-MS	HQ
Praseodym	Pr	AWEL	ICP-MS	HQ
Samarium	Sm	AWEL	ICP-MS	HQ
Terbium	Tb	AWEL	ICP-MS	HQ
Thulium	Tm	AWEL	ICP-MS	HQ
Uran	U	AWEL	ICP-MS	0.15
Ytterbium	Yb	AWEL	ICP-MS	HQ
Standard-Abwasserparameter				
Bromat		AWEL - IC		3.0
Bromid		AWEL - IC		3.0
CSB		AWEL - IC		5.0



DOC		AWEL		2.0
K _j - N		AWEL		0.5
N _{tot}		AWEL		0.1
NH ₄ -N		AWEL		0.1
NO ₂ -N		AWEL		0.024
NO ₃ -N		AWEL		0.078
P _{tot}		AWEL		0.1
PO ₄ -P		AWEL		0.047

Abkürzungen:

TP: Transformationsprodukt

HQ: Halbquantitative Bestimmung. Hinweis: Für Elemente mit halbquantitativer Bestimmung lässt sich keine Bestimmungsgrenze angeben. Beim Zählen der Nachweise wurden bei diesen Elementen nur Konzentrationen über 10 µg/L als Nachweis gezählt.

Anhang 3: Resultate Quantitative Analytik

3.1 Auffälligkeiten pro Substanzklasse

Substanzklasse	Substanz	ARA		
Arzneimittel	Amisulprid	ARA Bauma (2x) ARA Gossau (2x)		
	Iopromid	ARA Winterthur (2x) ARA Zürich (2x)		
Biozide	DEET	ARA Affoltern a. A.		
HPVC	1,4-Dioxan	ARA Affoltern a. A. (2x)		
HPVC	Naphthalin-2-sulfonat	ARA Fehraltorf		
Komplexbildner	ATMP	ARA Stammheim (2x) ARA Fehraltorf (2x)		
		DTPMP	ARA Stammheim (2x) ARA Fehraltorf	
Komplexbildner	EDTMP	ARA Stammheim (2x)		
Komplexbildner	HEDP	ARA Stammheim (2x)		
Komplexbildner	PBTC	ARA Stammheim (2x) ARA Dübendorf ARA Fällanden		
		Pestizide, Fungizid	Metaxyl	ARA Stammheim
		Pestizide, Herbizid	Bentazon	ARA Stammheim
Pestizide, Herbizid	Boscalid	ARA Stammheim		
Pestizide, Herbizid	Desphenyl-chloridazon	ARA Stammheim		
Pestizide, Herbizid	Dimethenamid	ARA Otelfingen		
Pestizide, Herbizid	MCPA	ARA Affoltern a. A. ARA Fällanden		
		Pestizide, Herbizid	Mecoprop	ARA Bassersdorf
Pestizide, Herbizid	Metamitron	ARA Stammheim		
Pestizide, Herbizid	Metazachlor	ARA Buchs		
Pestizide, Herbizid	Metobromuron	ARA Buchs		
Pestizide, Herbizid	Metolachlor	ARA Stammheim ARA Wädenswil		
		Pestizide, Herbizid	Napropamide	ARA Buchs
Pestizide, Herbizid	Propyzamide	ARA Buchs		
Pestizide, Herbizid	Terbutryn	ARA Fällanden (2x)		



Substanzklasse	Substanz	ARA
Pestizide, Insektizid	Dimethoat	ARA Buchs
Pestizide, Insektizid	Pirimicarb	ARA Stammheim ARA Buchs
Süsstoffe	Cyclamat	ARA Fehrltorf ARA Meilen
Süsstoffe	Sacharin	ARA Affoltern a. A. ARA Dietikon
Elemente Metalle	Ag	ARA Dübendorf
Elemente Metalle	Al	ARA Wädenswil
Elemente Halogene	Br	ARA Dietikon (2x) ARA Winterthur (2x)
Elemente Metalle	Fe	ARA Regensdorf
Elemente Nichtmetalle	P	ARA Stammheim
Elemente Halbmetalle	Sb	ARA Fehrltorf
Elemente Halbmetalle	Sb	ARA Winterthur
Elemente Metalle	Ti	ARA Regensdorf
Standard-Abwasserparameter	Bromid	ARA Dietikon (2x) ARA Winterthur (2x)
Standard-Abwasserparameter	PO ₄ -P	ARA Stammheim (2x)

Tabelle 9: Auffälligkeiten nach Substanzklasse (2x = bei beiden Proben auffällig)

3.2 Auffälligkeiten pro ARA

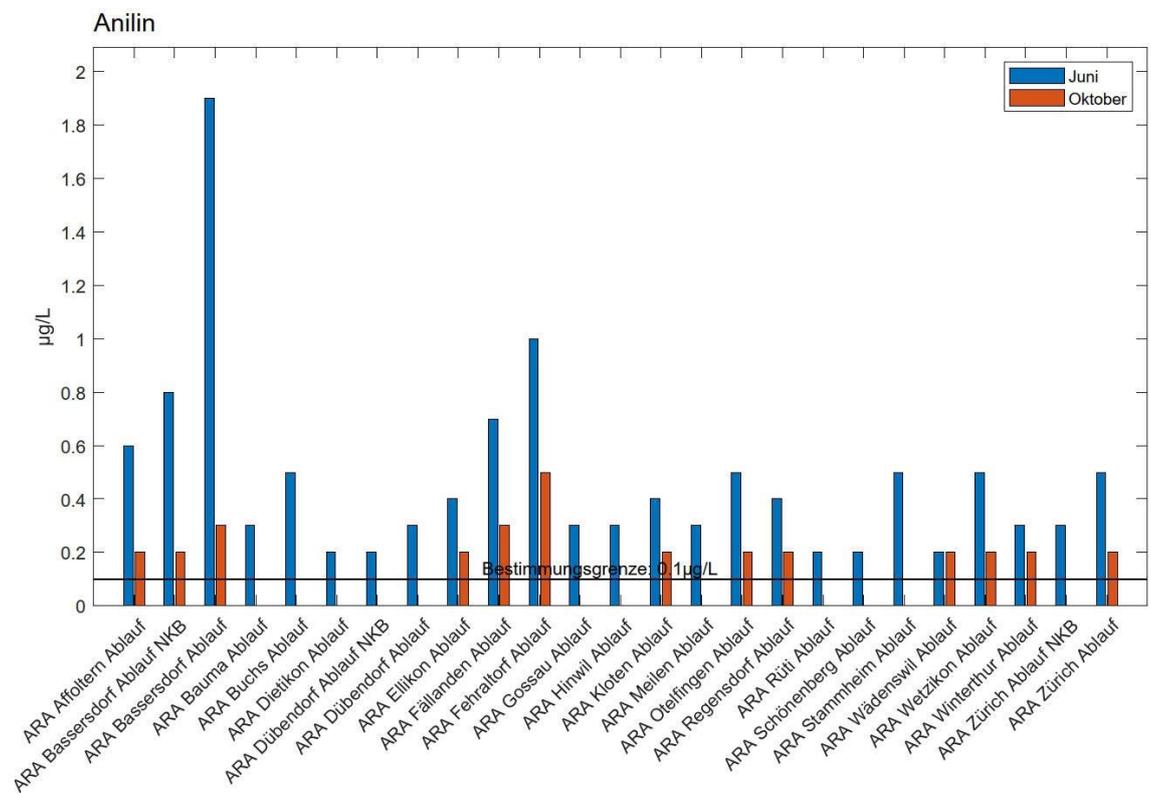
ARA	Substanz, Substanzklasse
ARA Affoltern a. A.	1,4-Dioxan (2x), HPVC DEET, Biozide MCPA, Pestizide - Herbizid Sacharin, Süsstoffe
ARA Bassersdorf	Mecoprop, Pestizide - Herbizid
ARA Bauma	Amisulprid (2x), Arzneimittel
ARA Buchs	Dimethoat, Pestizide - Insektizid Metazachlor, Pestizide - Herbizid Metobromuron, Pestizide - Herbizid Napropamide, Pestizide - Herbizid Pirimicarb, Pestizide - Insektizid Propyzamide, Pestizide - Herbizid
ARA Dietikon	Br (2x), Elemente Halogene Bromid (2x), Standard-Abwasserparameter Sacharin, Süsstoffe
ARA Dübendorf	Ag, Elemente Metalle PBTC, Komplexbildner
ARA Ellikon a. d. Thur	-
ARA Fällanden	MCPA, Pestizide - Herbizid PBTC, Komplexbildner Terbutryn (2x), Pestizide - Herbizid
ARA Fehraltorf	ATMP (2x) Komplexbildner DTPMP, Komplexbildner Sb, Elemente Halbmetalle Naphthalin-2-sulfonat, HPVC
ARA Gossau	Amisulprid (2x), Arzneimittel
ARA Hinwil	-
ARA Kloten	-
ARA Meilen	Cyclamat, Süsstoffe
ARA Otelfingen	Dimethenamid, Pestizide - Herbizid
ARA Regensdorf	Fe, Elemente Metalle Ti, Elemente Metalle
ARA Rüti	-
ARA Schönenberg	-
ARA Stammheim	ATMP (2x), Komplexbildner Bentazon, Pestizide - Herbizid

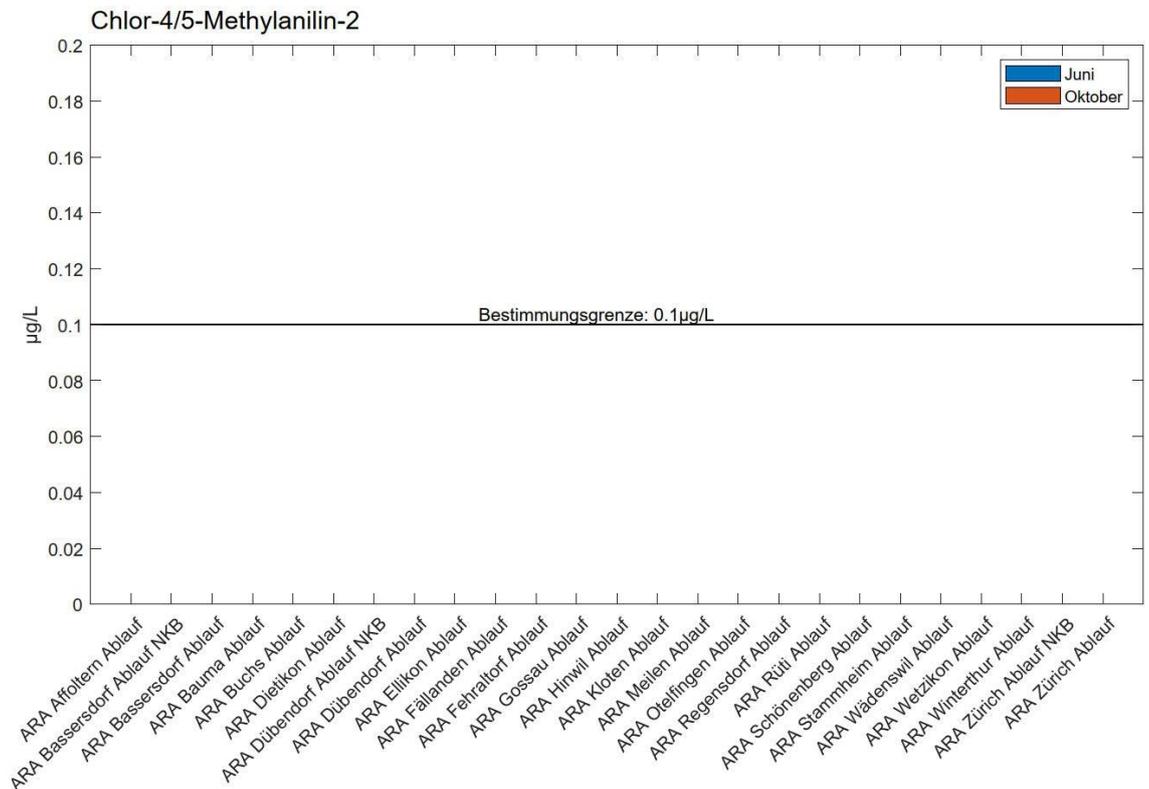
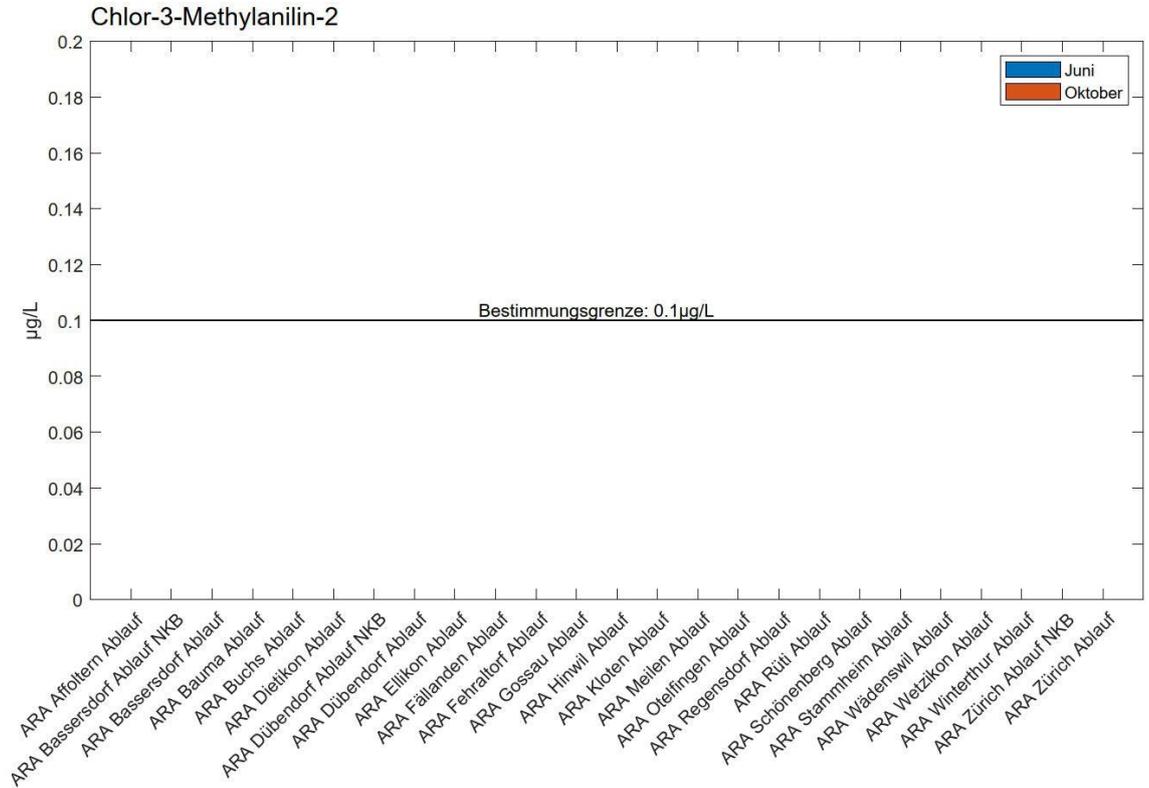
ARA	Substanz, Substanzklasse
	Boscalid, Pestizide - Herbizid Desphenyl-chloridazon, Pestizide - Herbizid DTPMP (2x), Komplexbildner EDTMP (2x), Komplexbildner HEDP (2x), Komplexbildner Metalaxyl, Pestizide - Fungizid Metamitron, Pestizide - Herbizid Metolachlor, Pestizide - Herbizid P, Elemente Nichtmetalle PBTC (2x), Komplexbildner Pirimicarb, Pestizide - Insektizid PO4-P (2x), Standard-Abwasserparameter
ARA Wädenswil	Al, Elemente Metalle Metolachlor, Pestizide - Herbizid
ARA Wetzikon	-
ARA Winterthur	Br (2x), Elemente Halogene Bromid (2x), Standard-Abwasserparameter Iopromid (2x), Arzneimittel Sb, Elemente Halbmetalle
ARA Zürich	Iopromid (2x), Arzneimittel

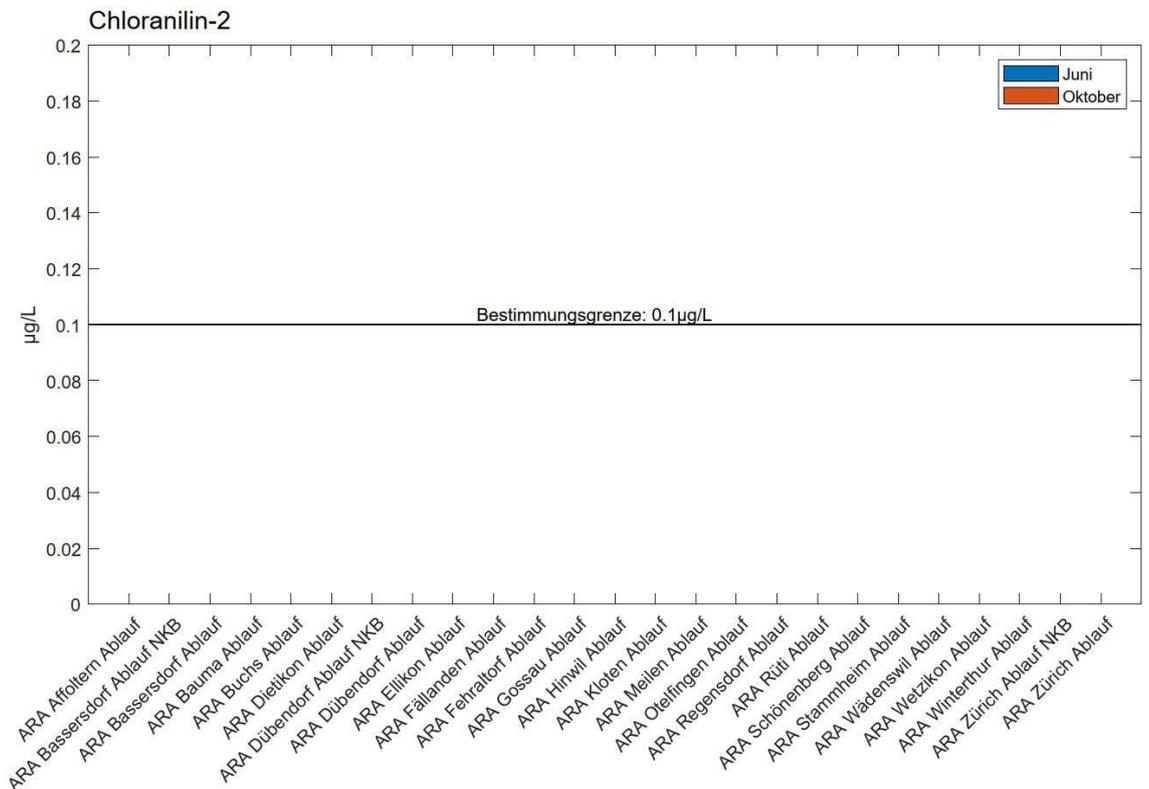
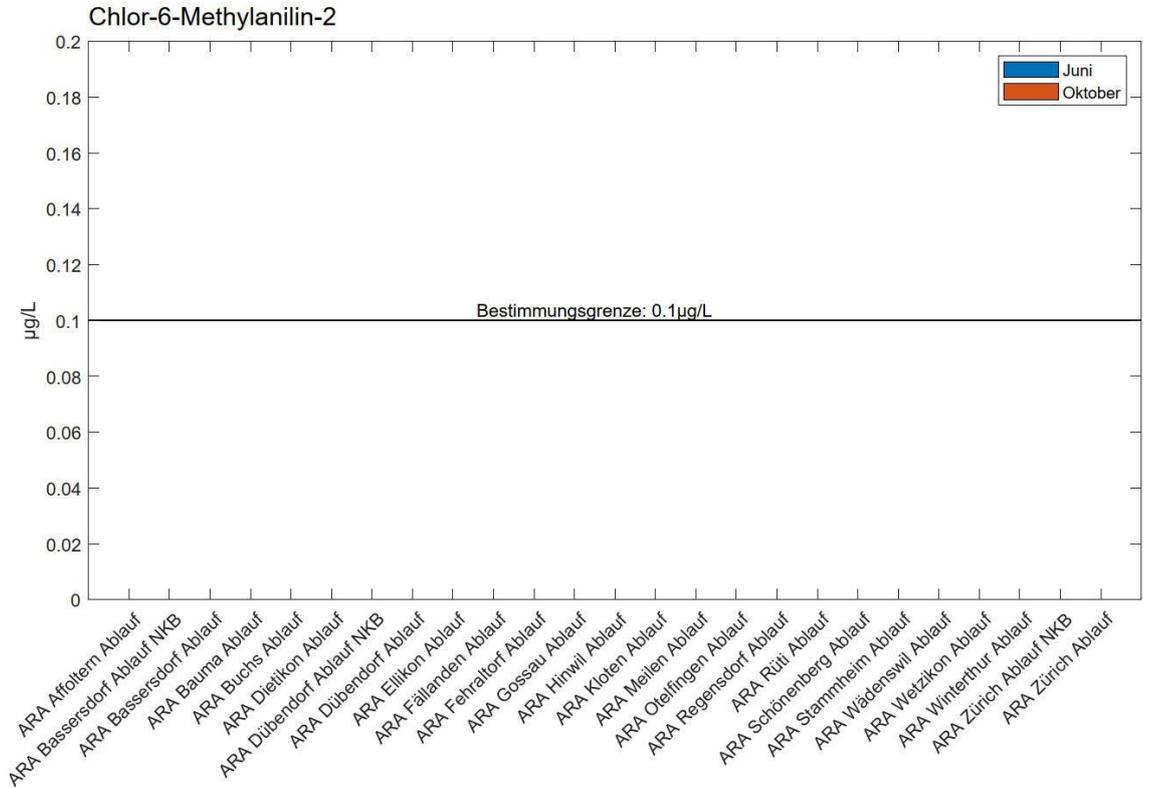
Tabelle 10: Auffälligkeiten nach ARA (2x = bei beiden Proben auffällig)

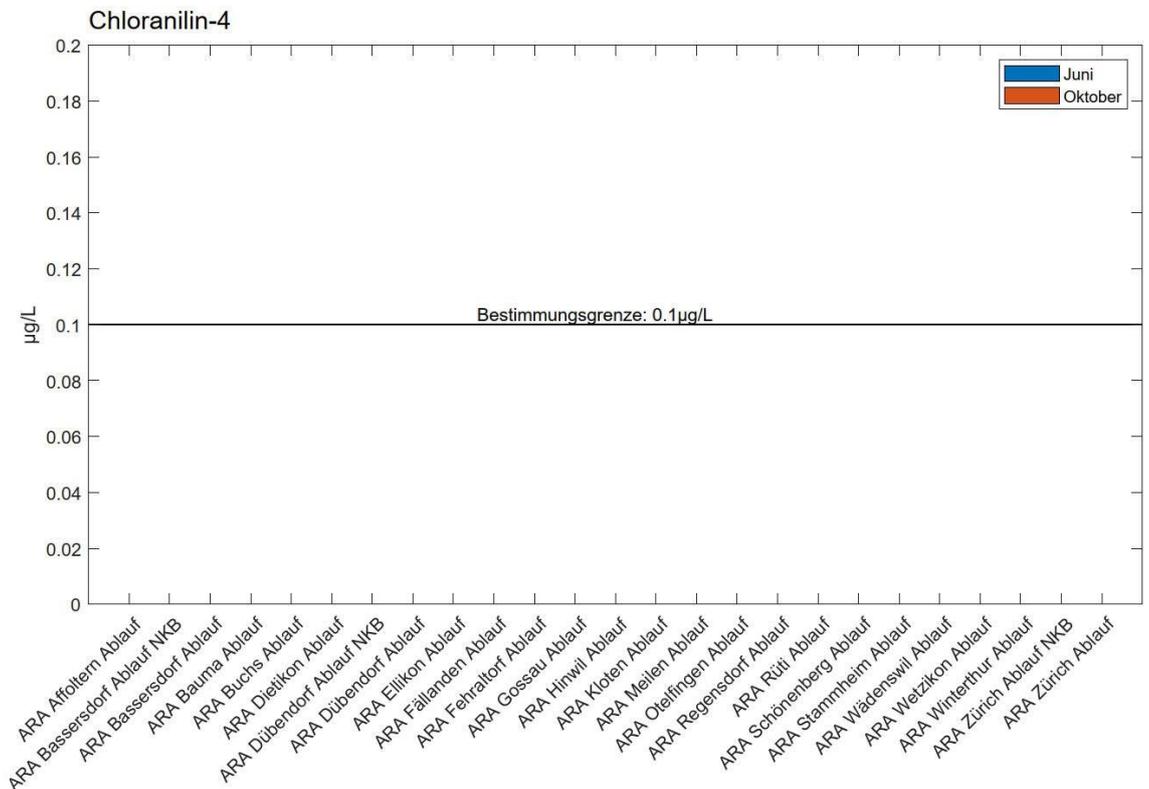
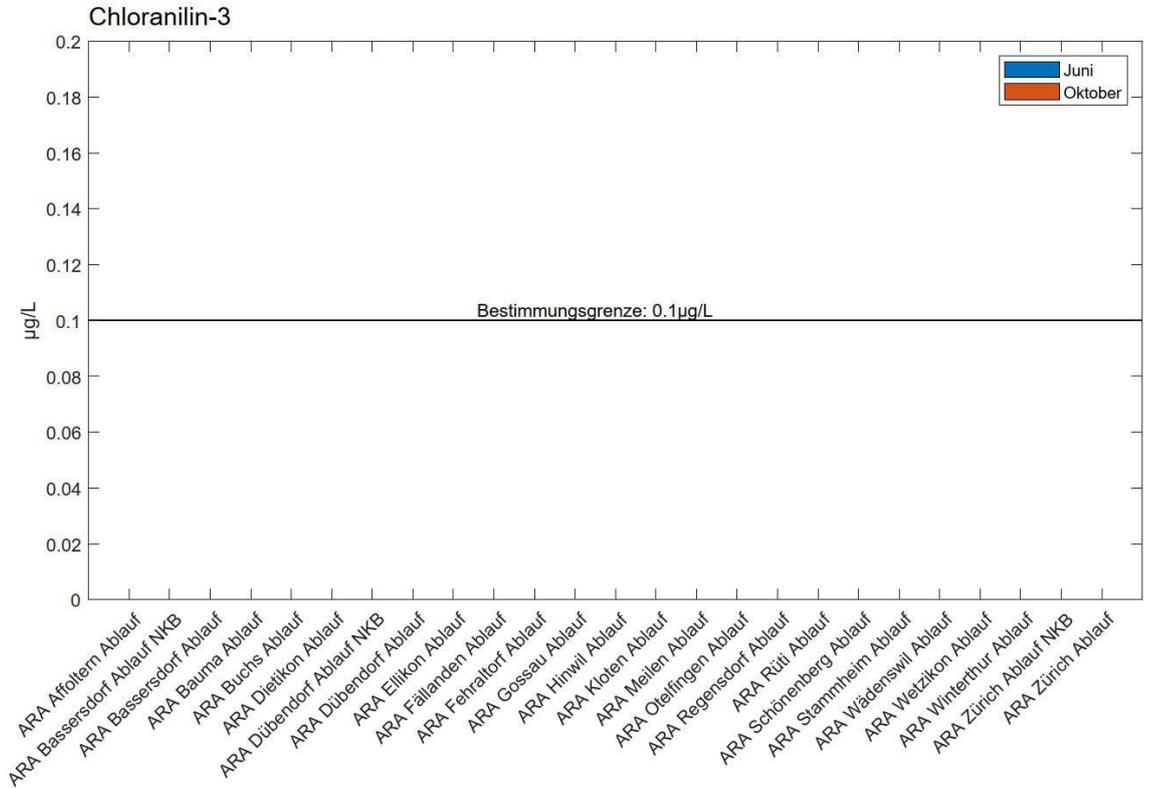
Anhang 4: Abbildungen Quantitative Analytik

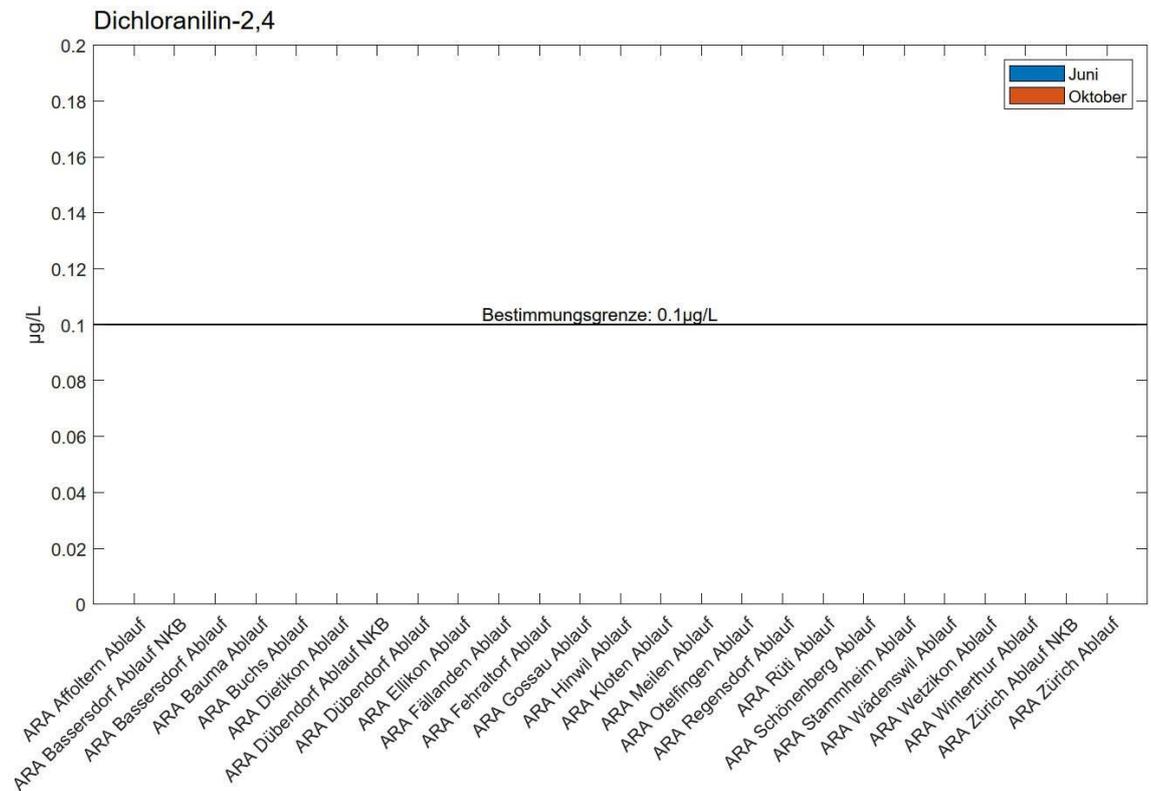
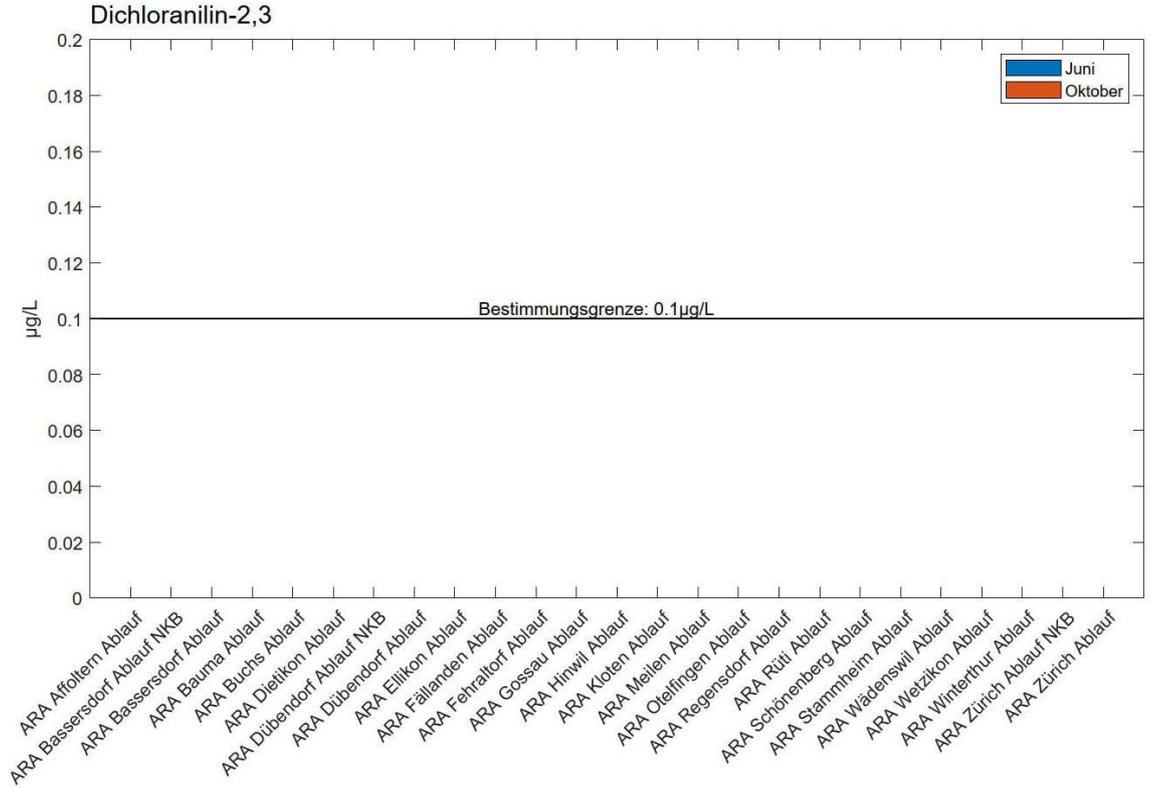
4.1 Aniline und Chloraniline

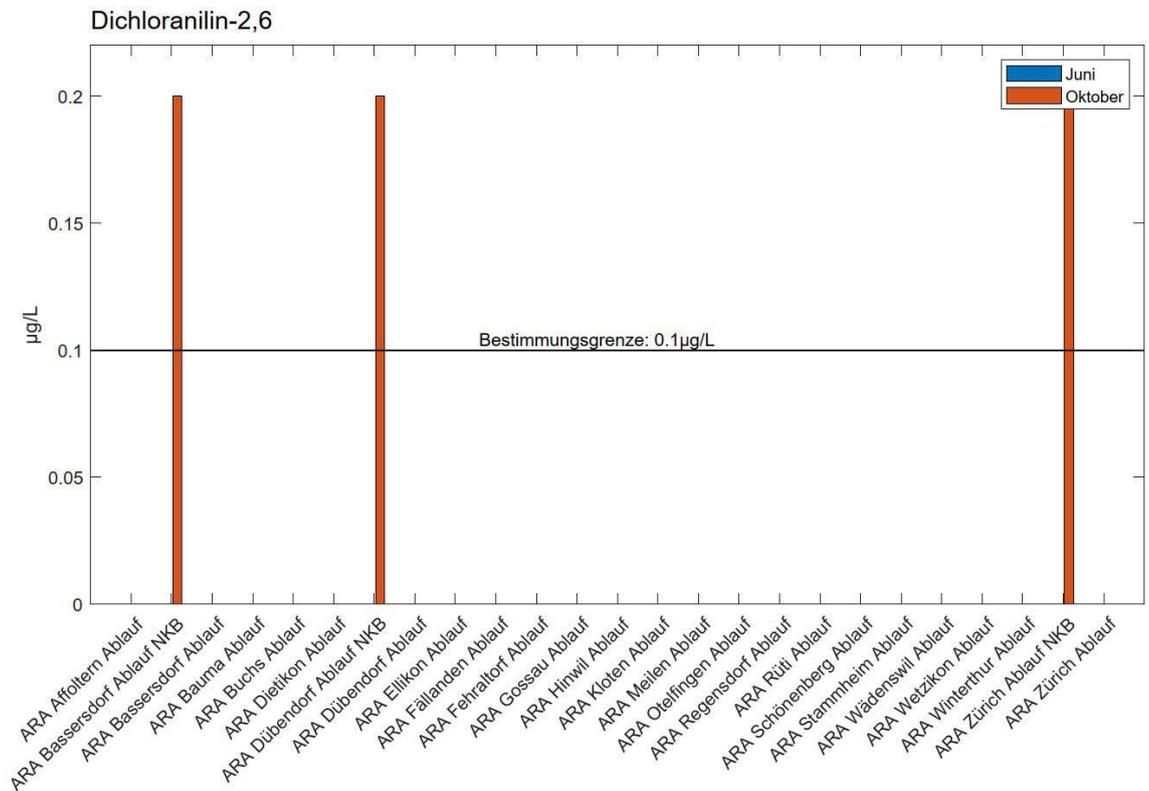
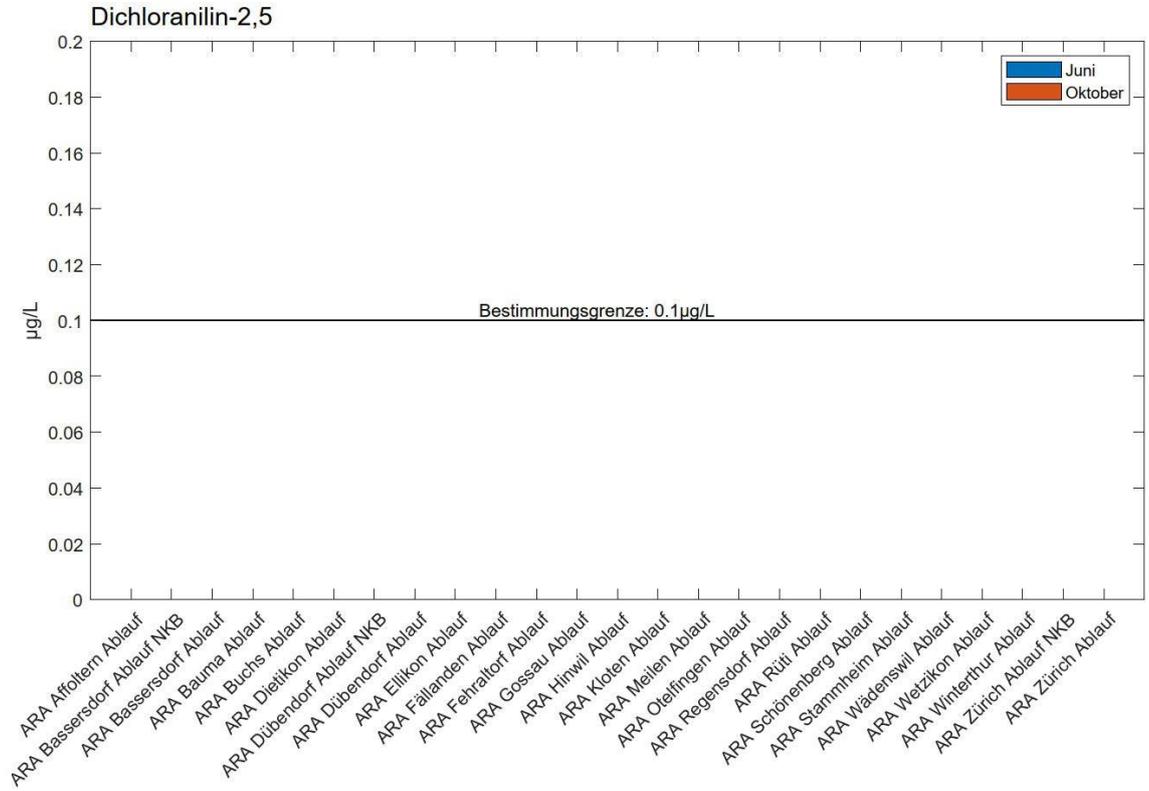


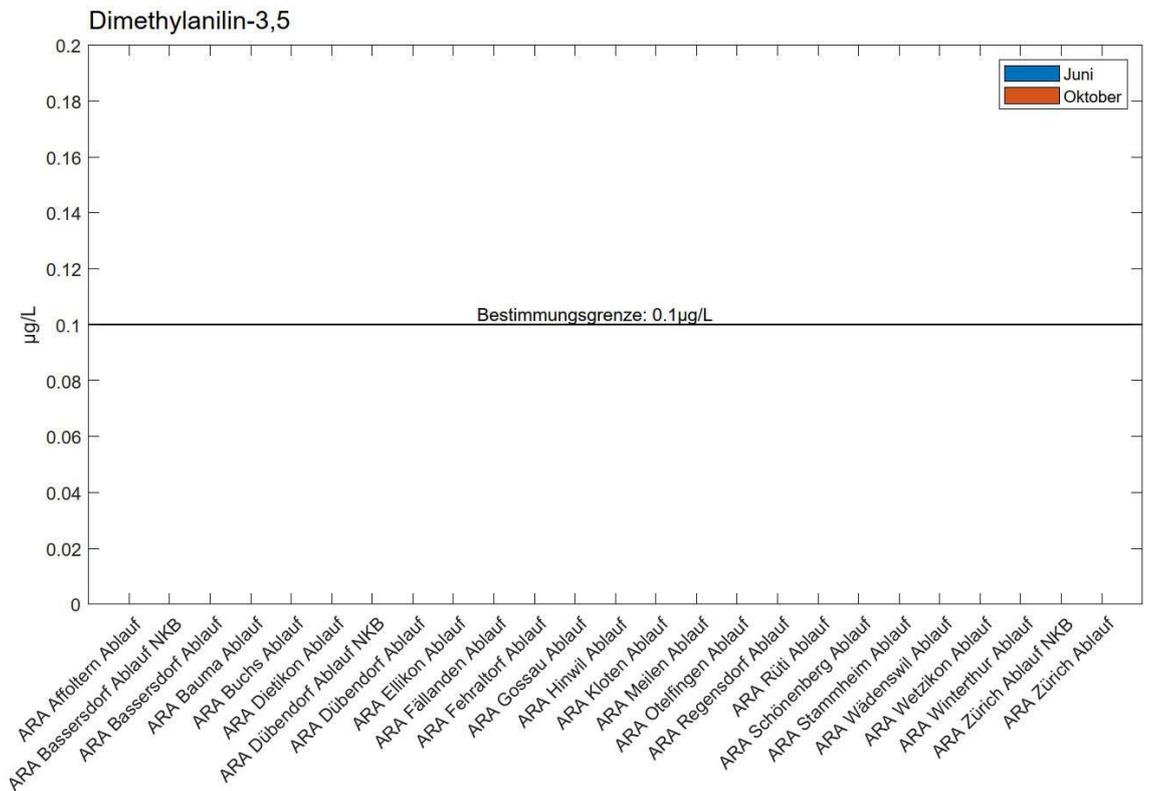
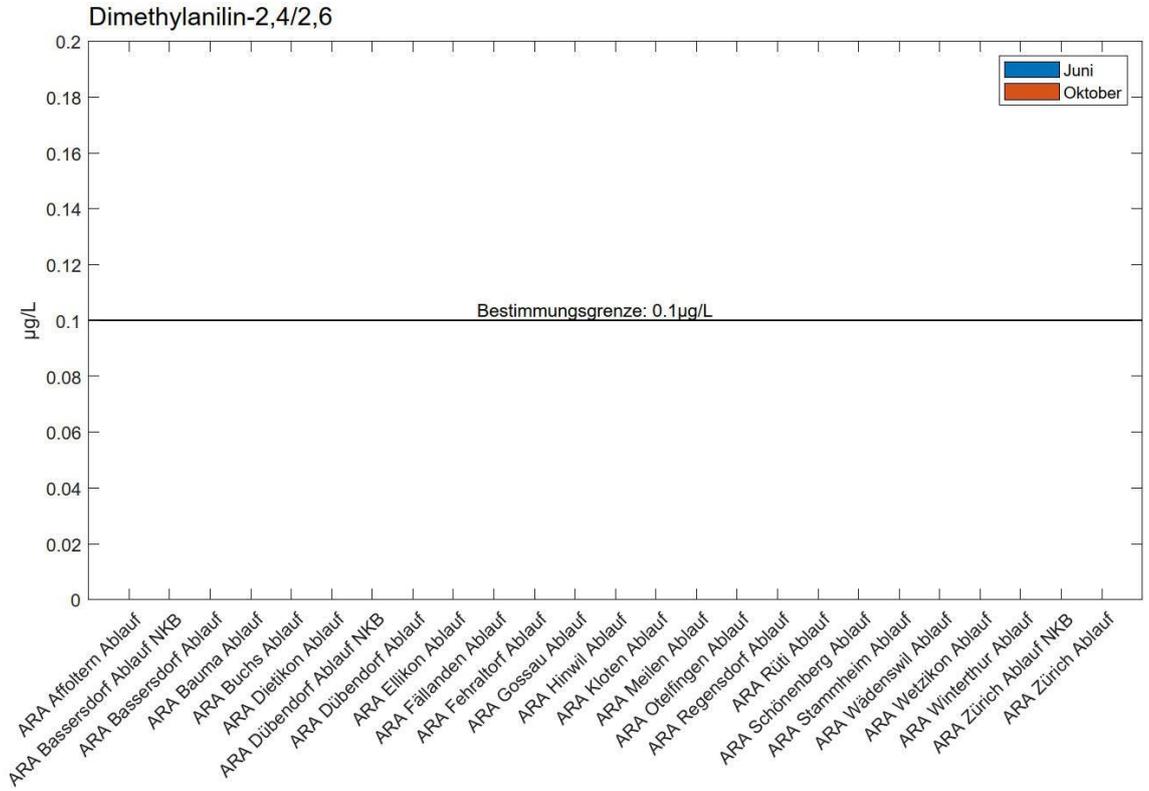


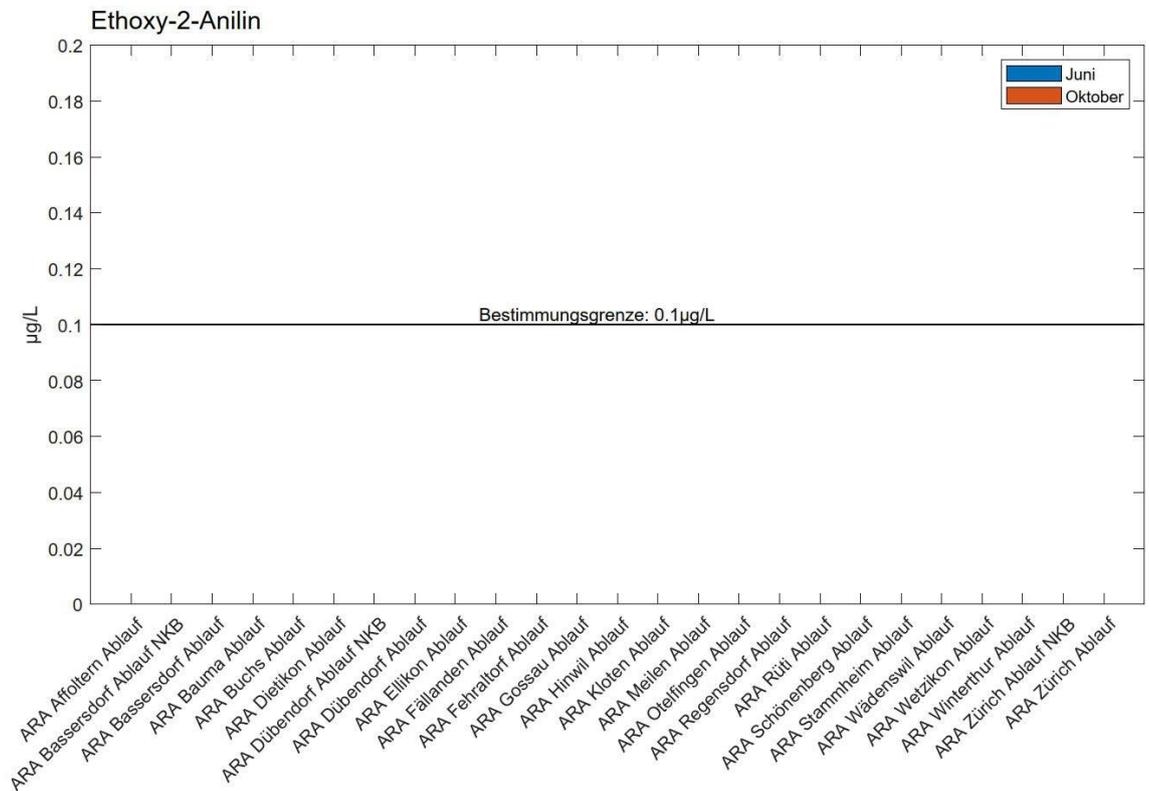
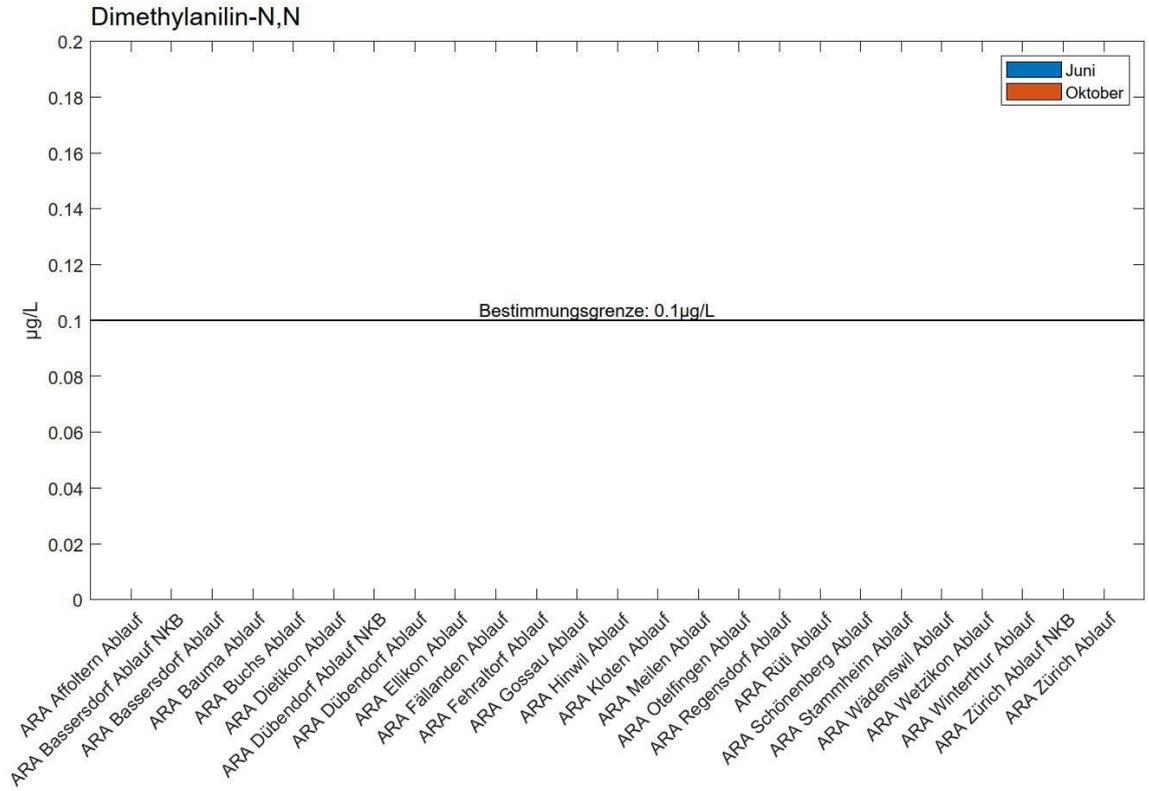


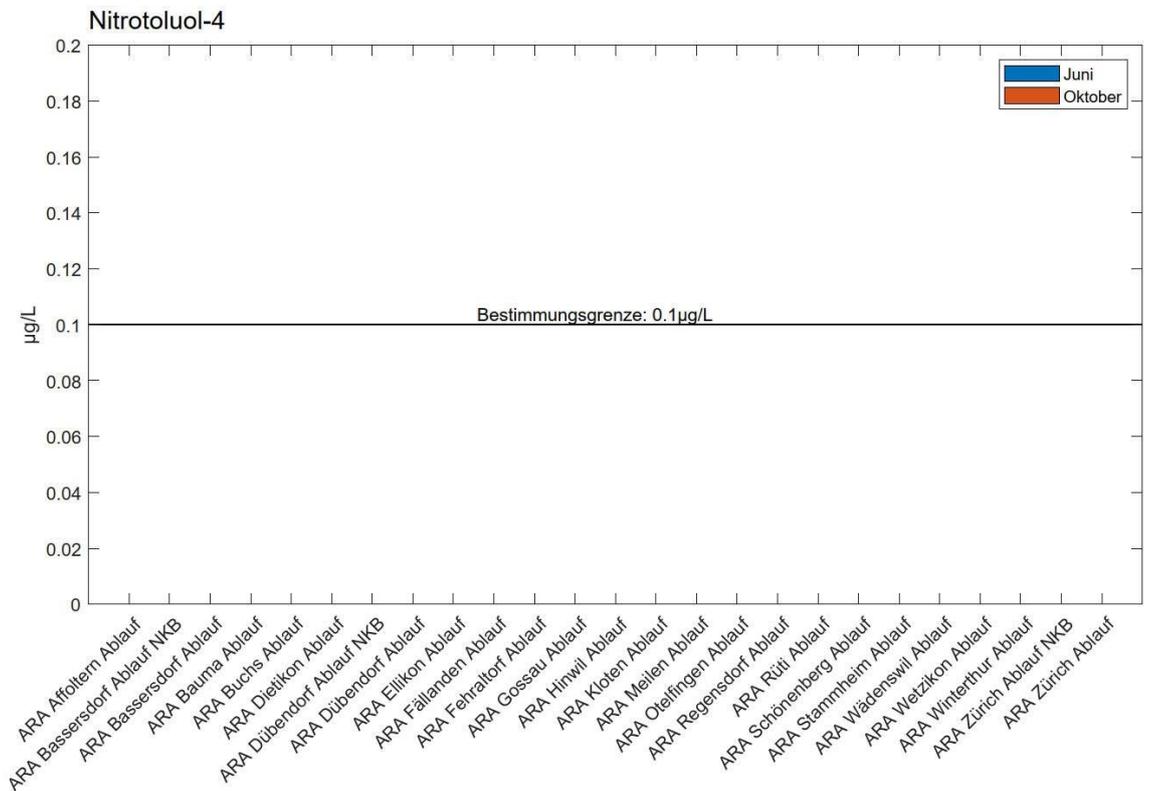
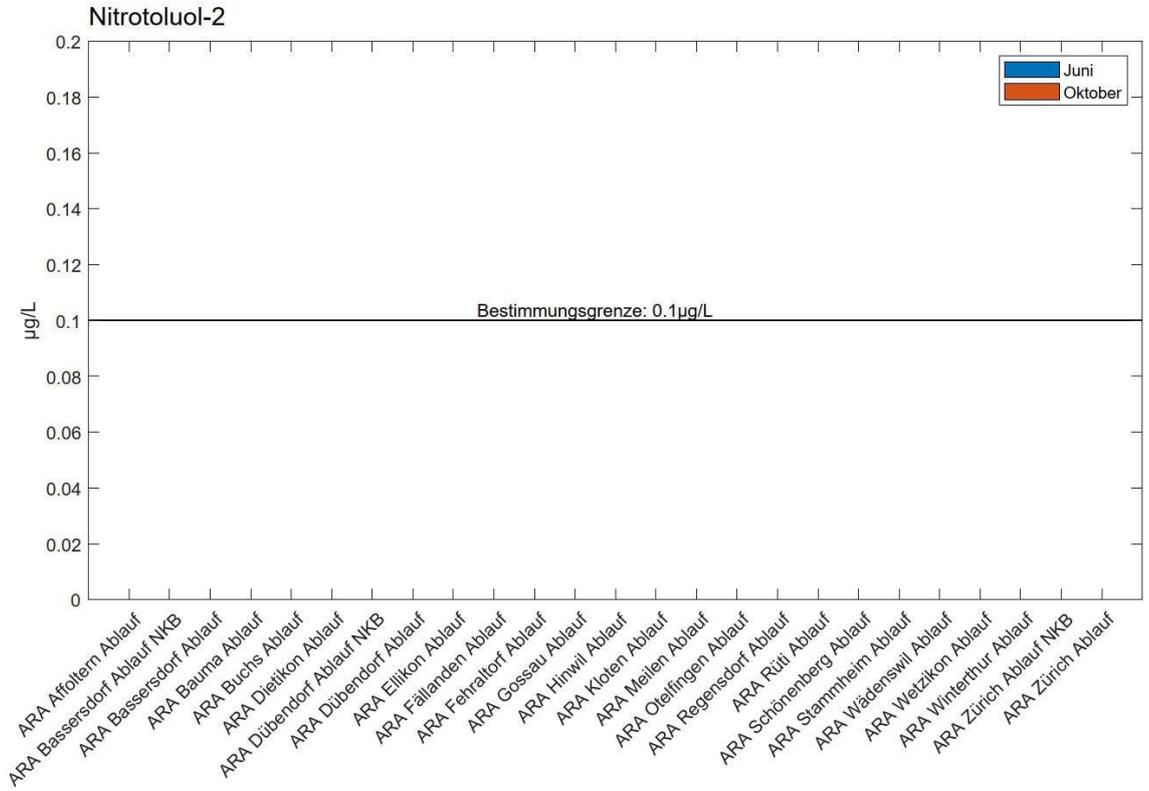


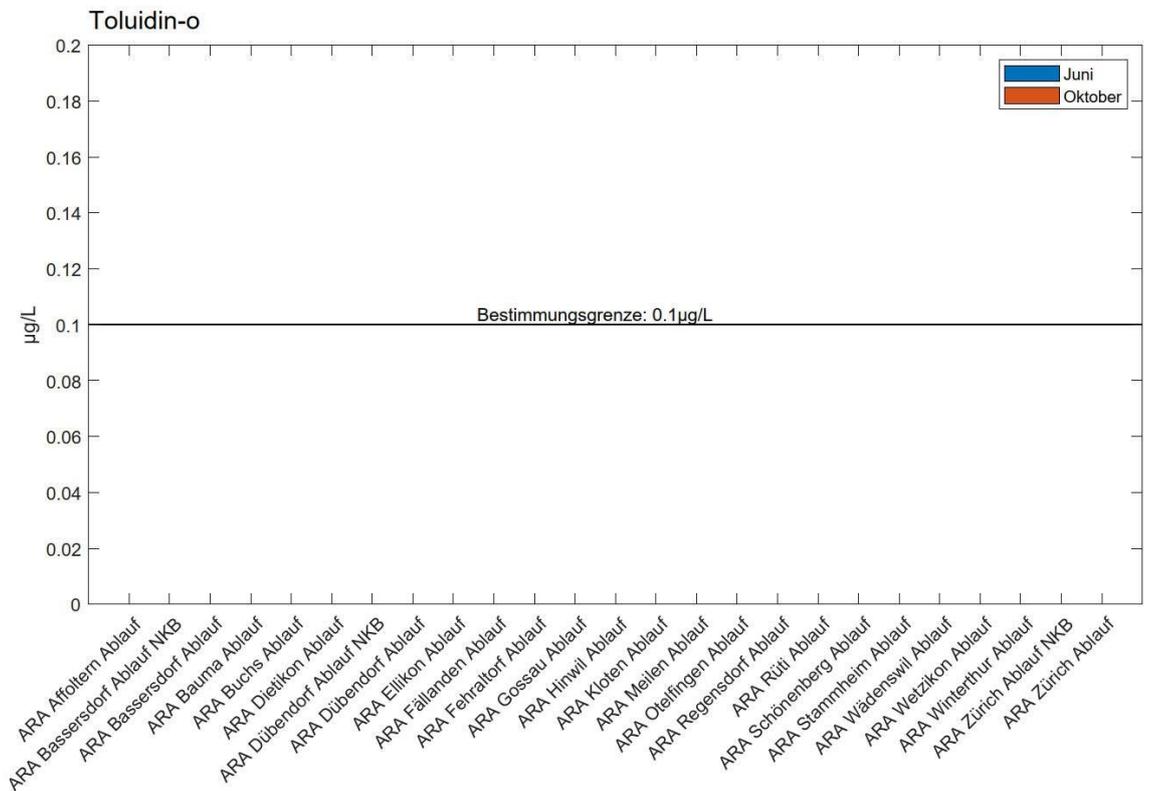
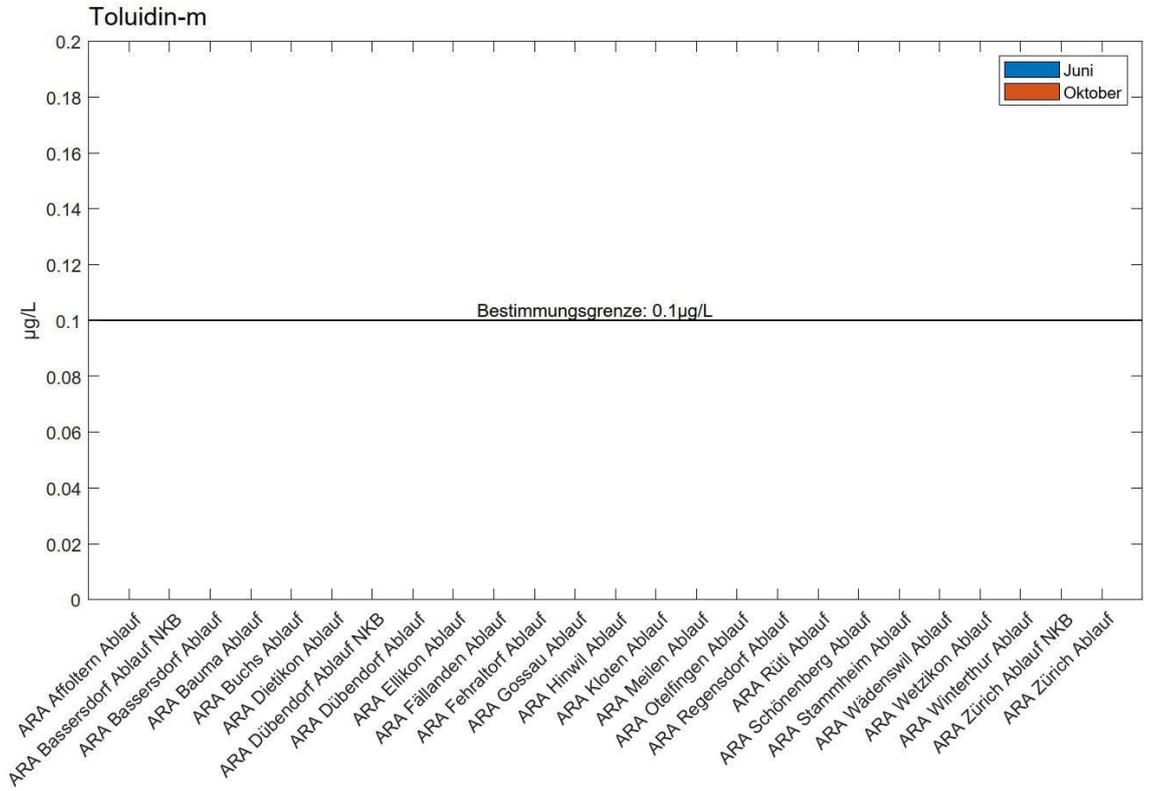


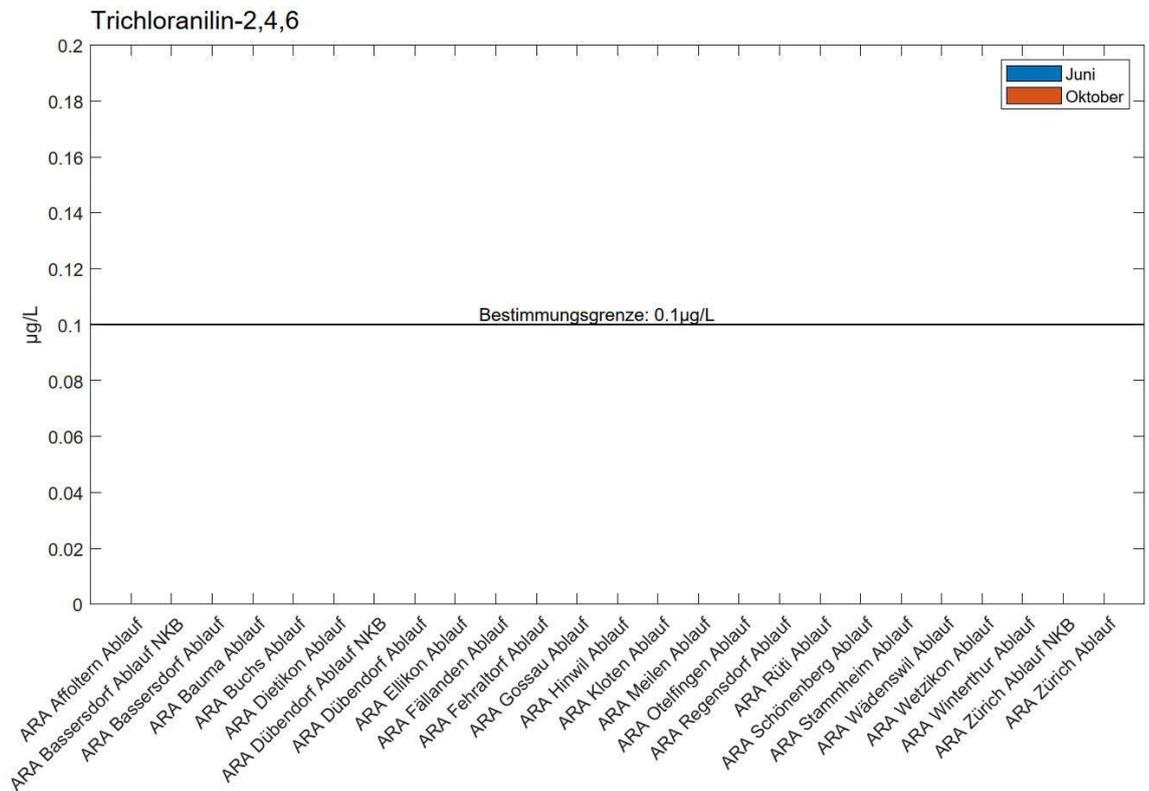
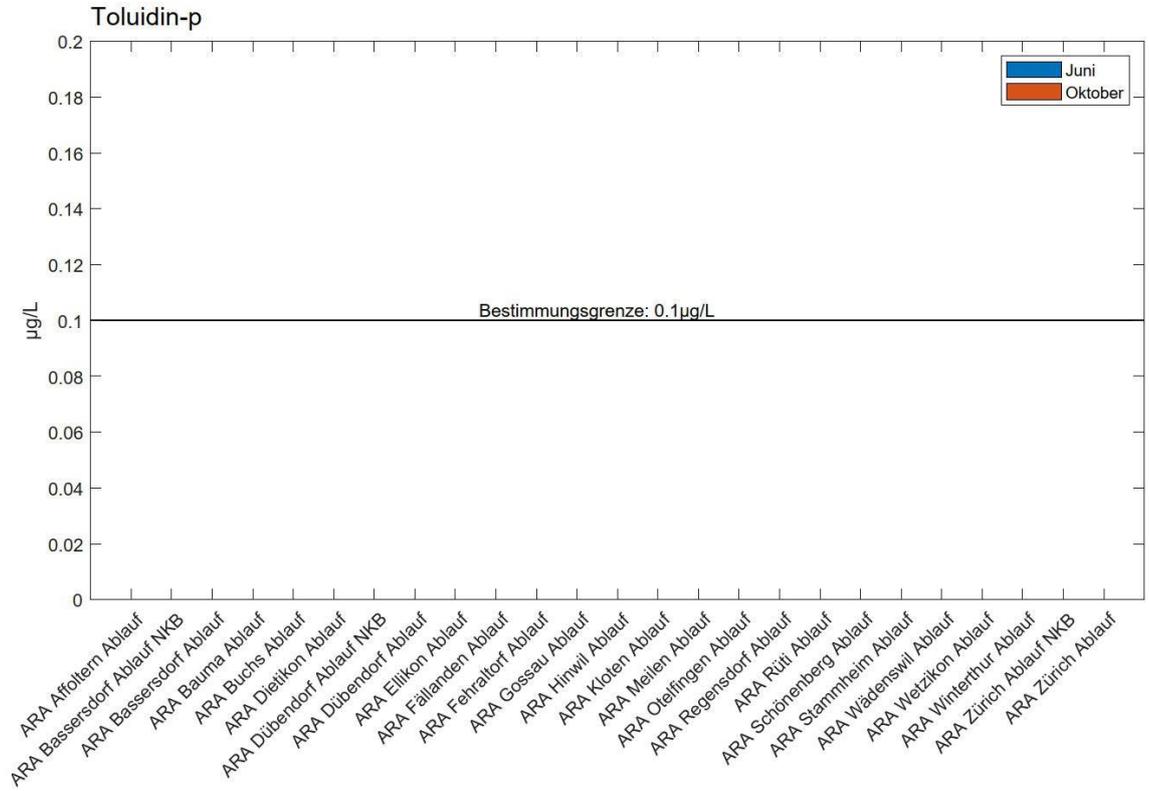




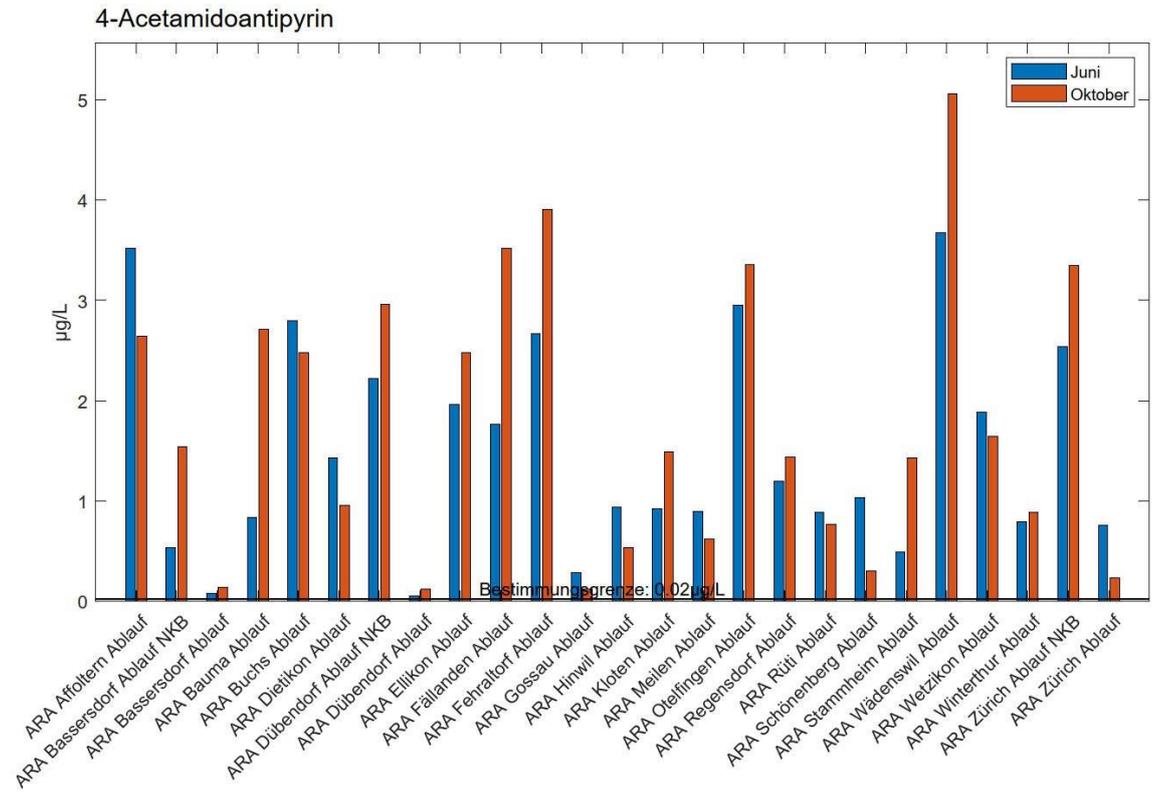




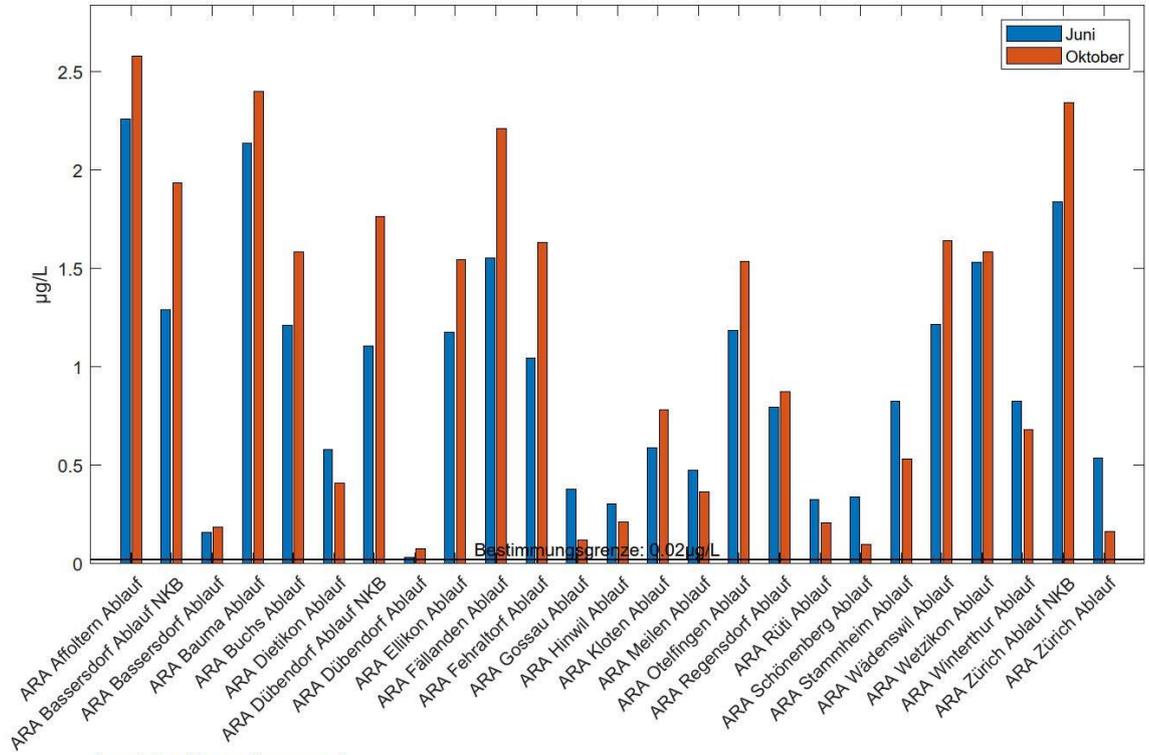




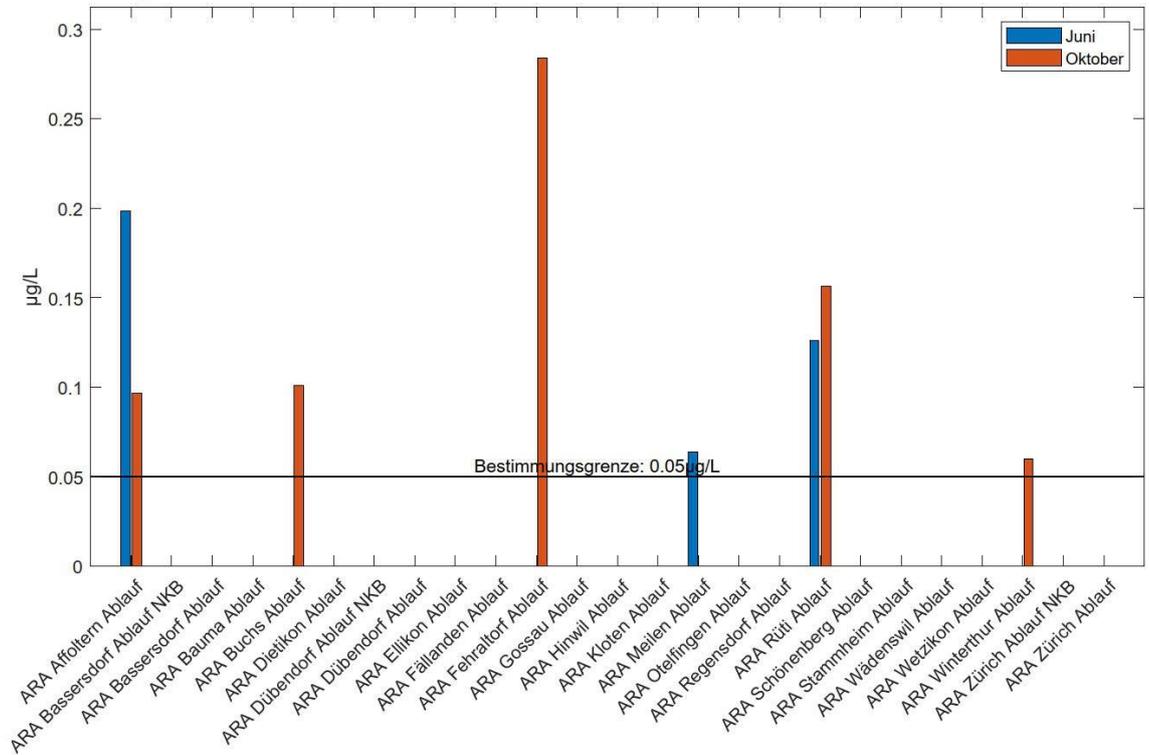
4.2 Arzneimittel

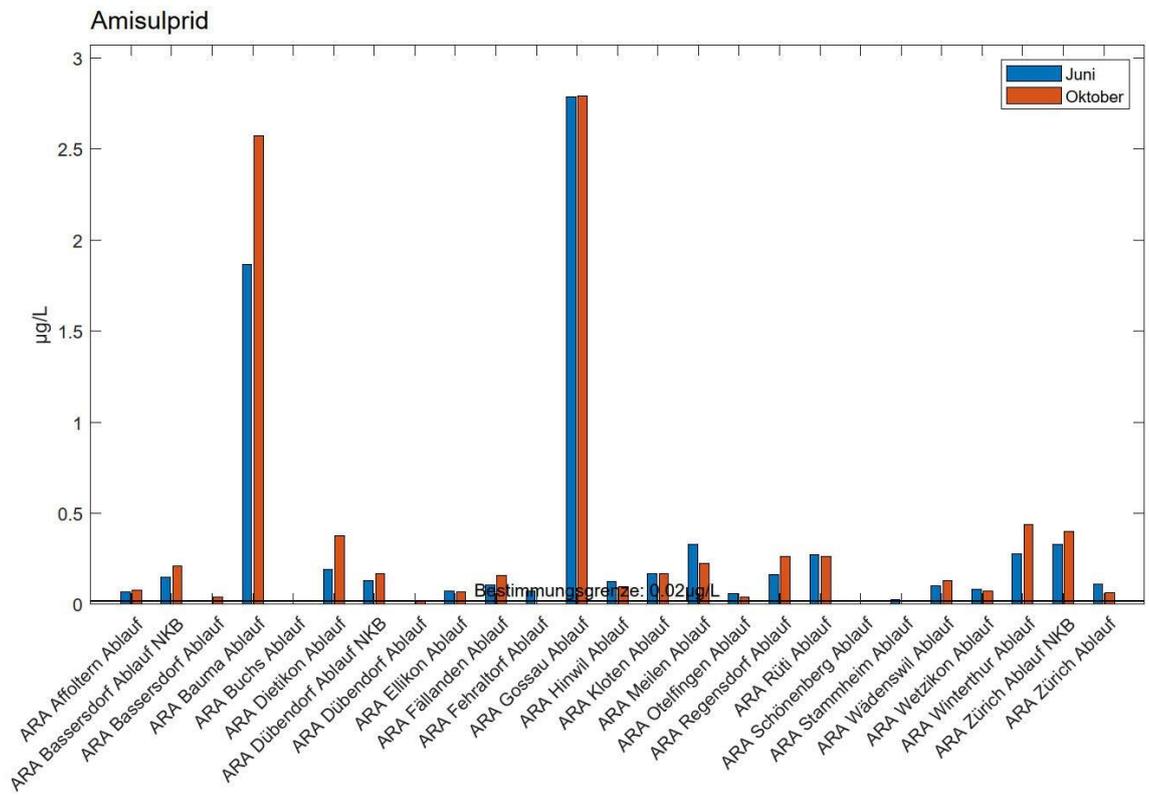
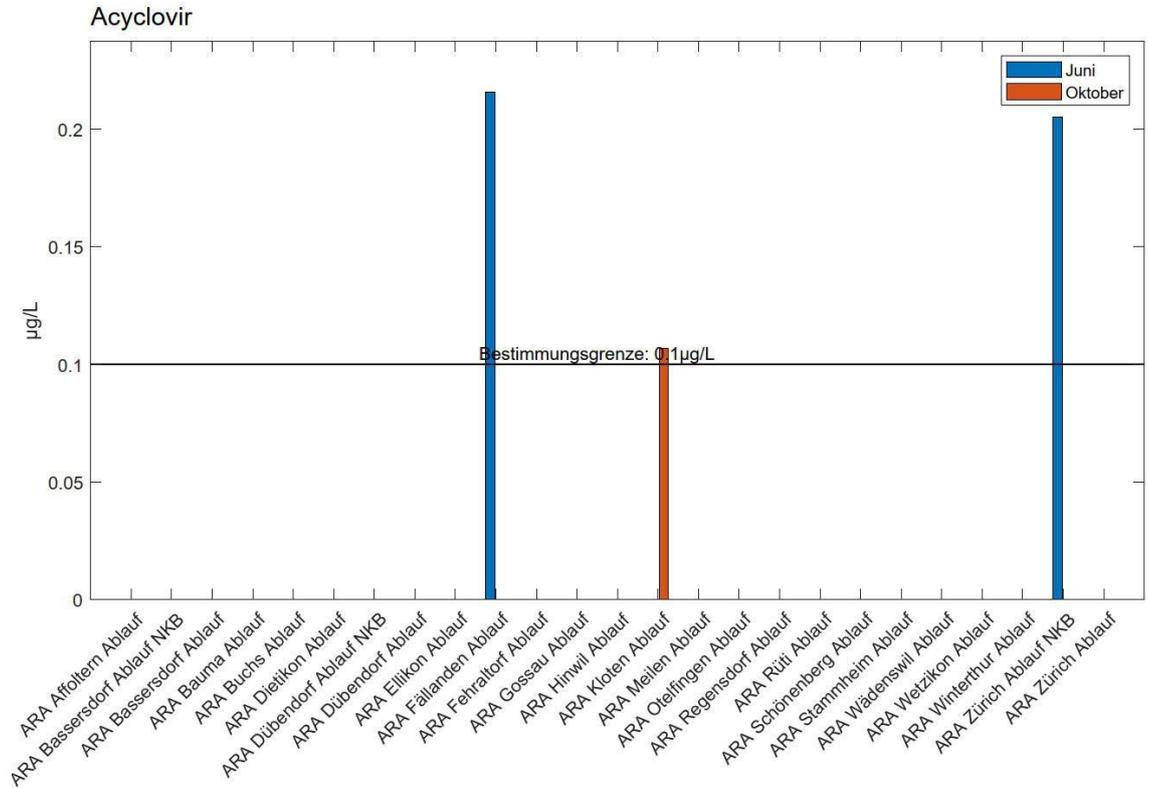


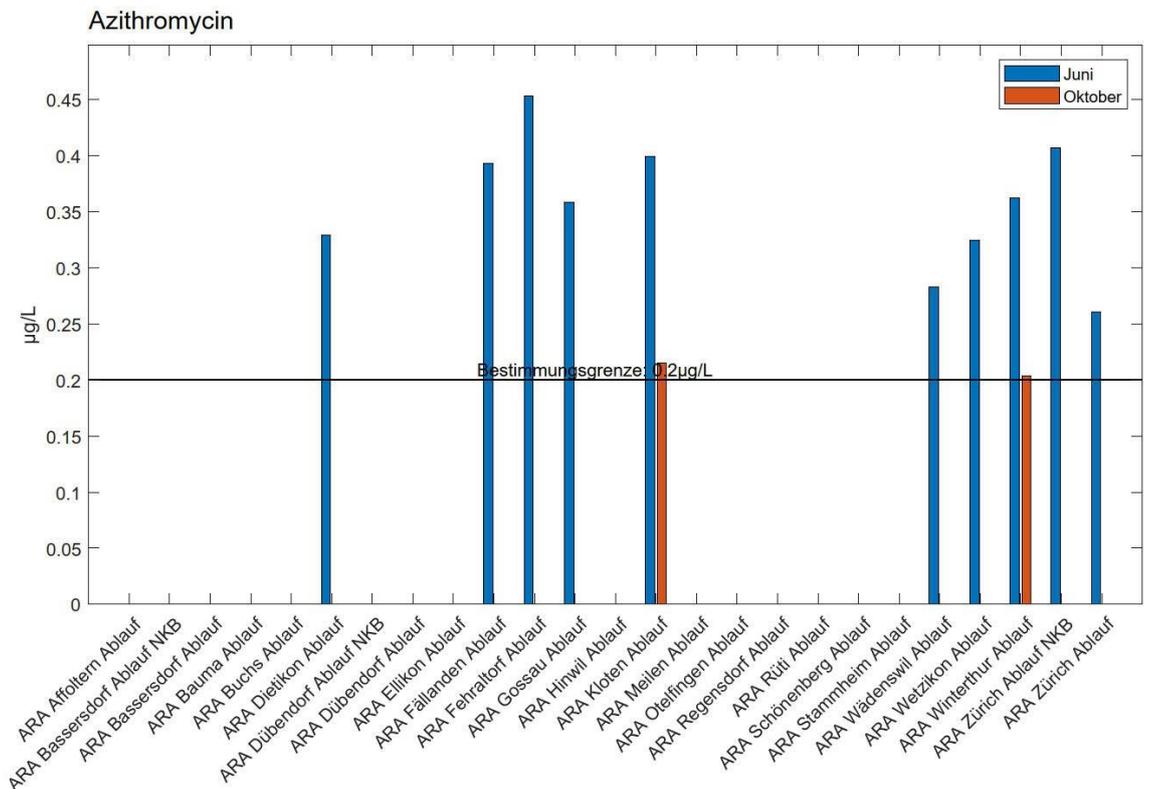
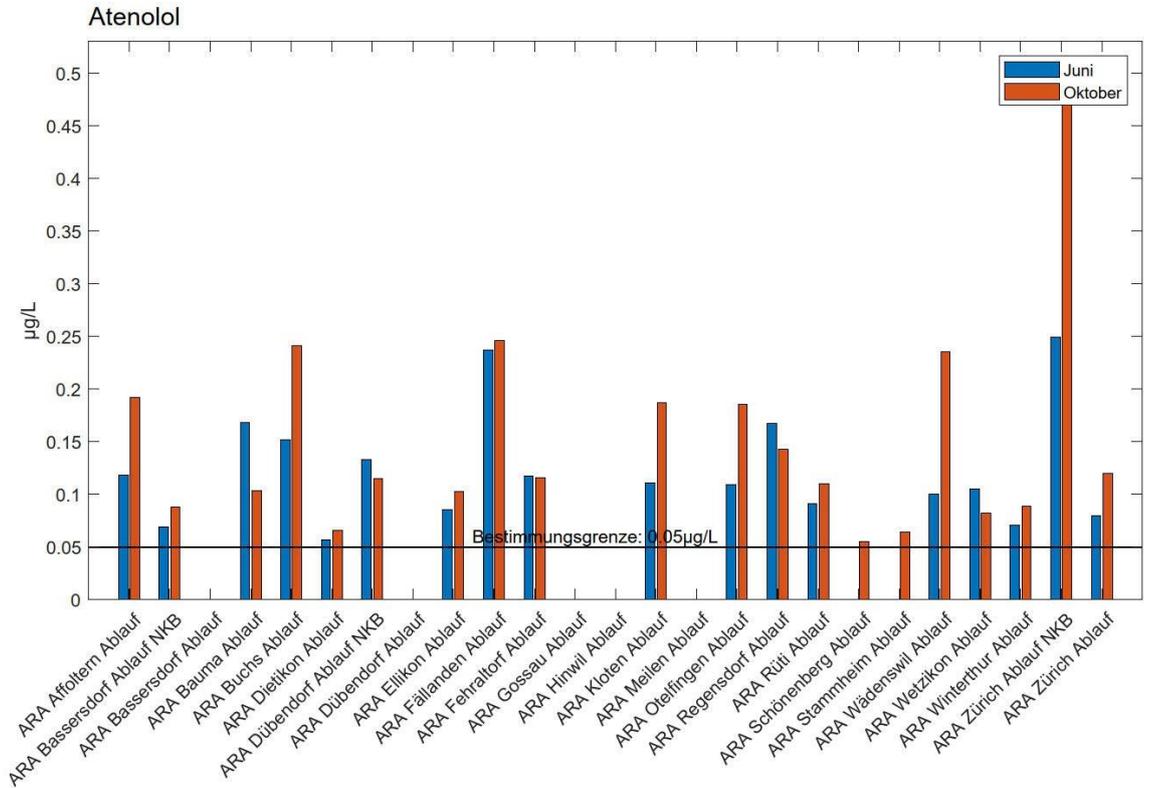
4-Formylaminoantipyrin

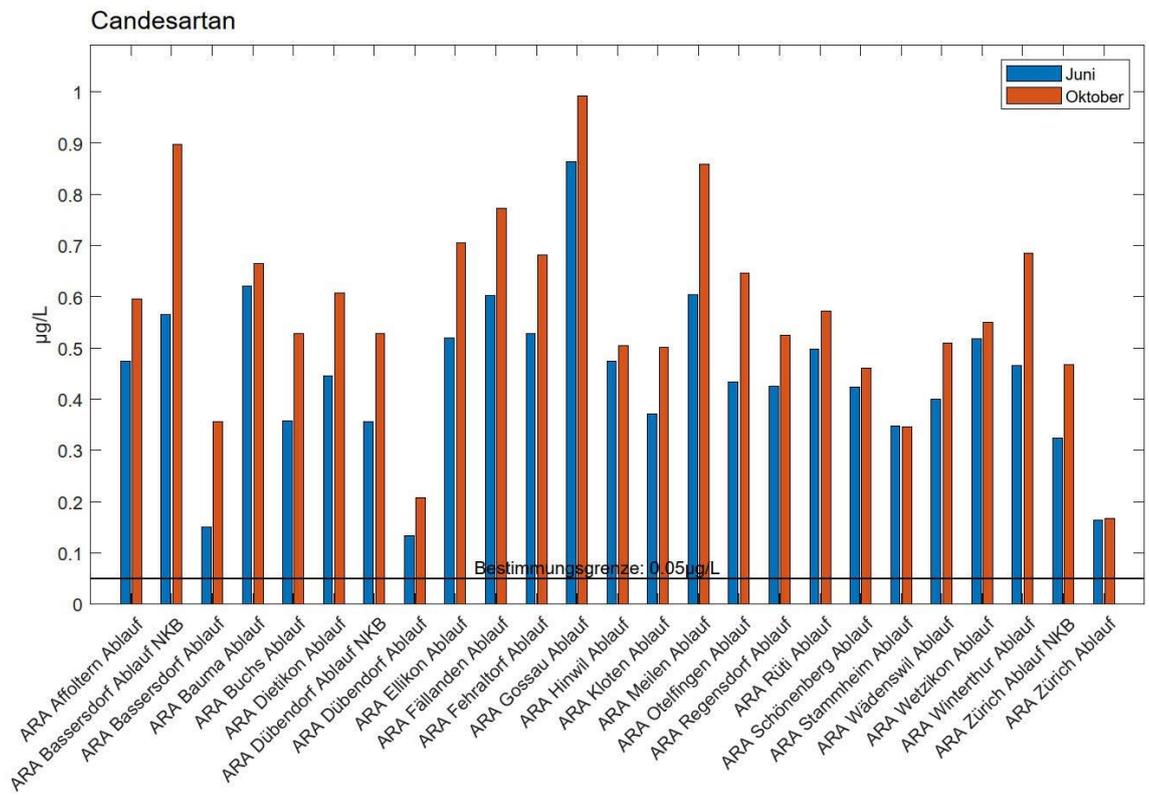
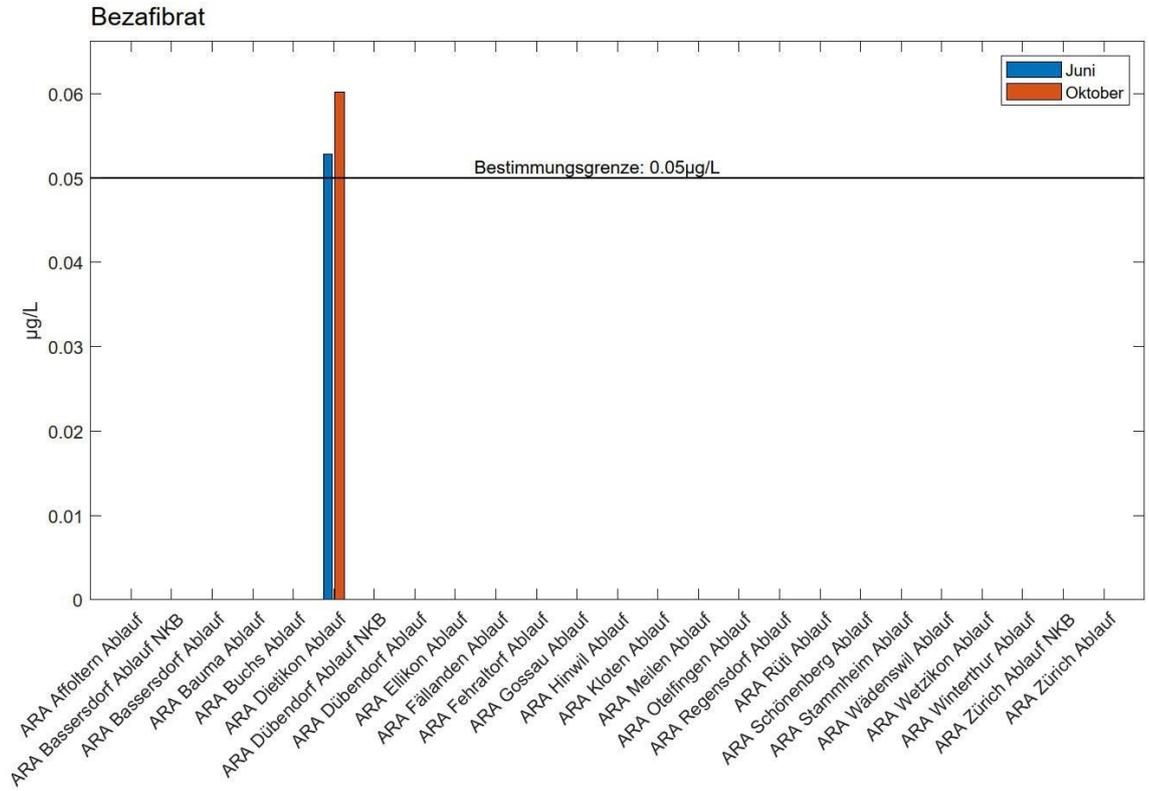


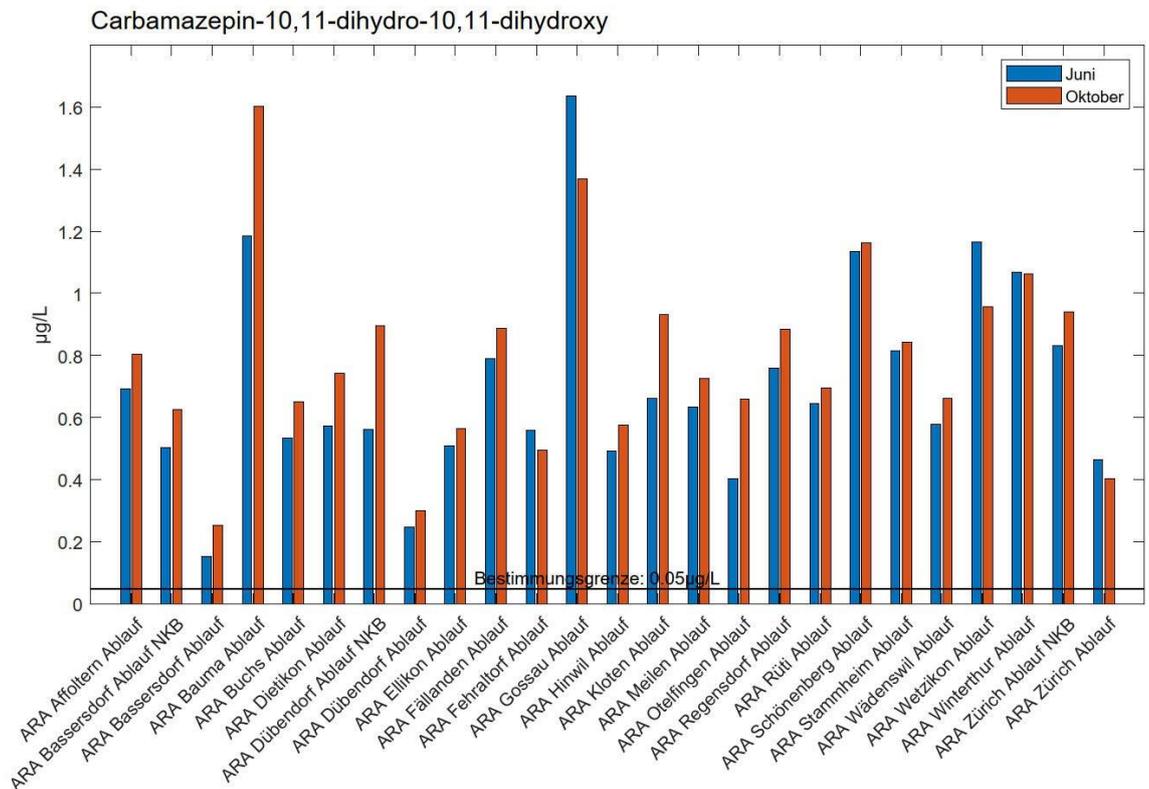
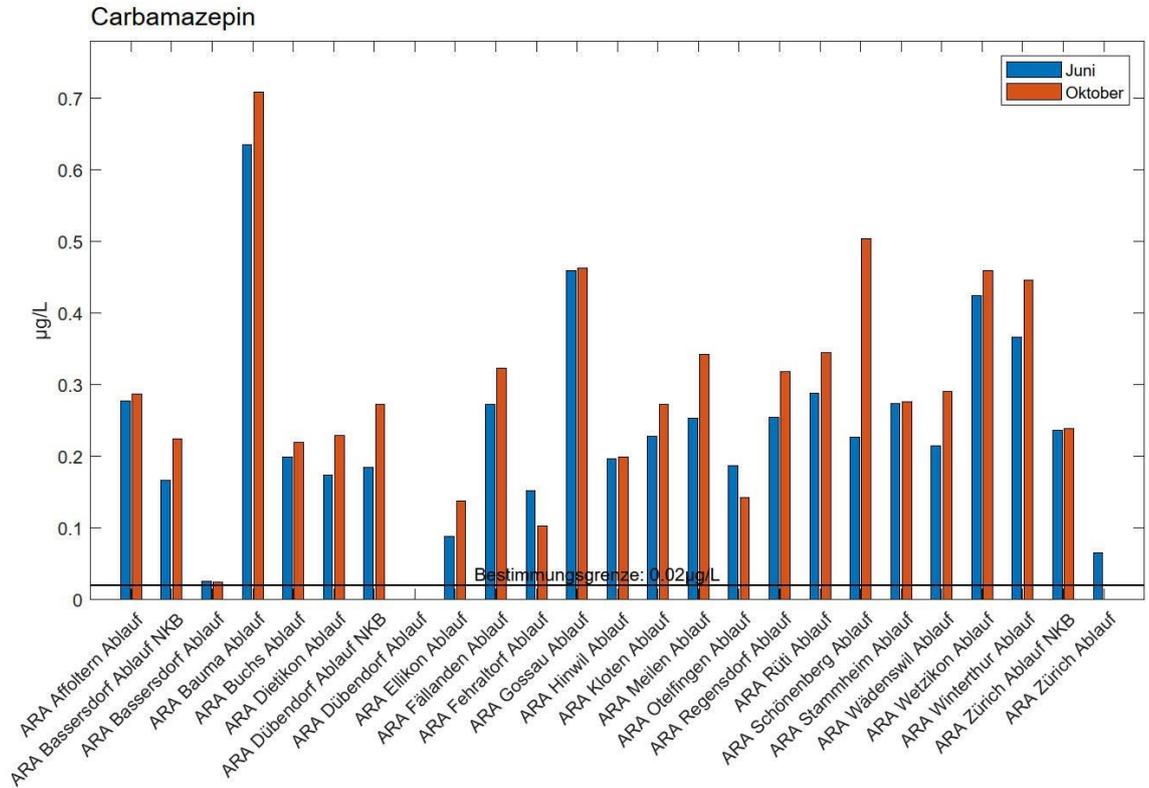
Acetylsulfamethoxazol

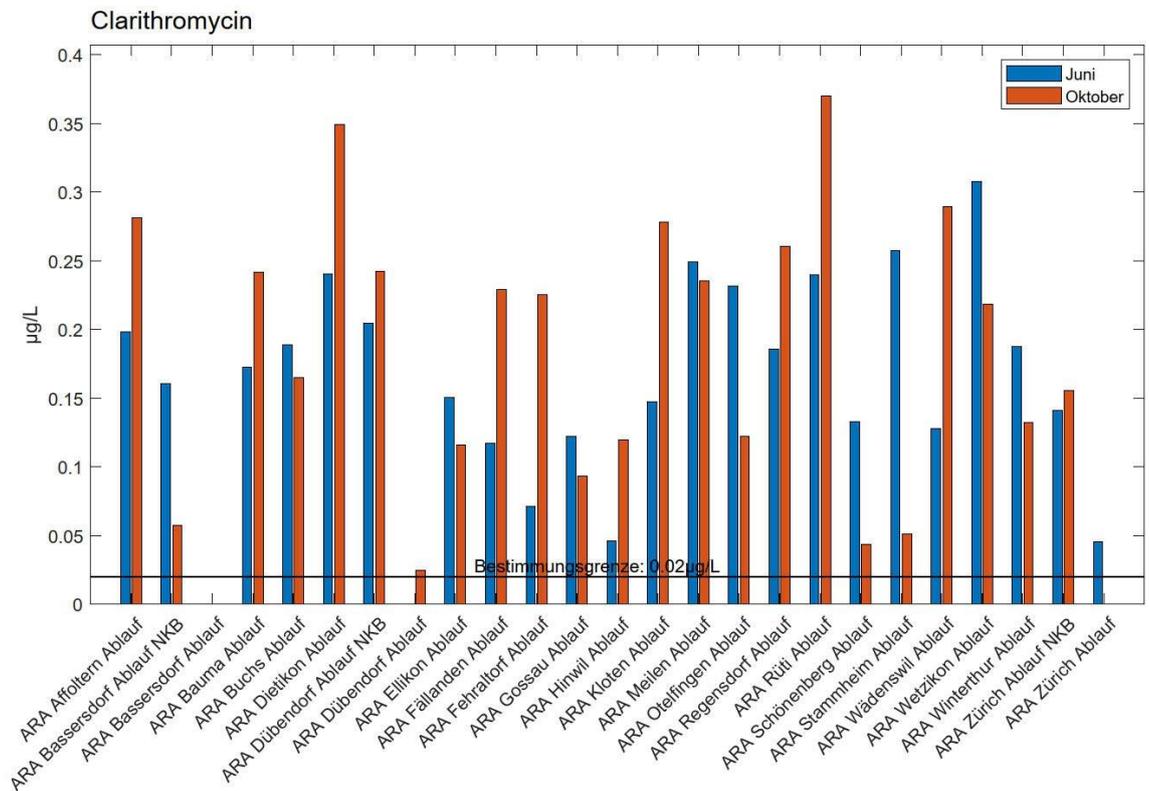
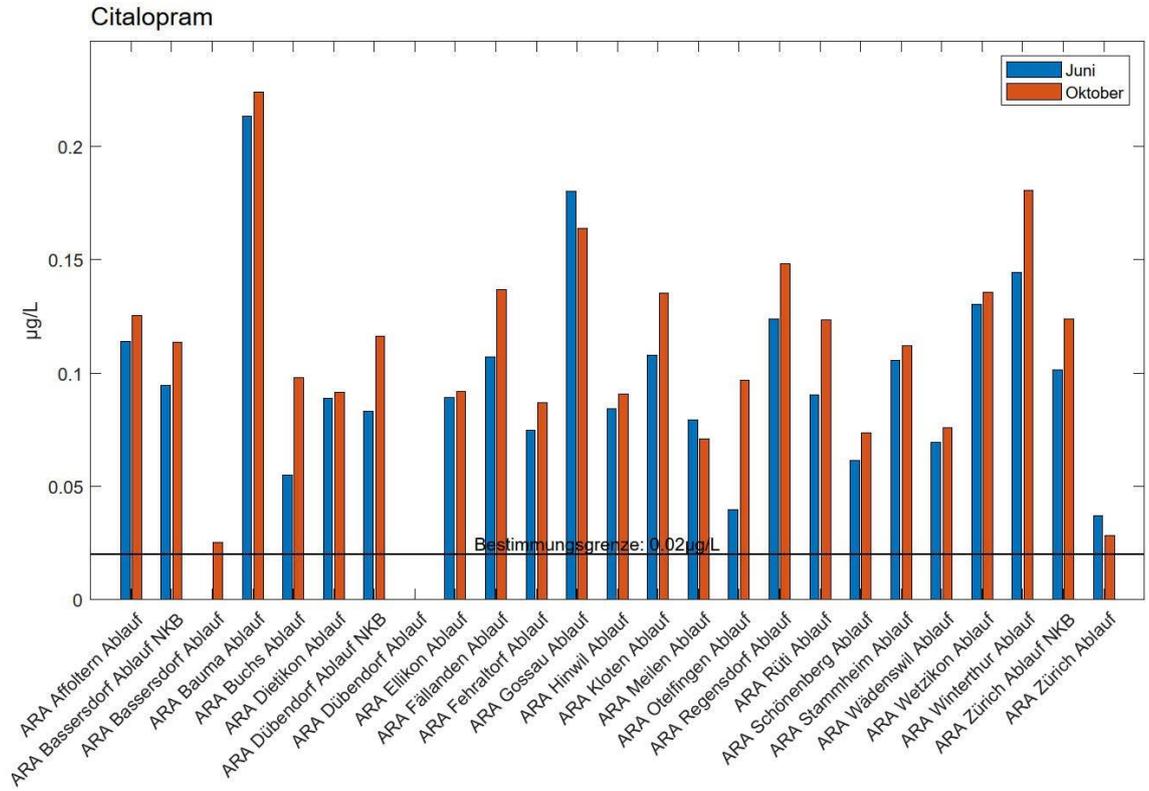


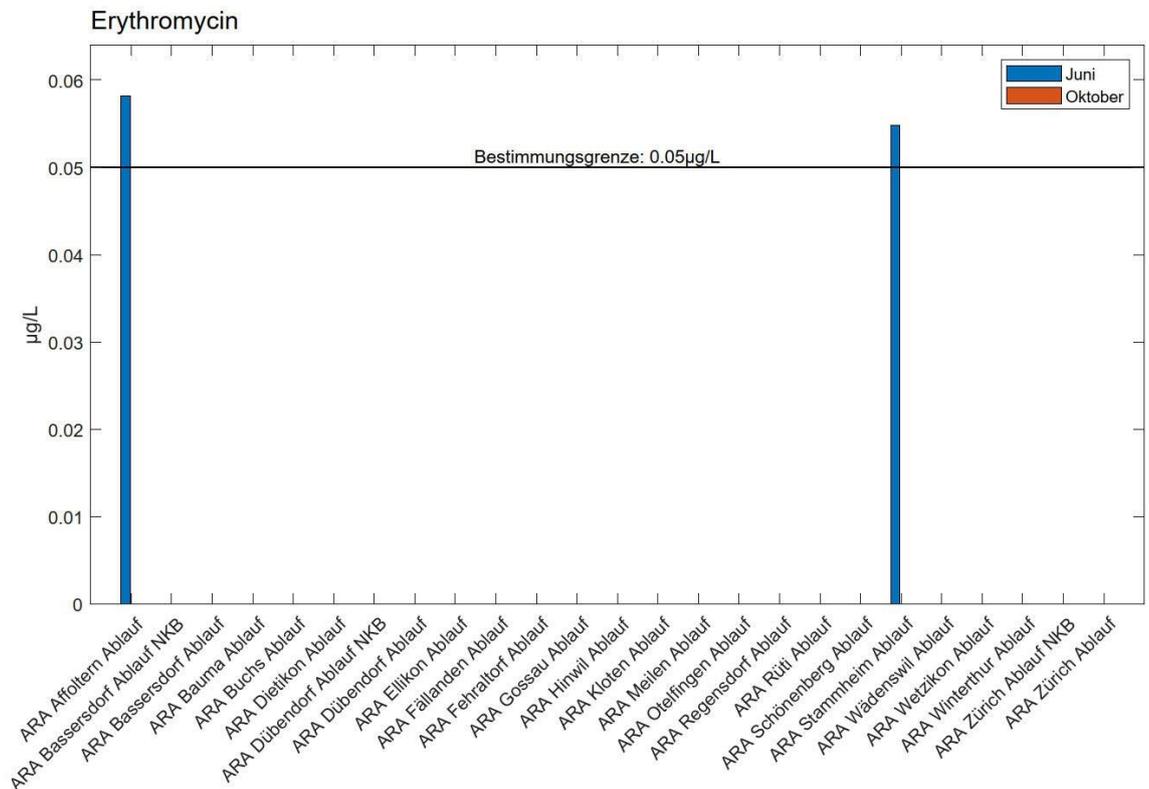
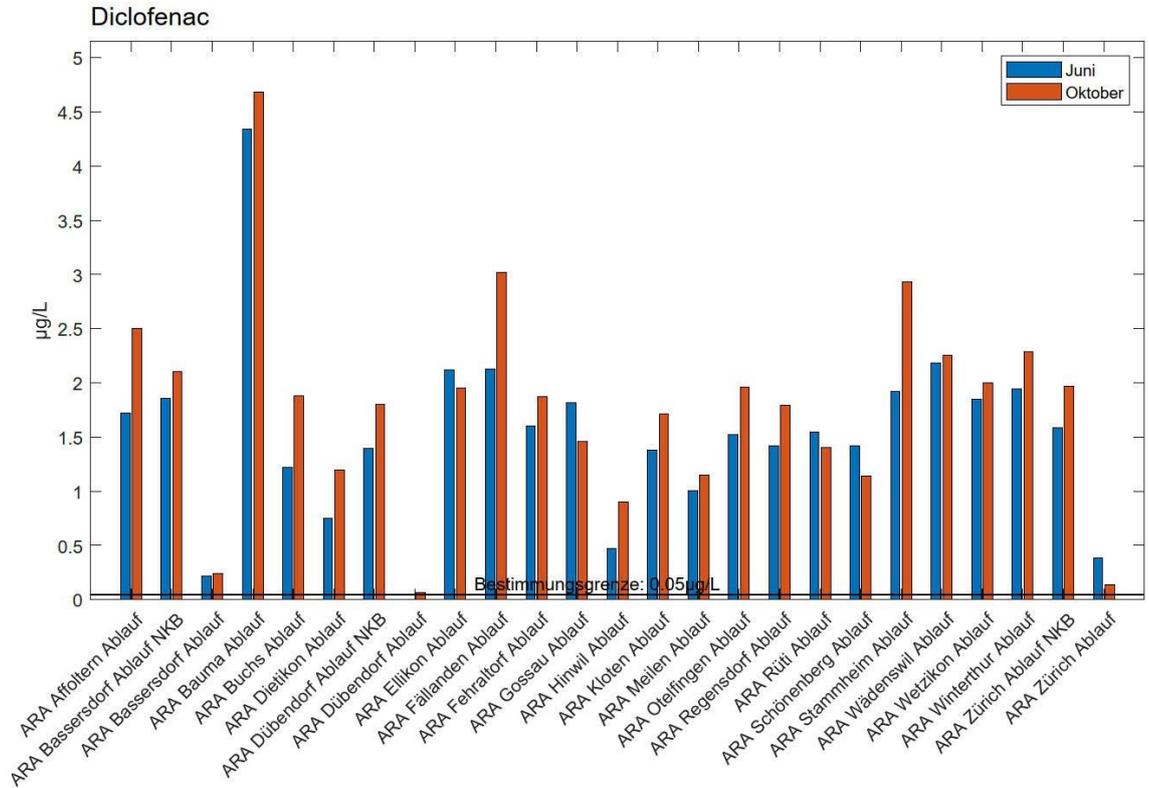


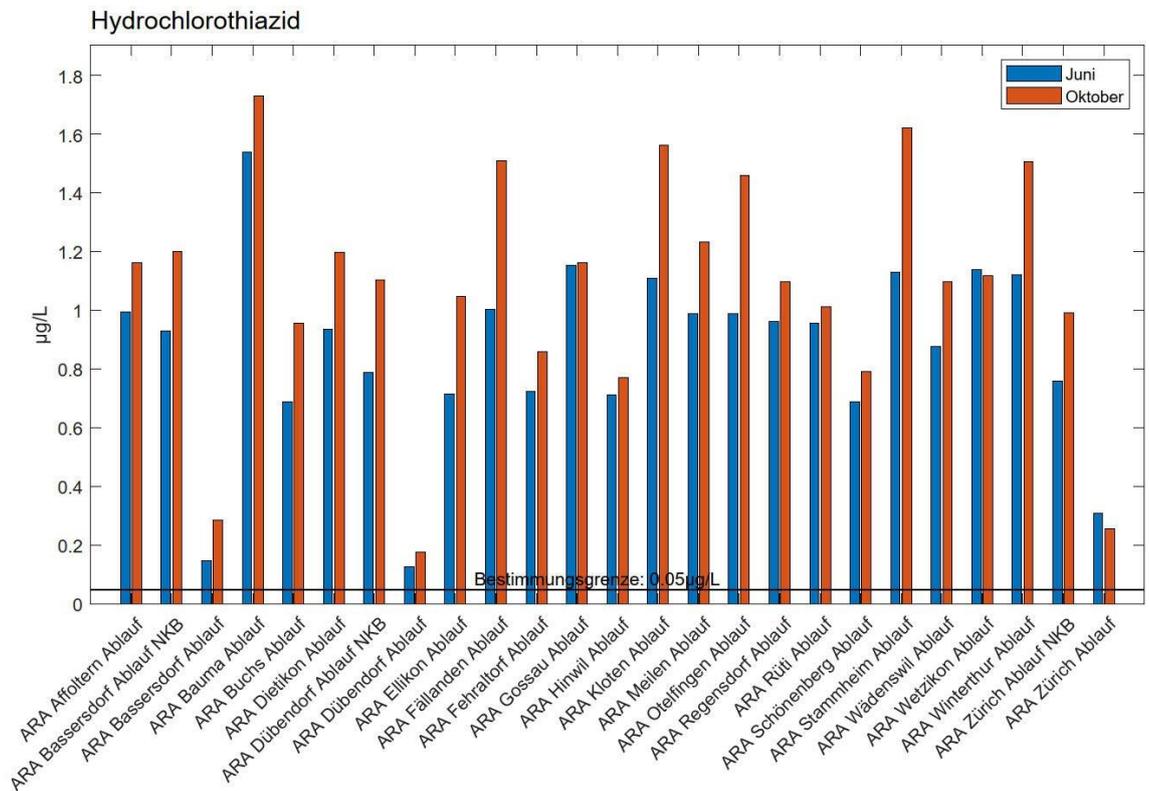
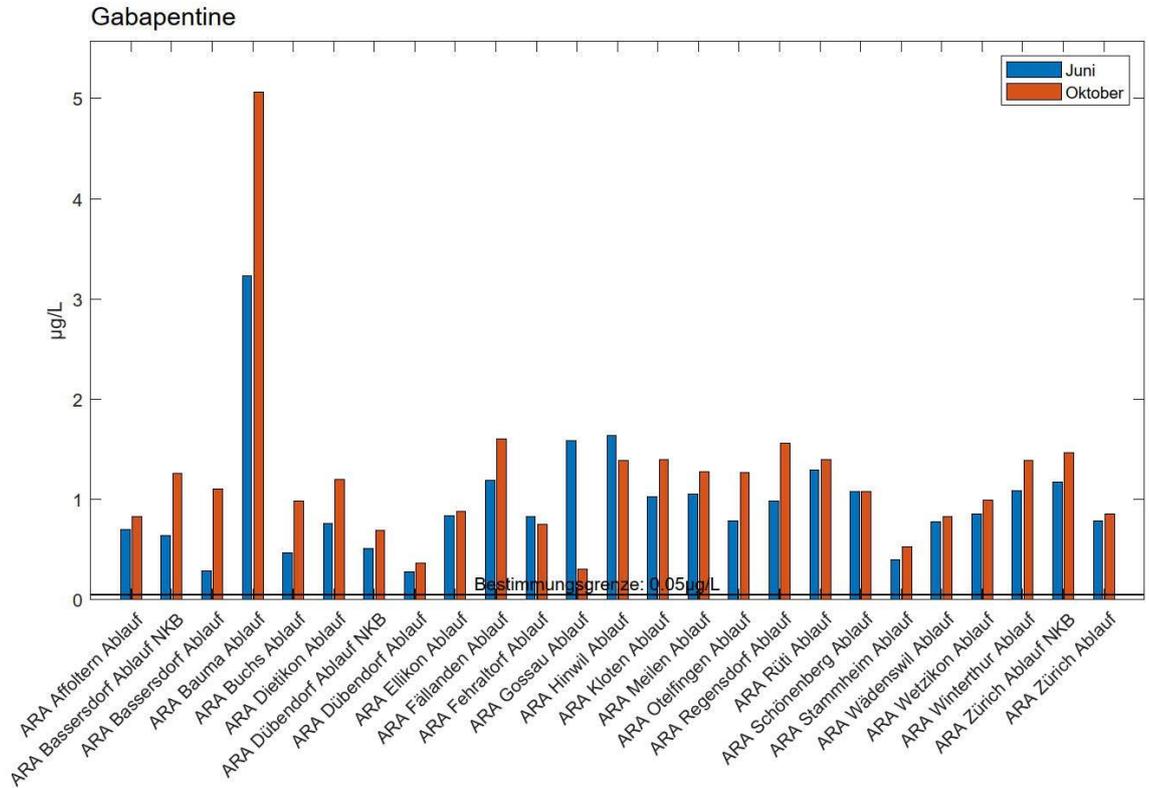


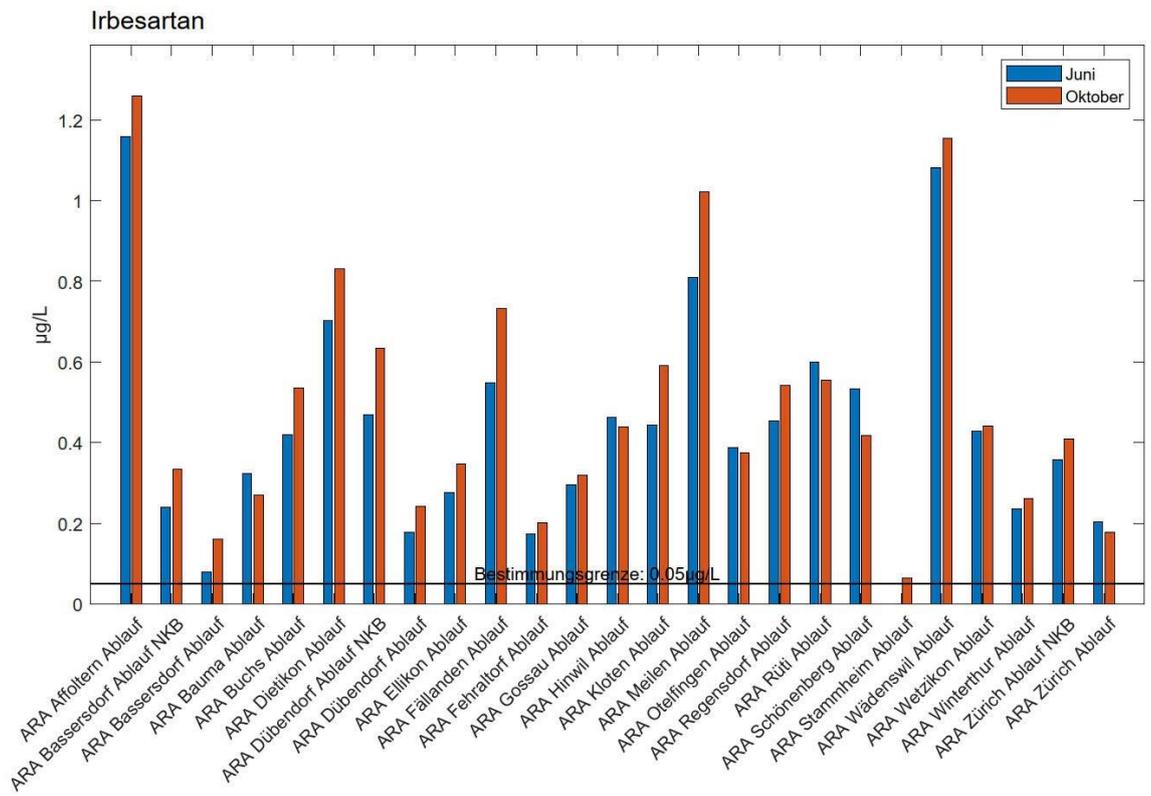
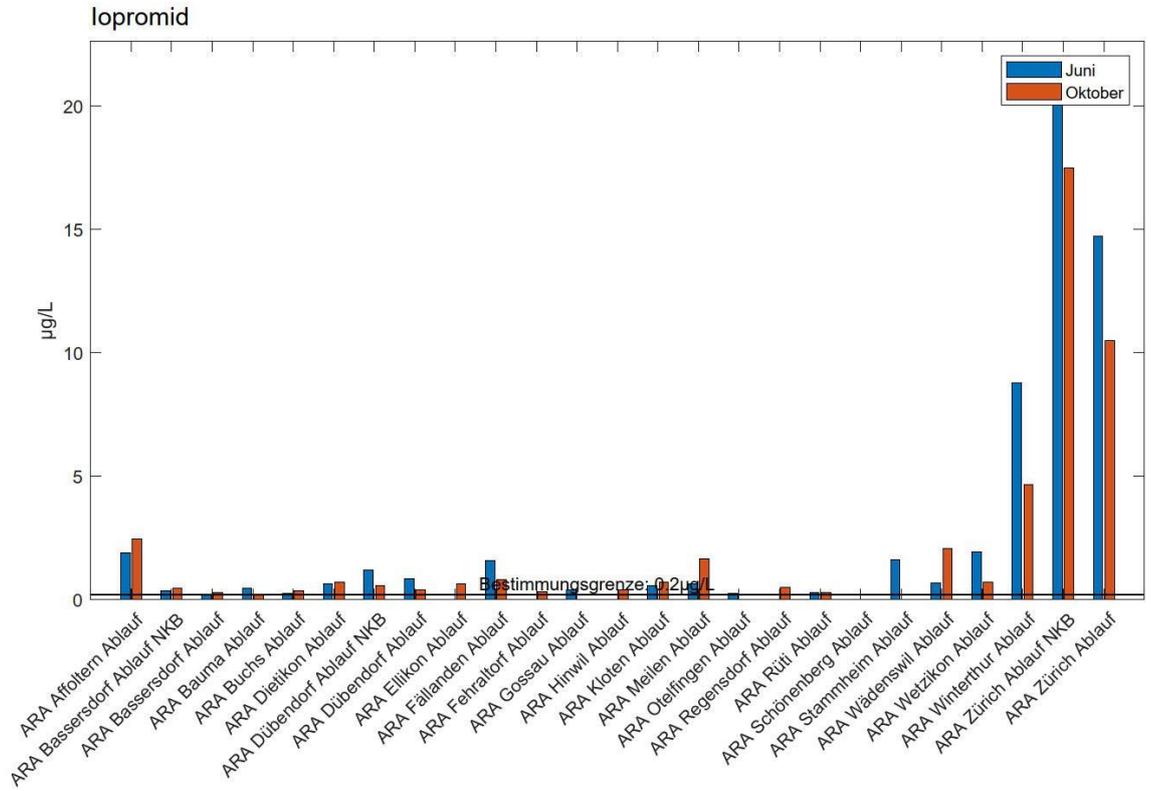


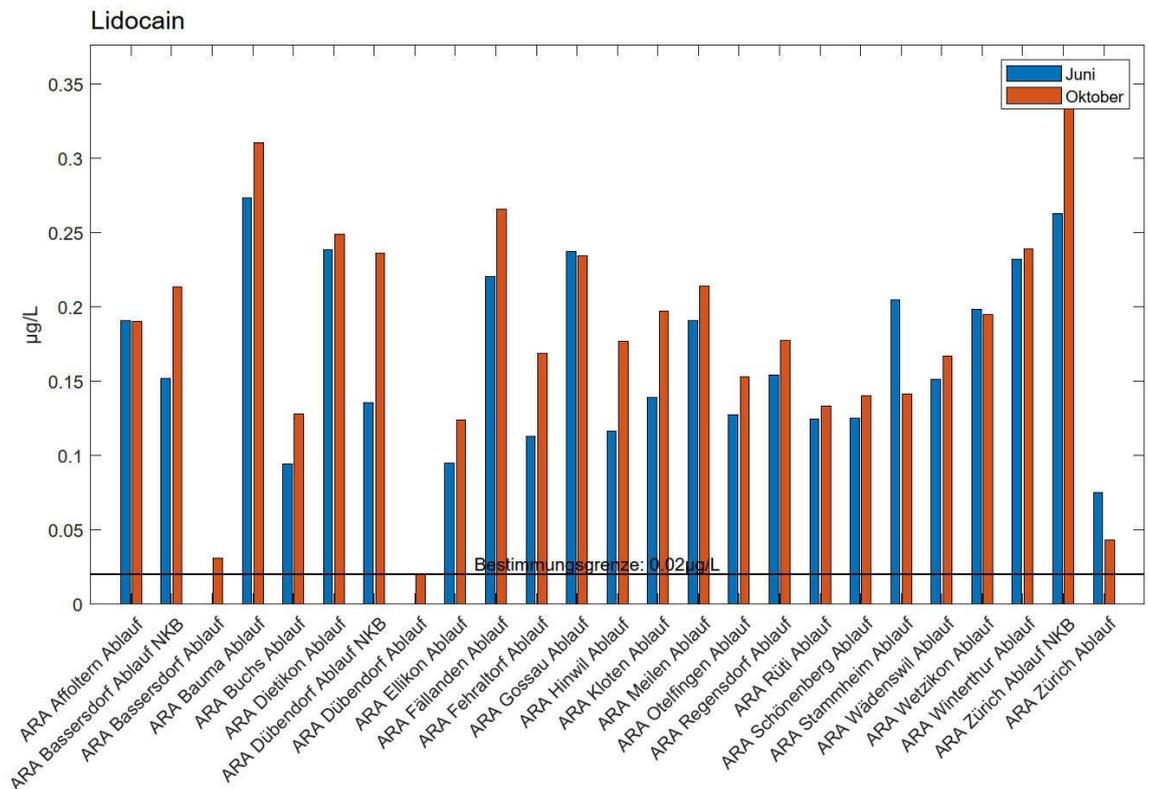
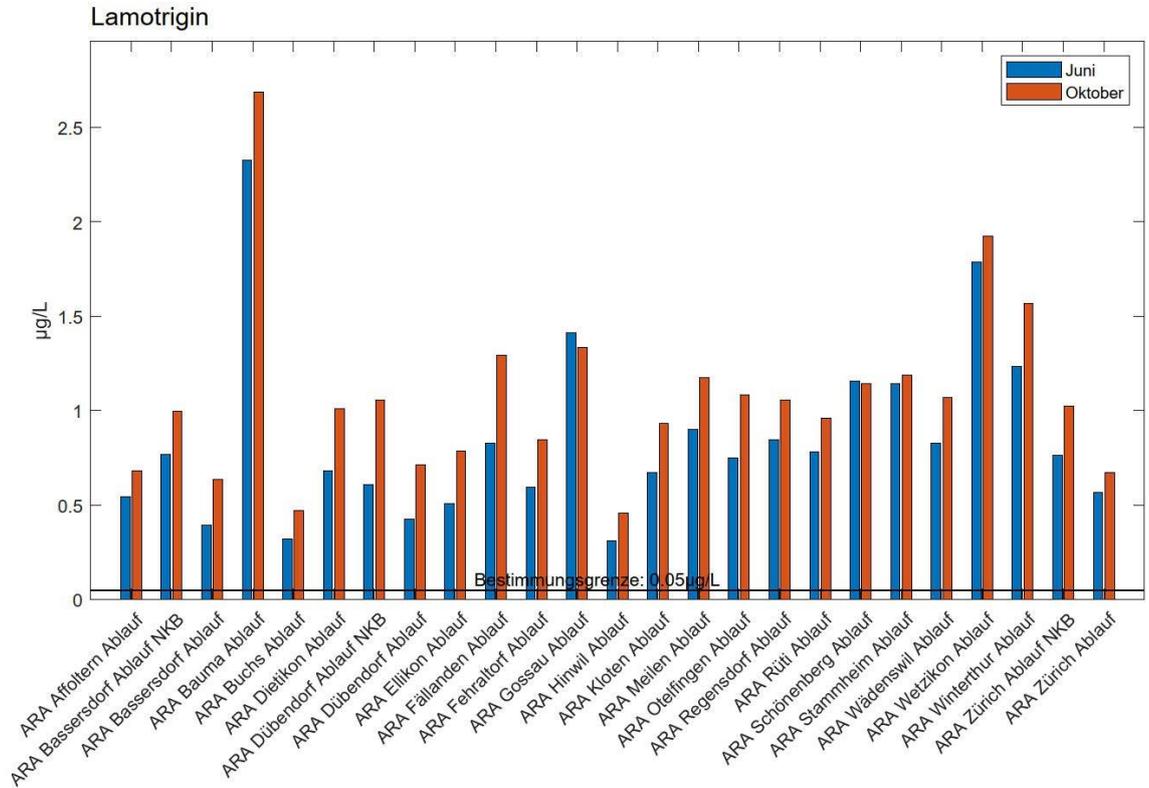


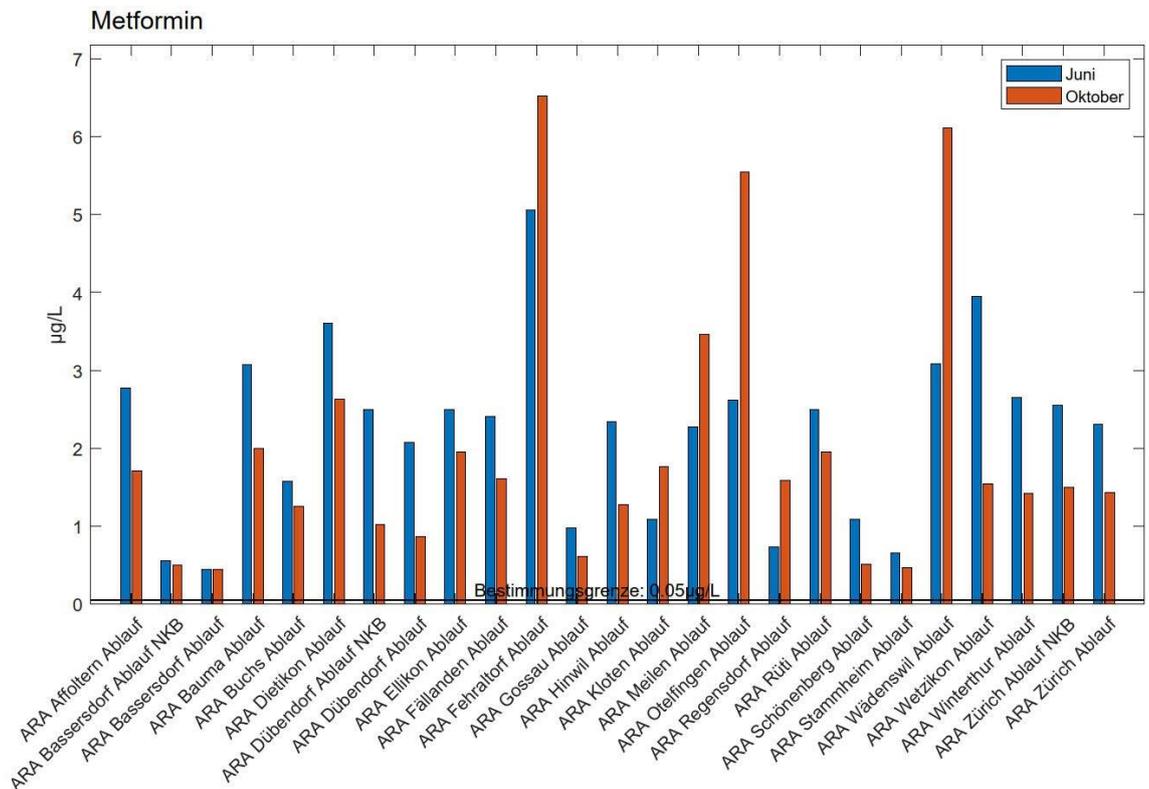
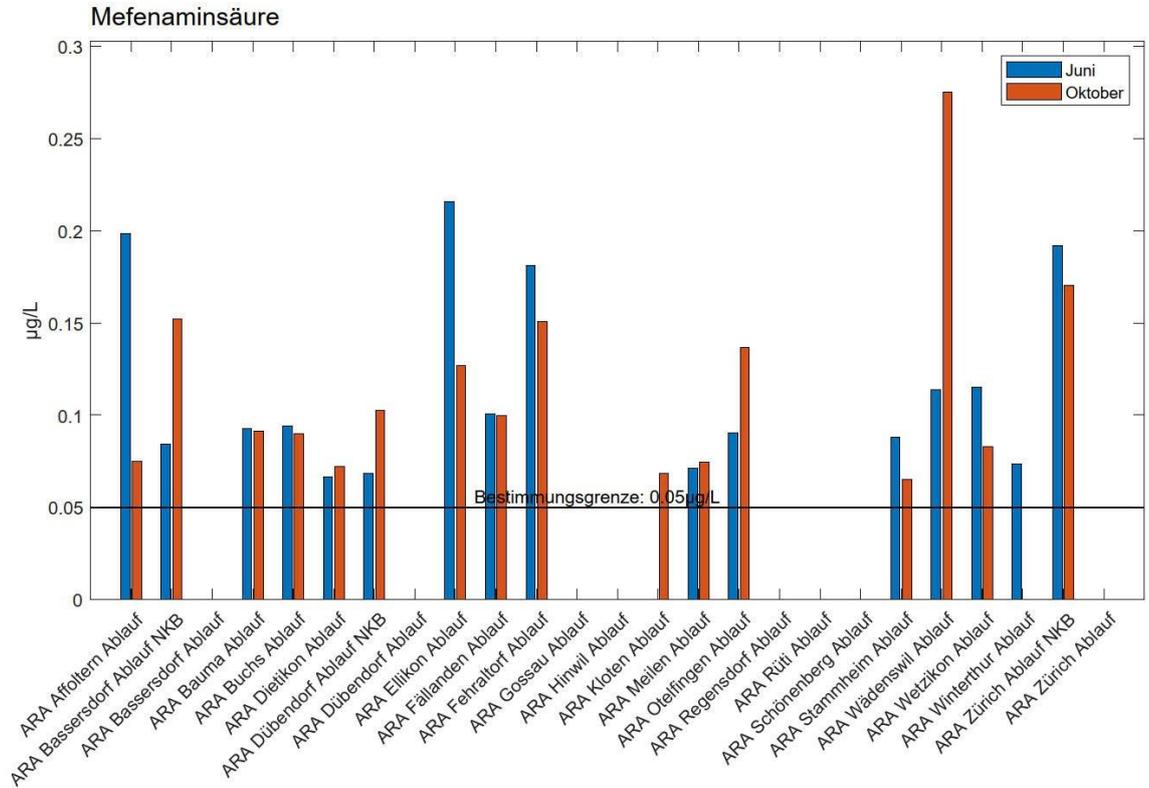


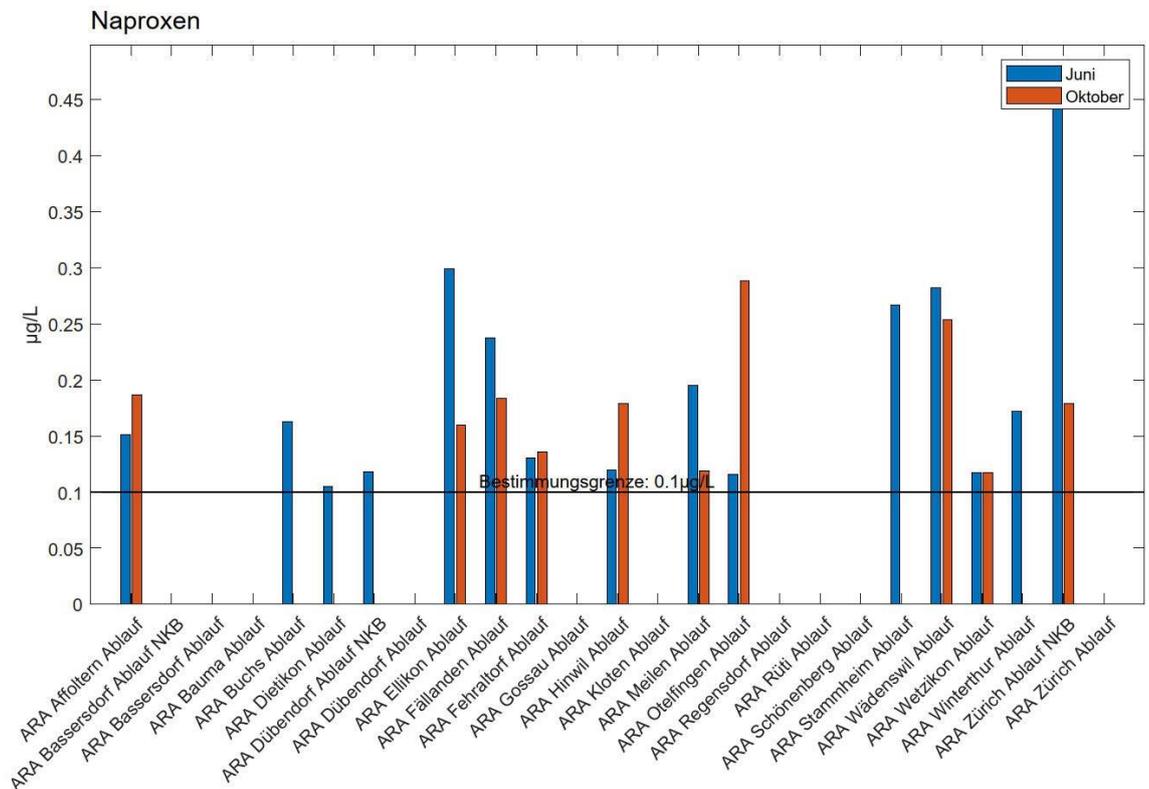
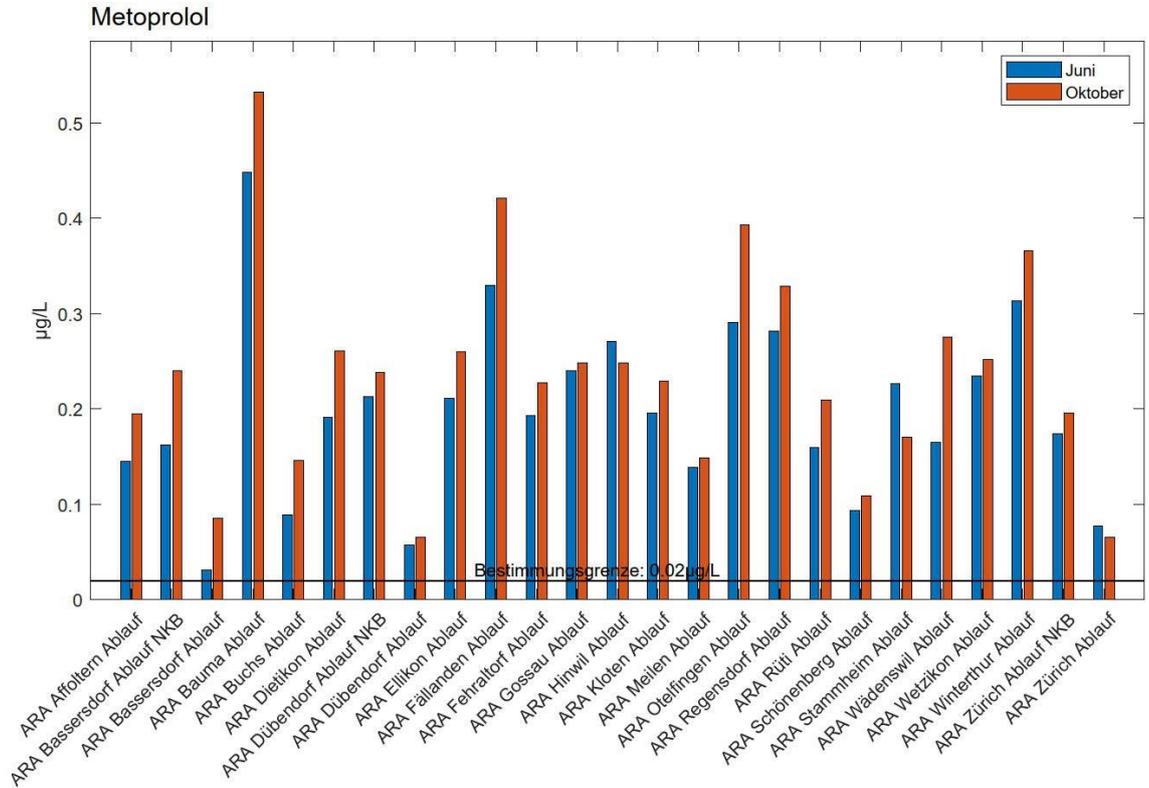


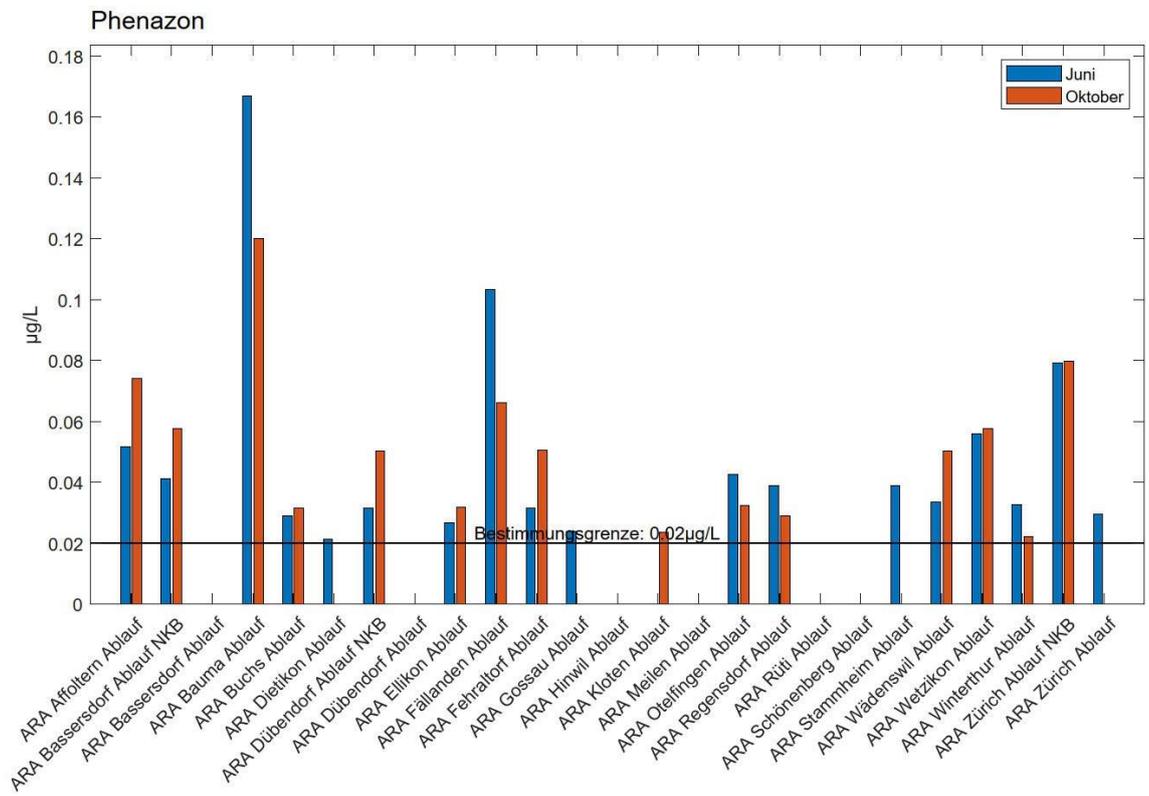
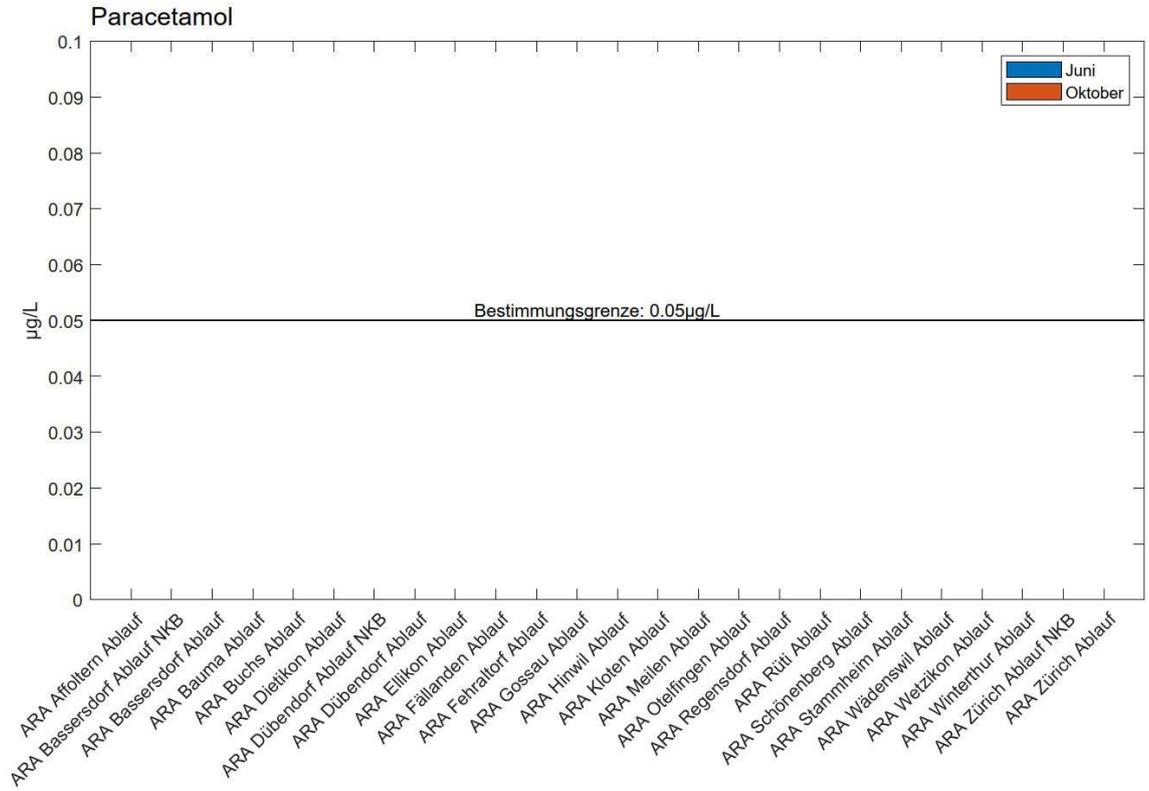


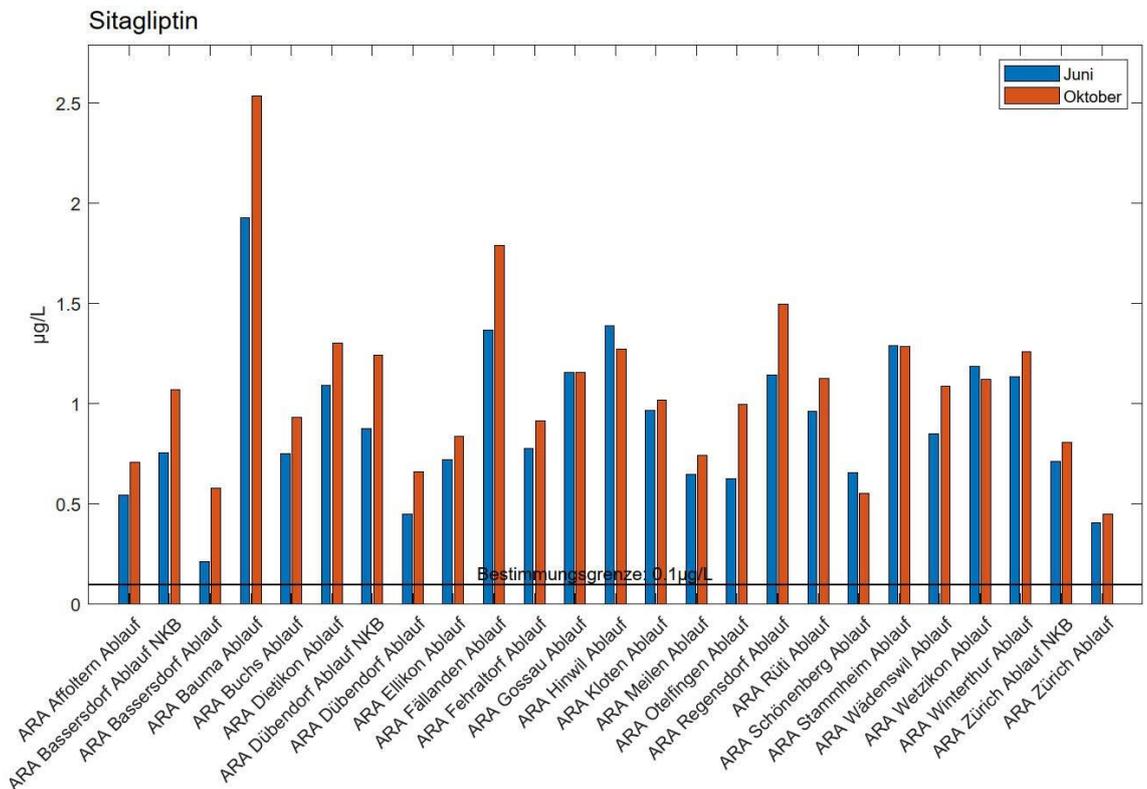
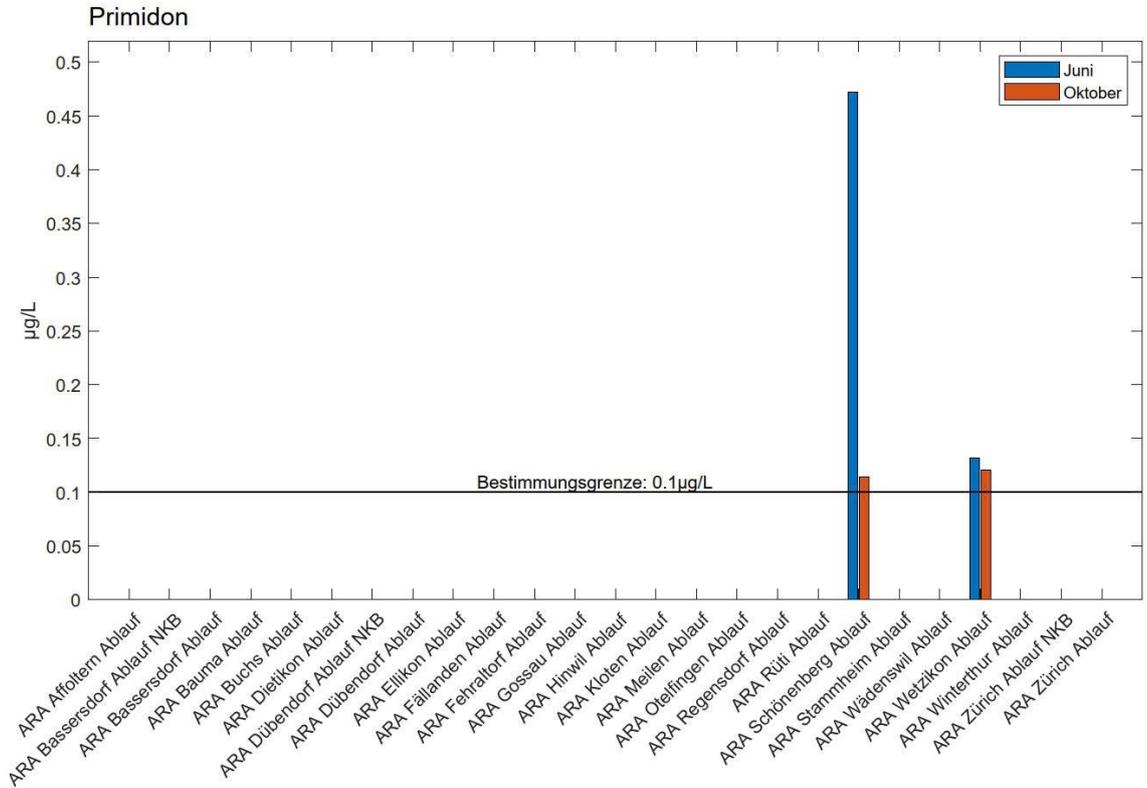


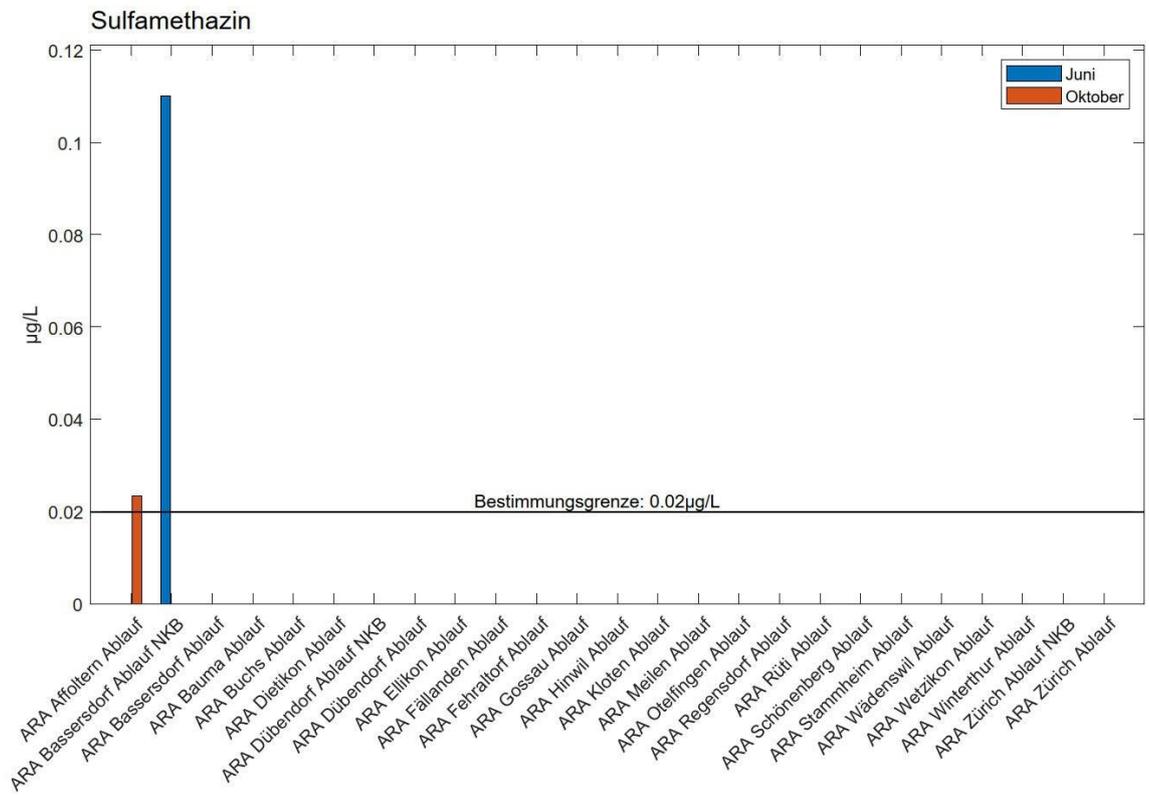
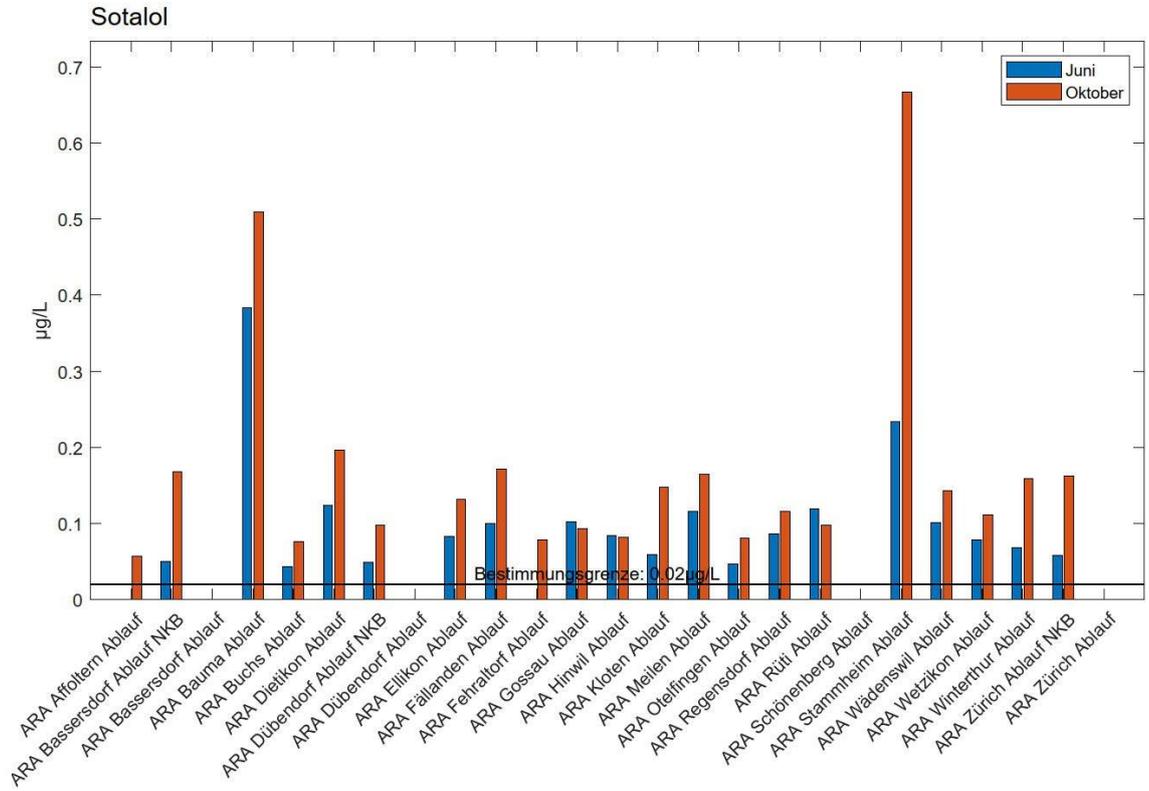


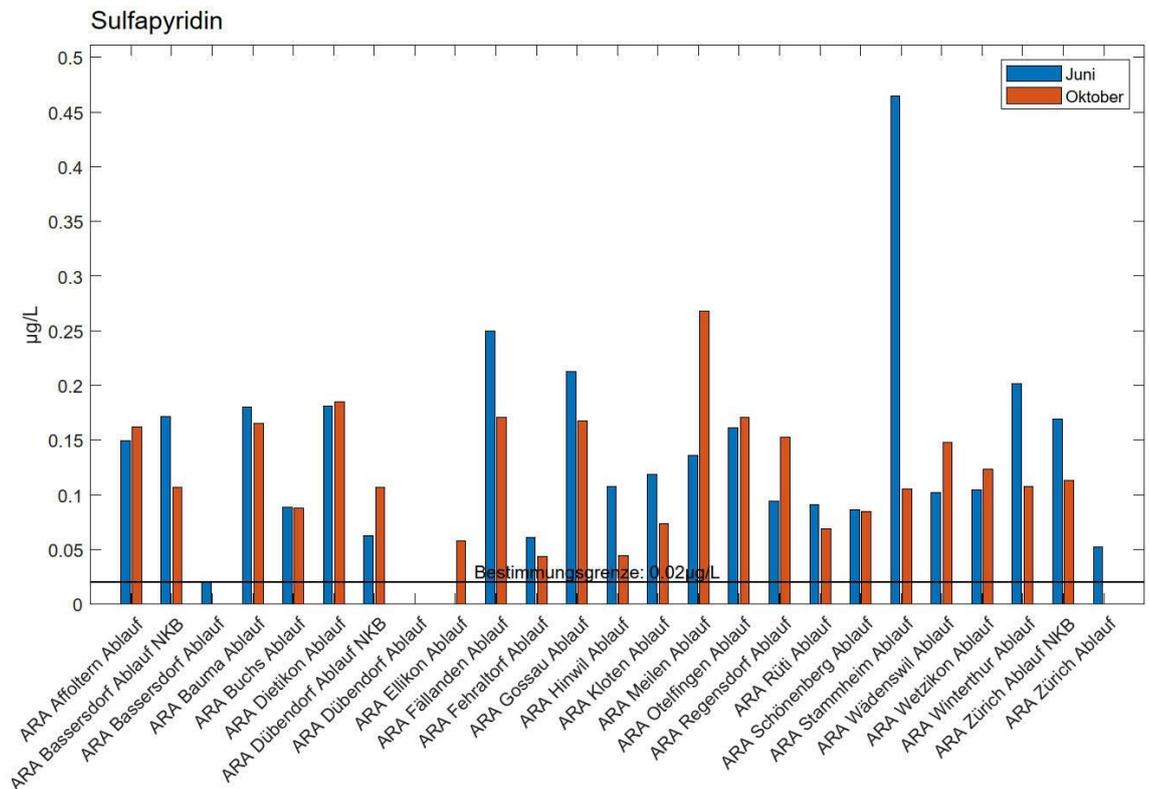
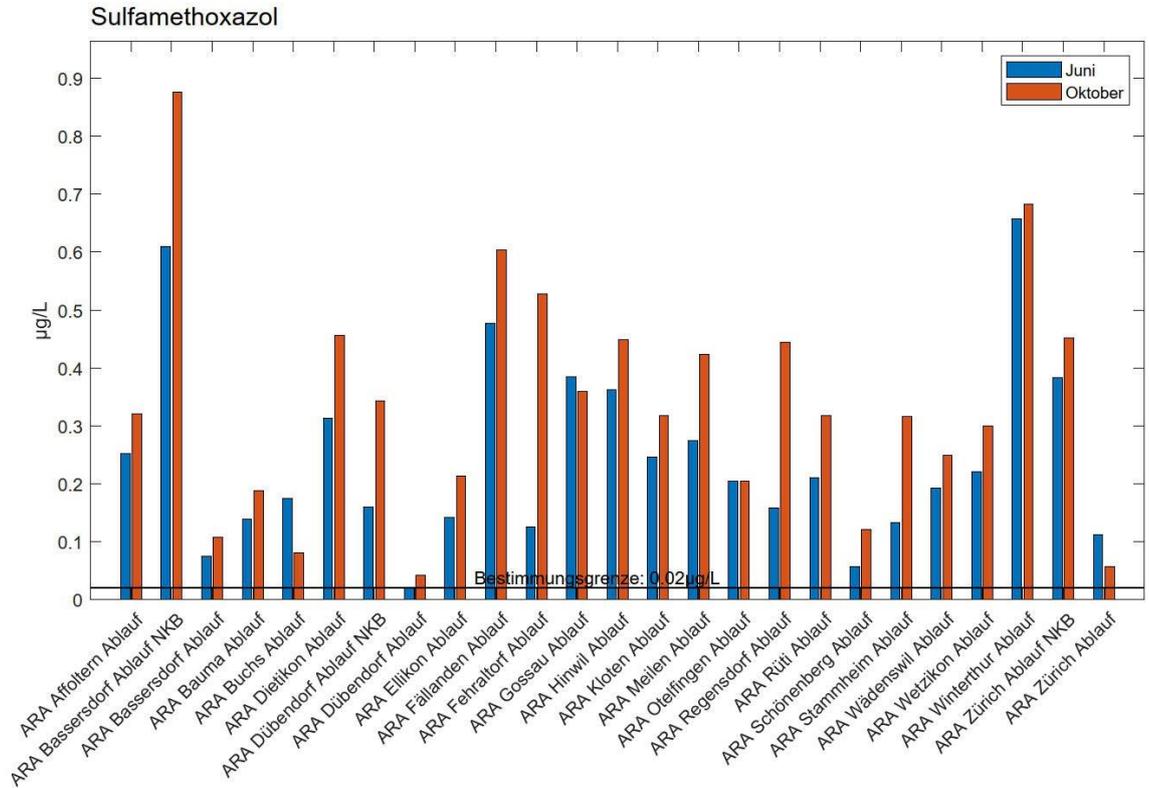


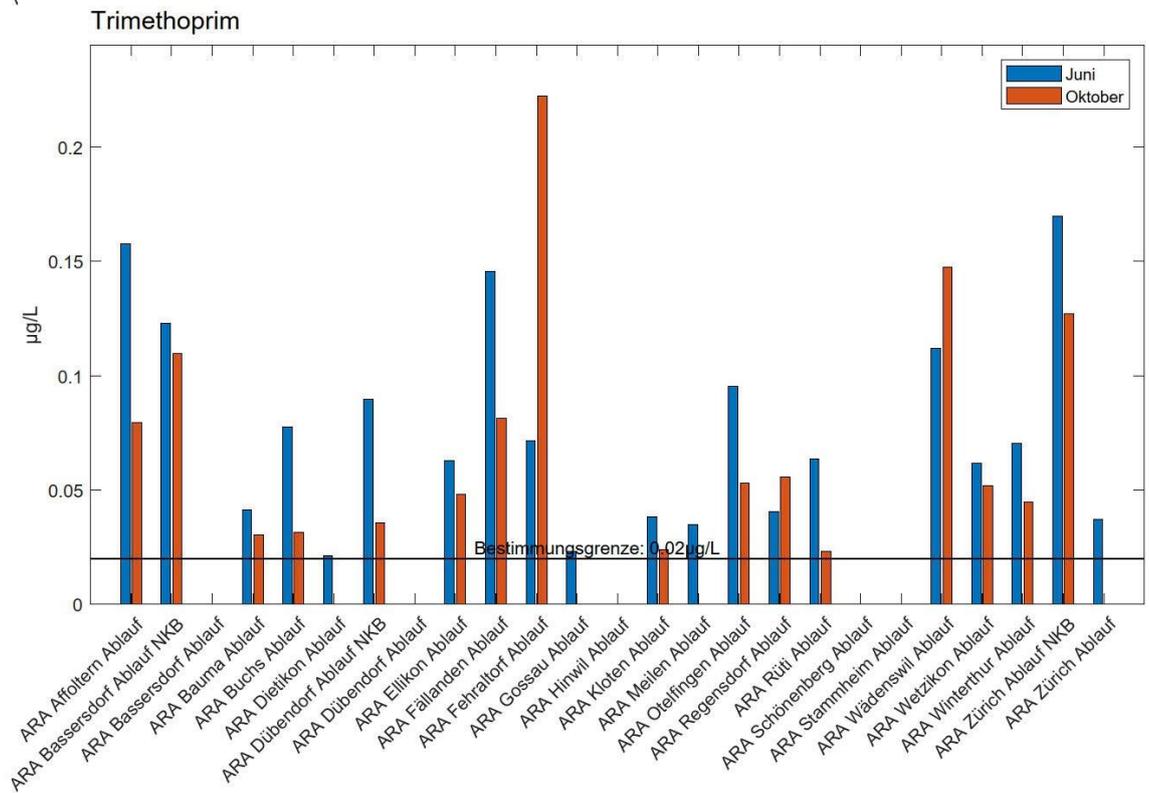
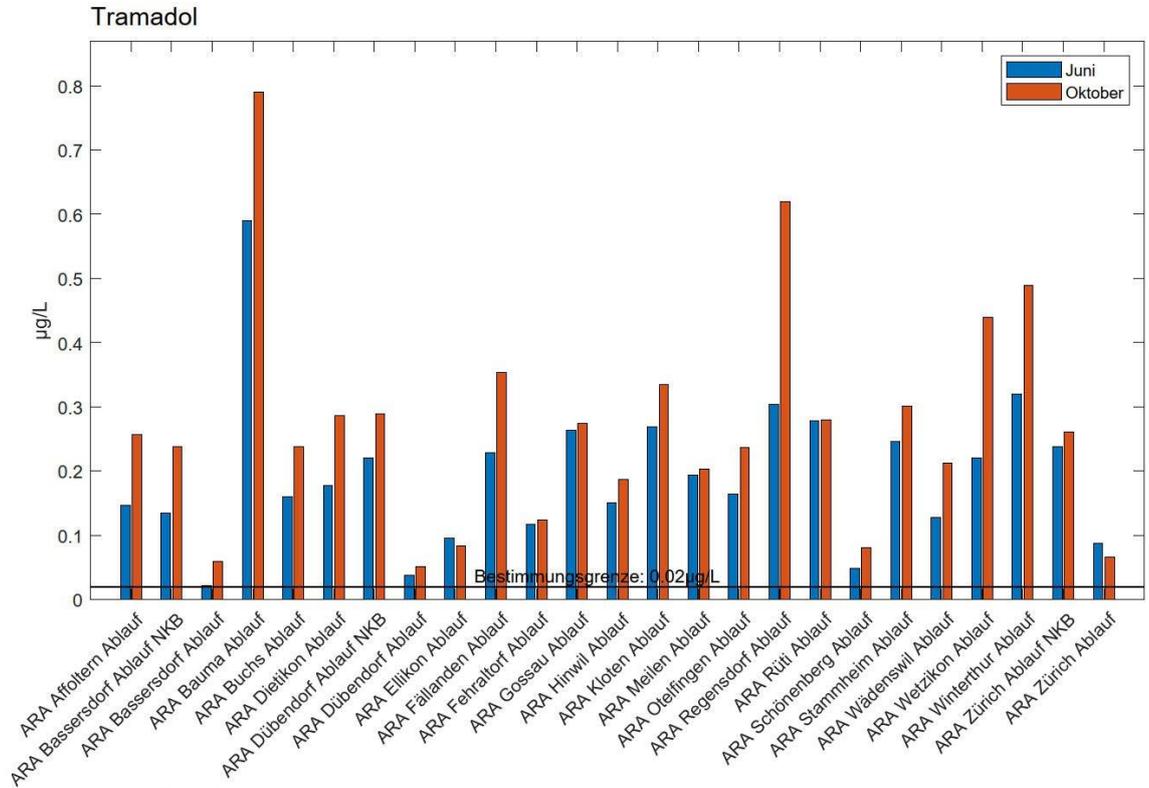


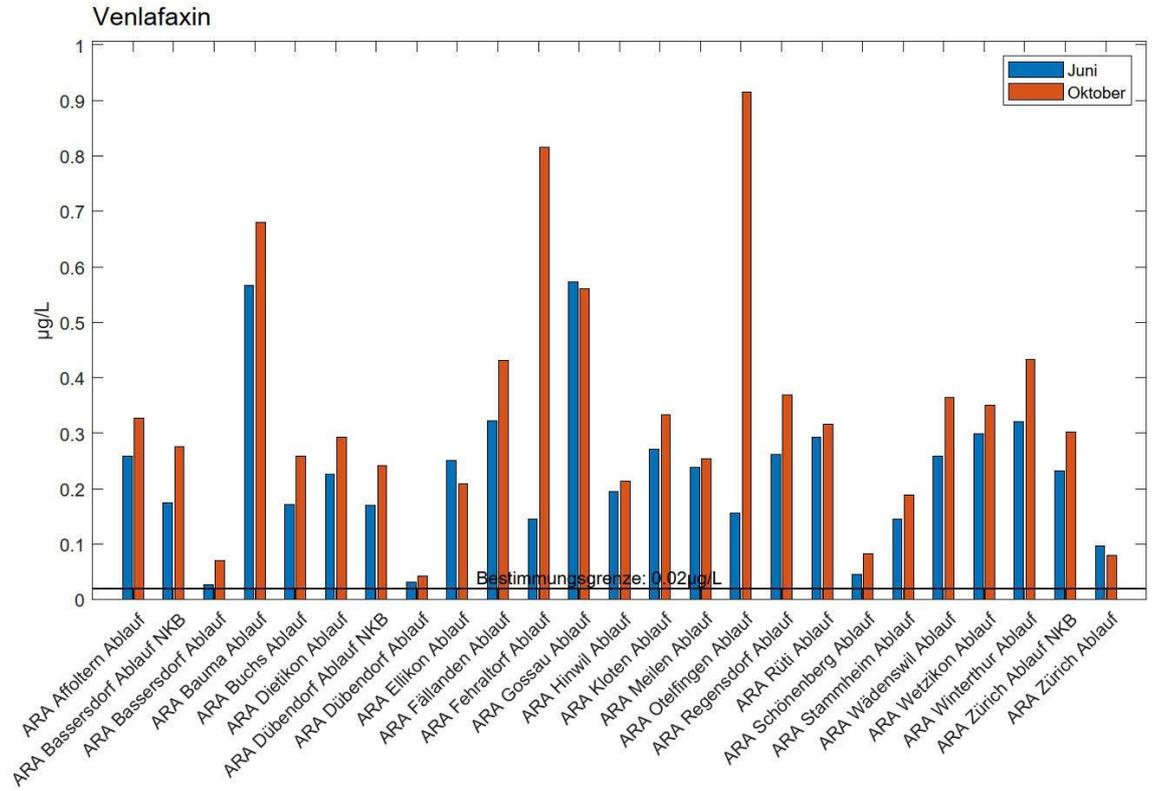




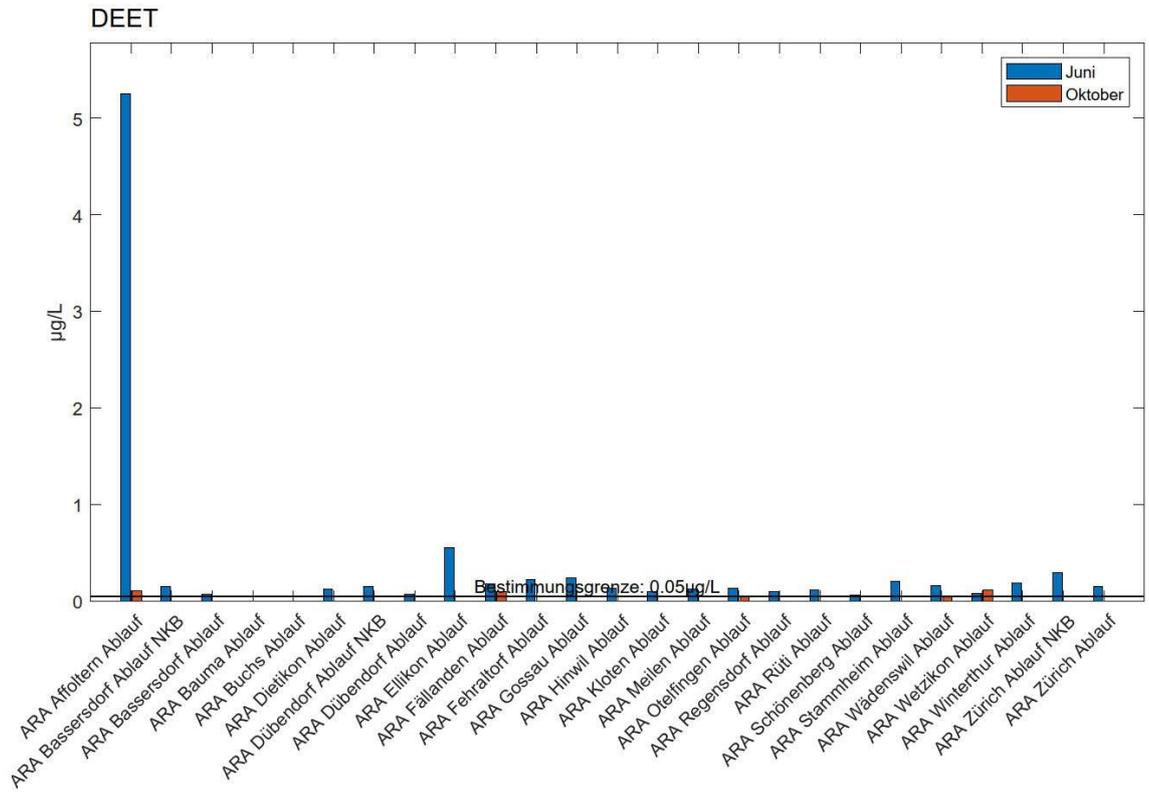


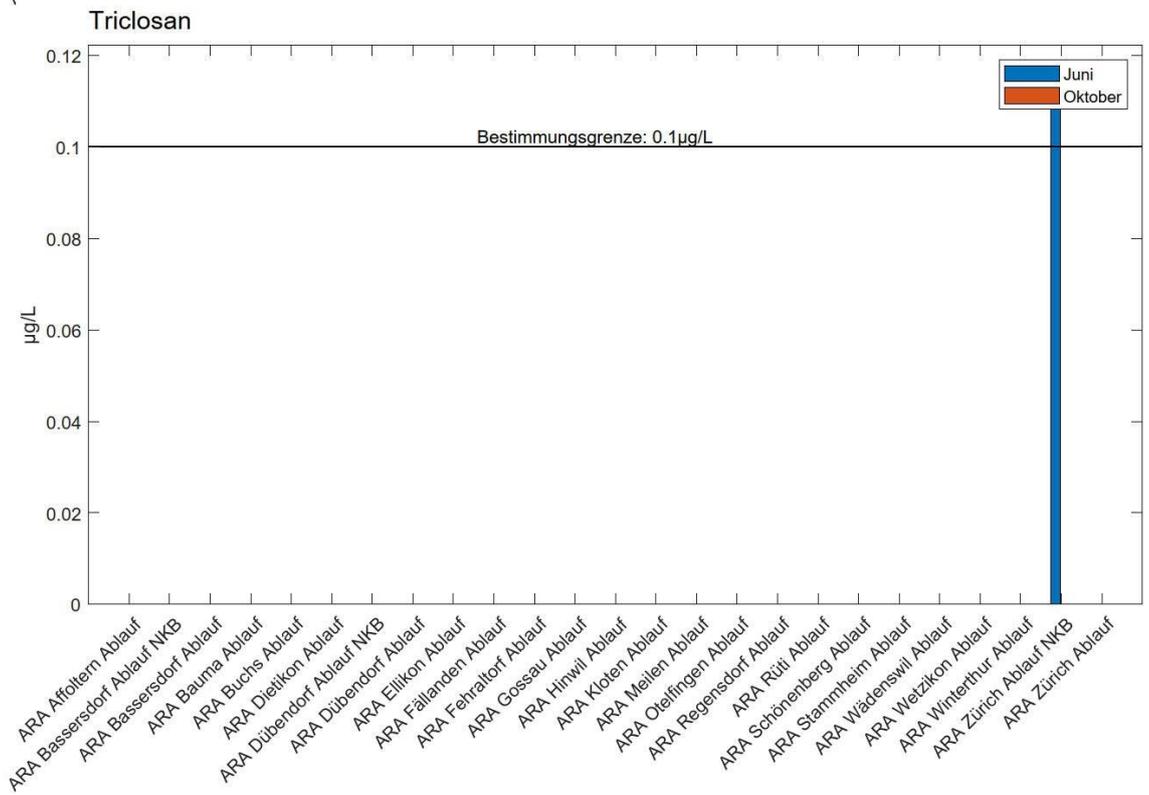
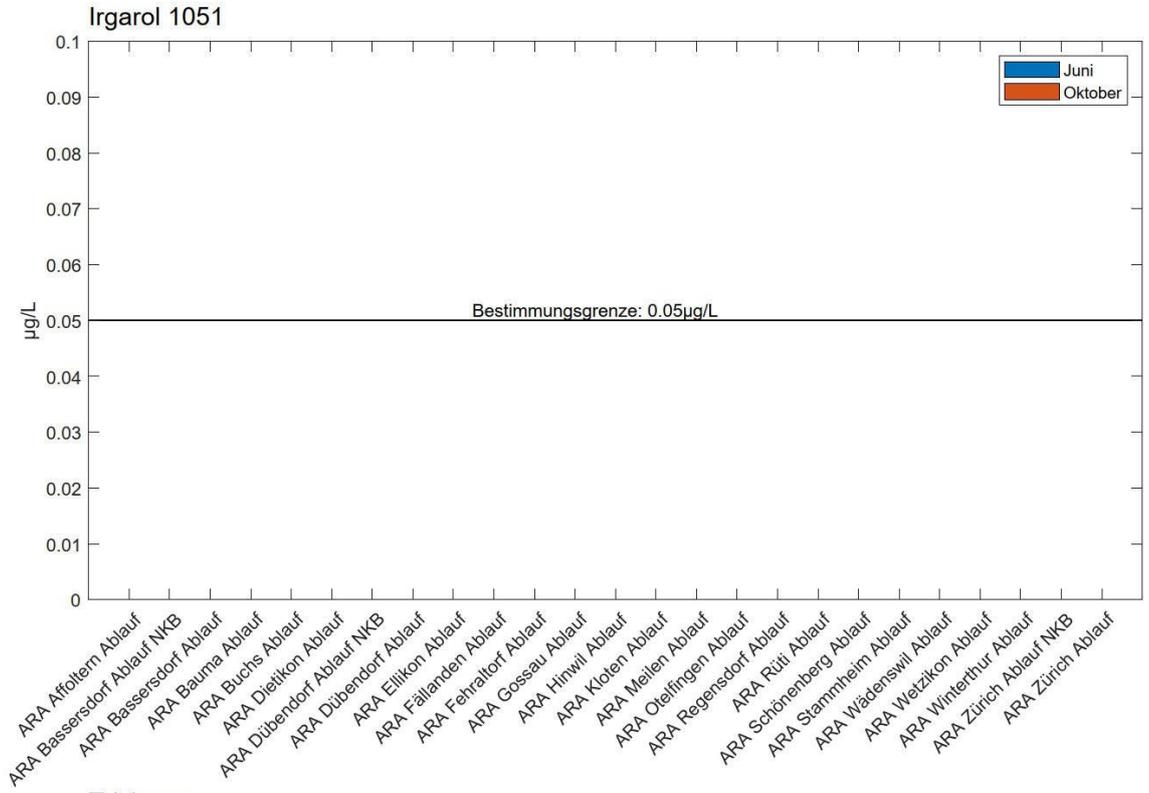




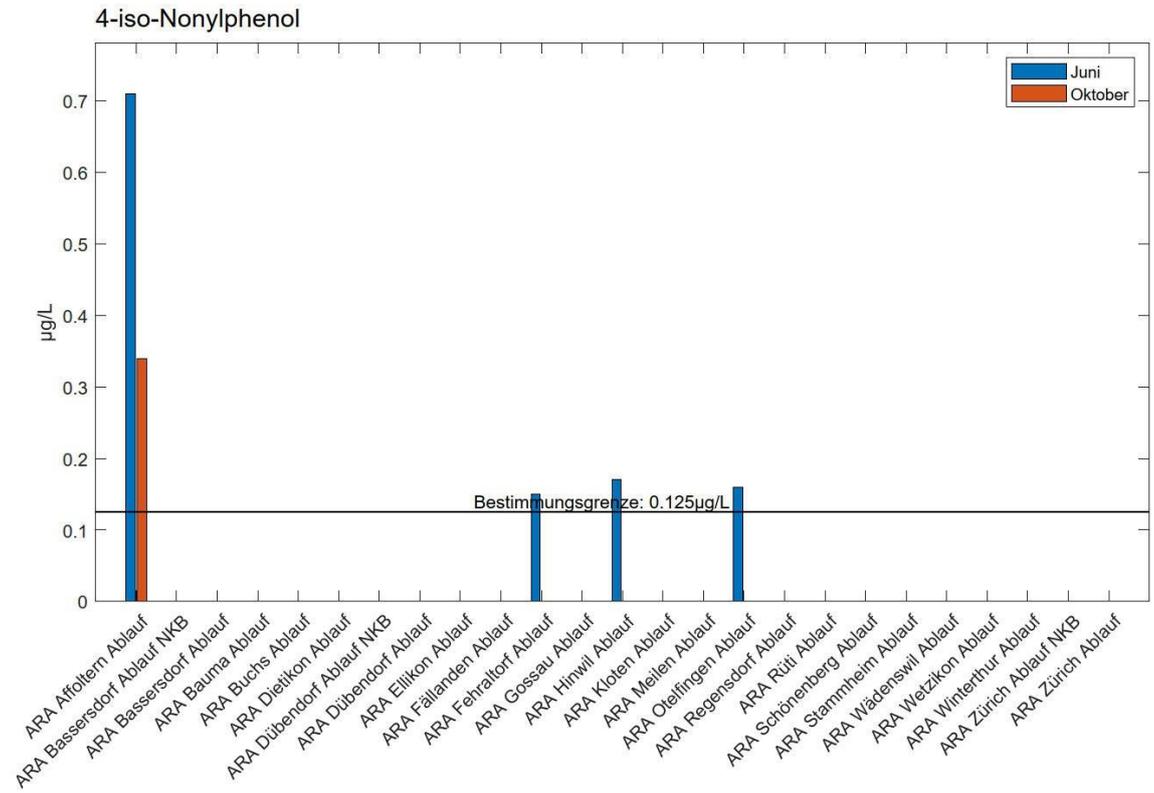


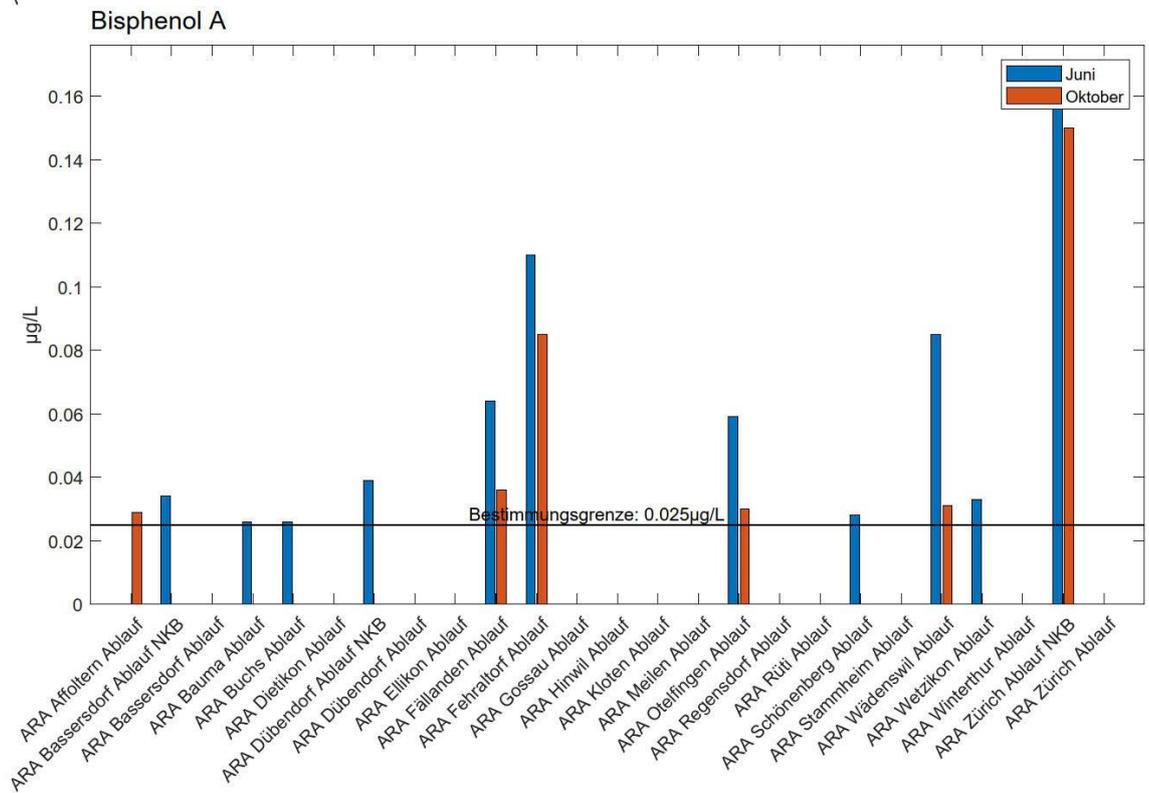
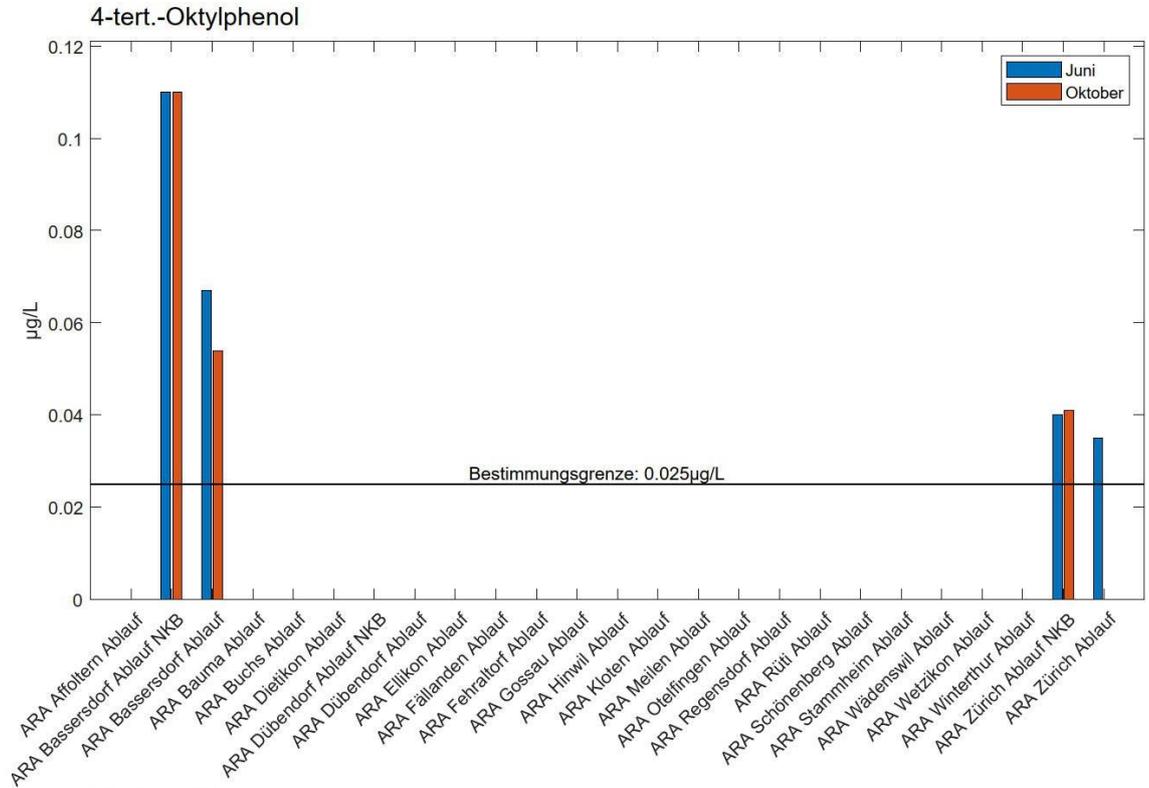
4.3 Biozide



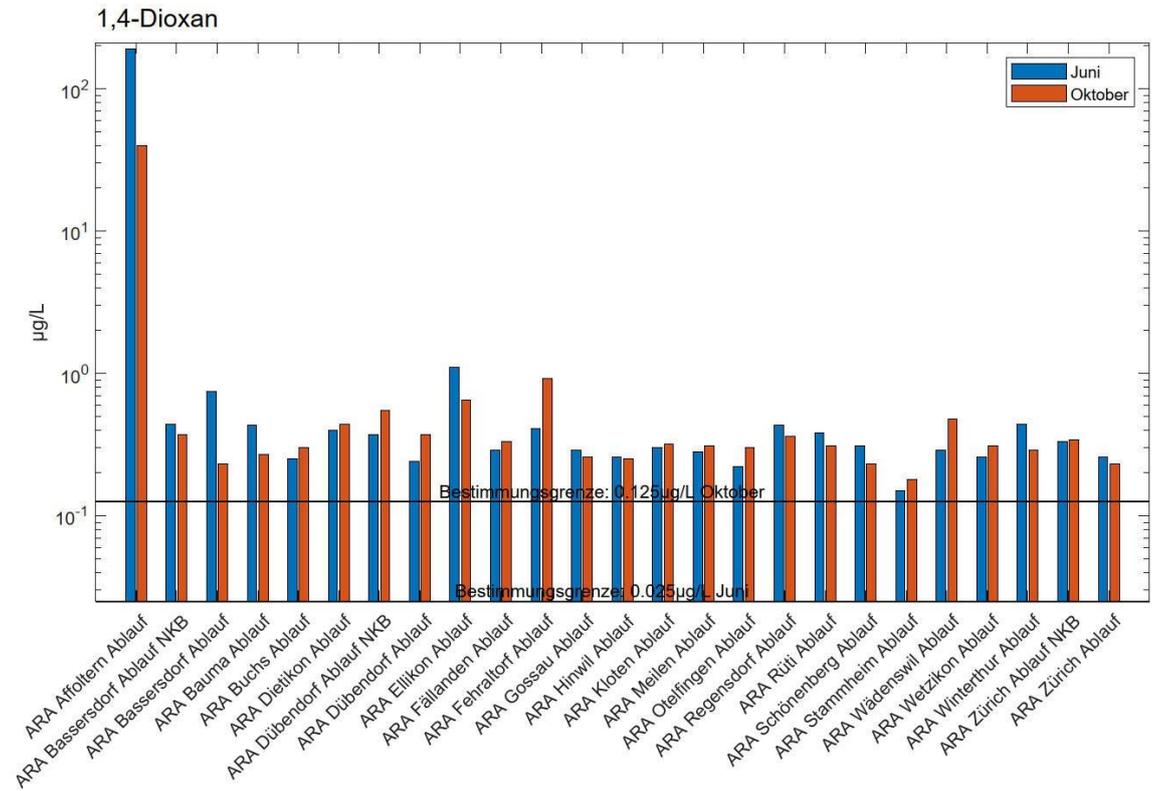


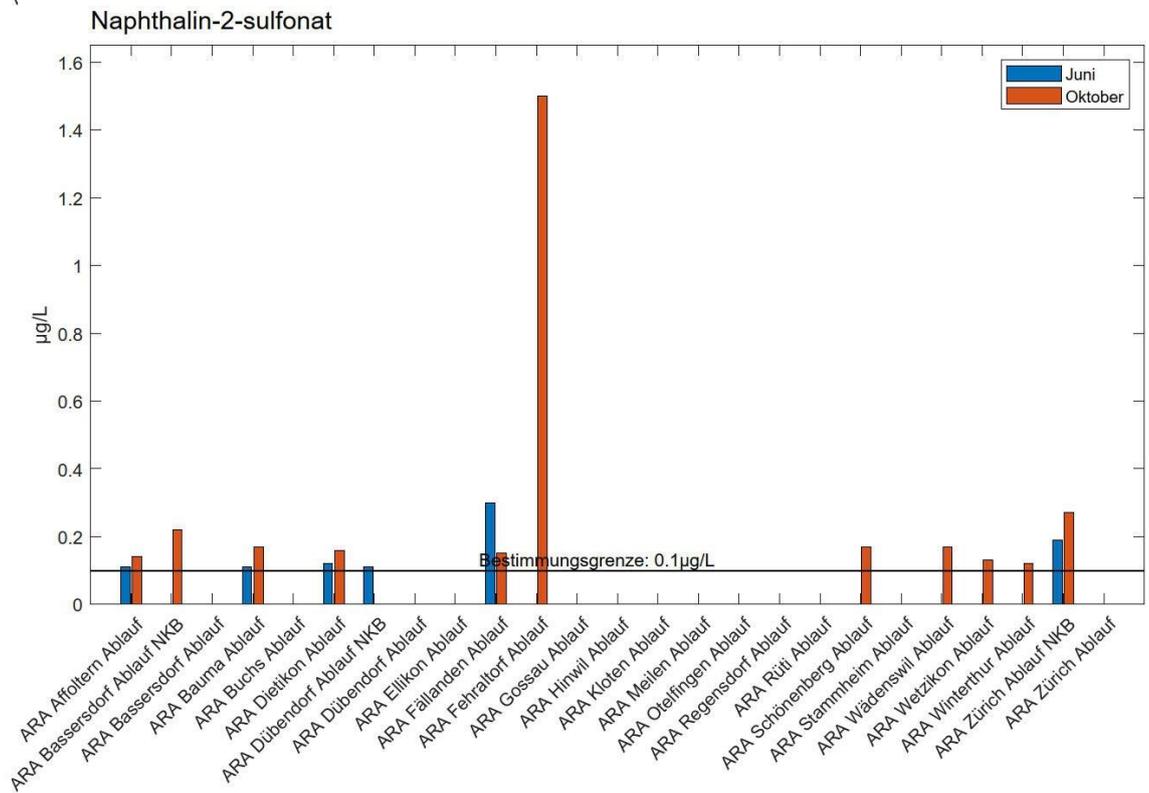
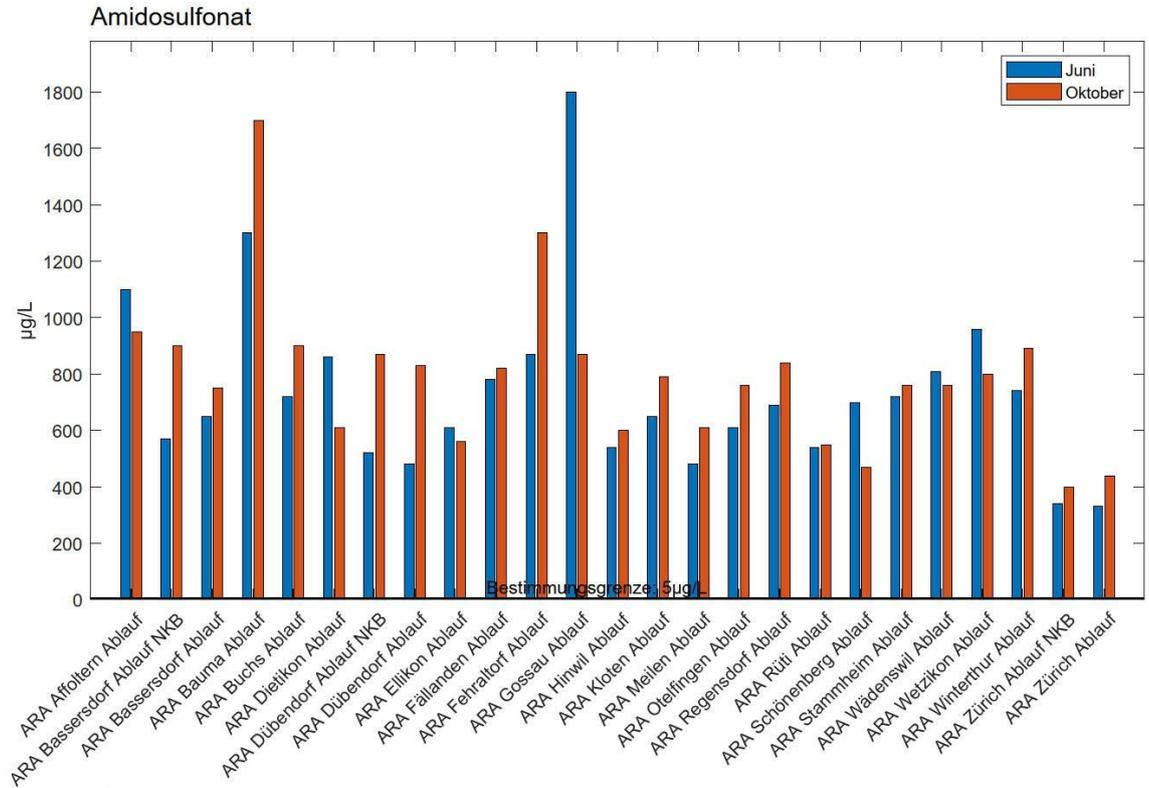
4.4 Hormonaktive Substanzen

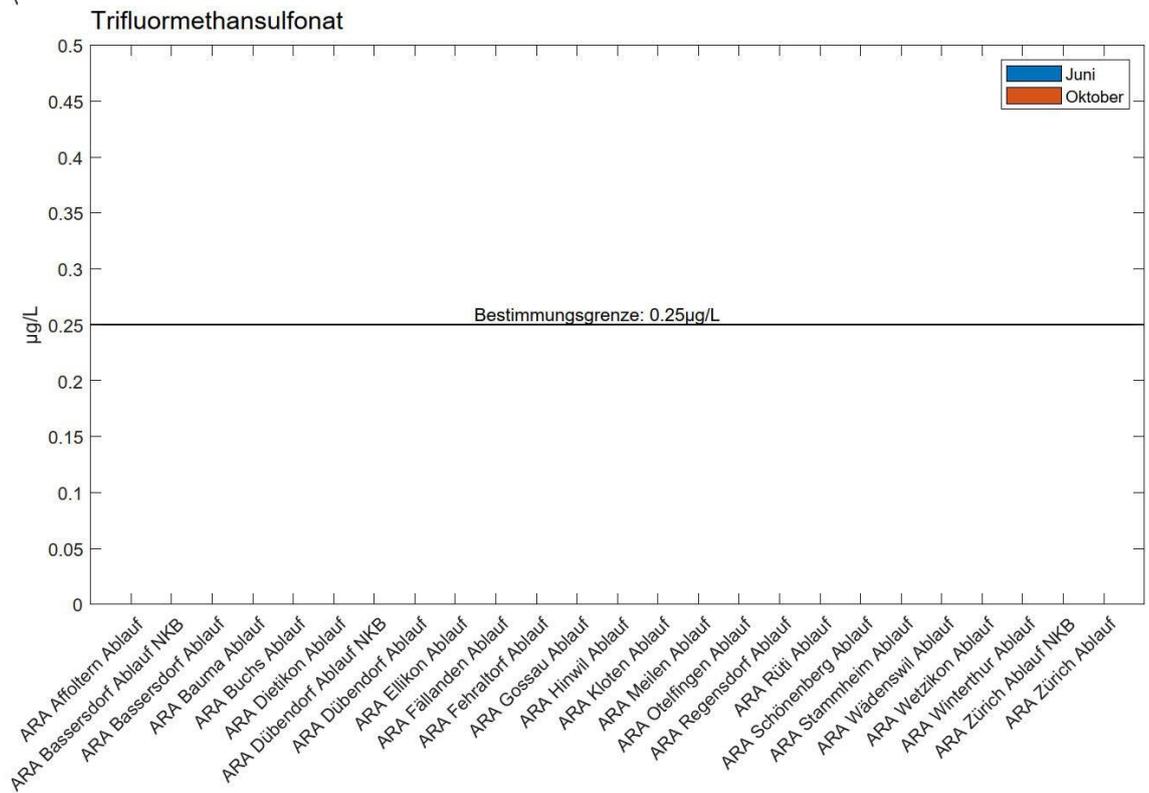
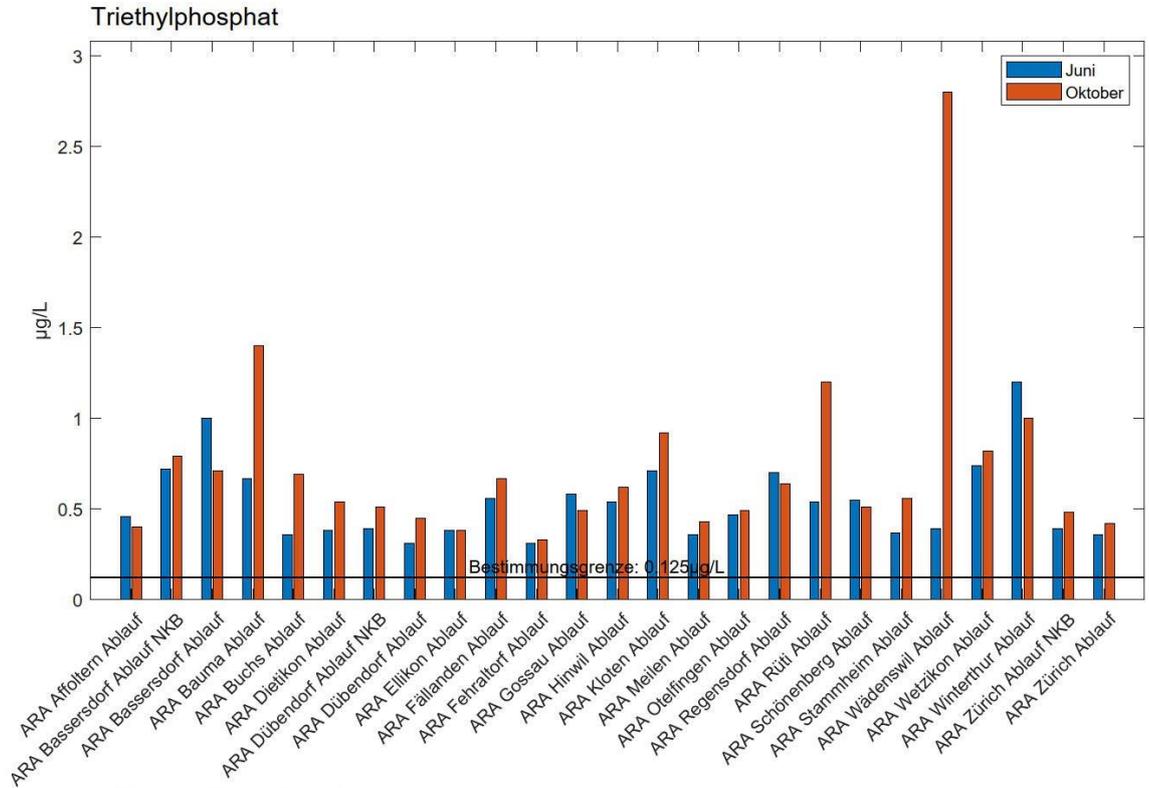




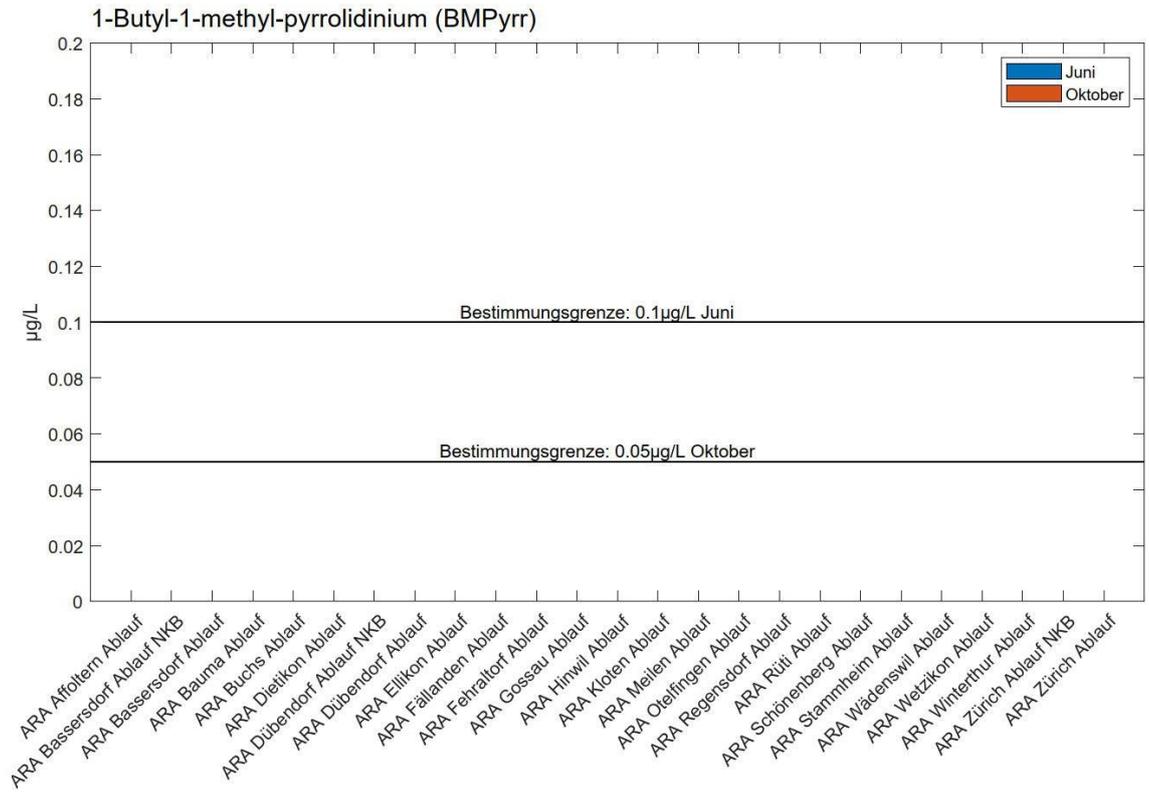
4.5 Chemikalien mit hohem Produktionsvolumen

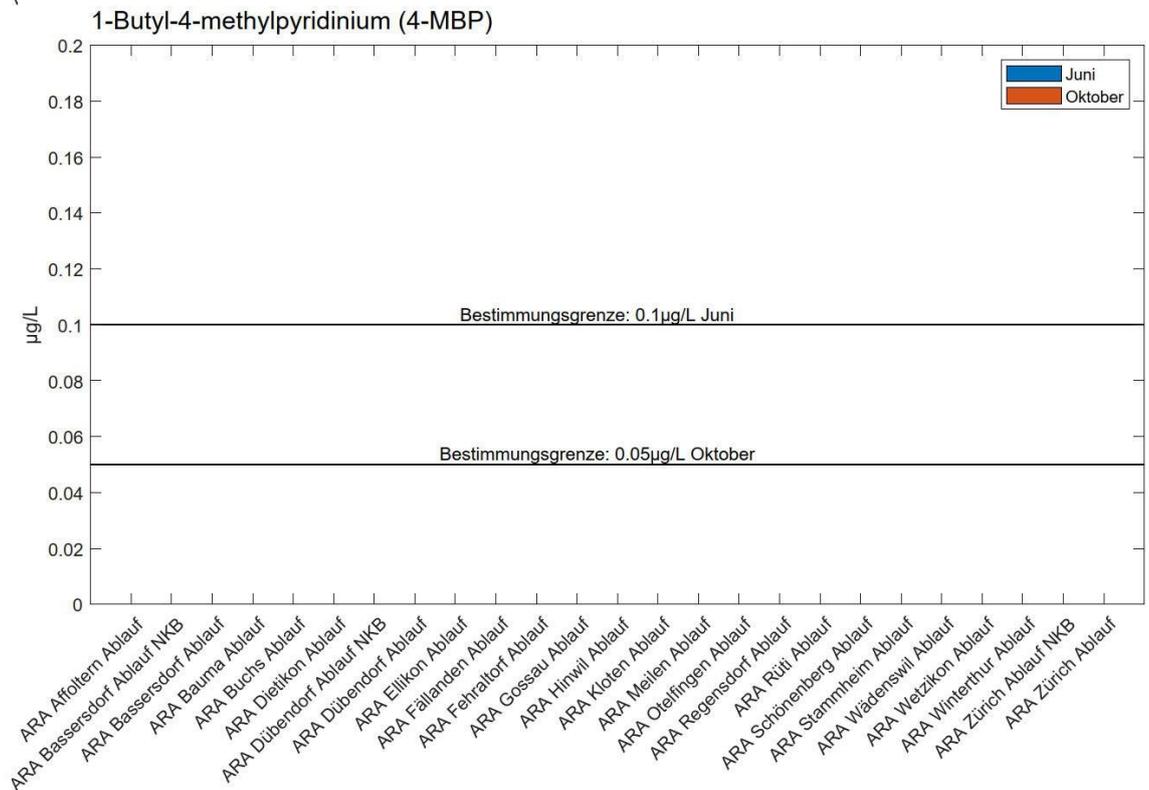
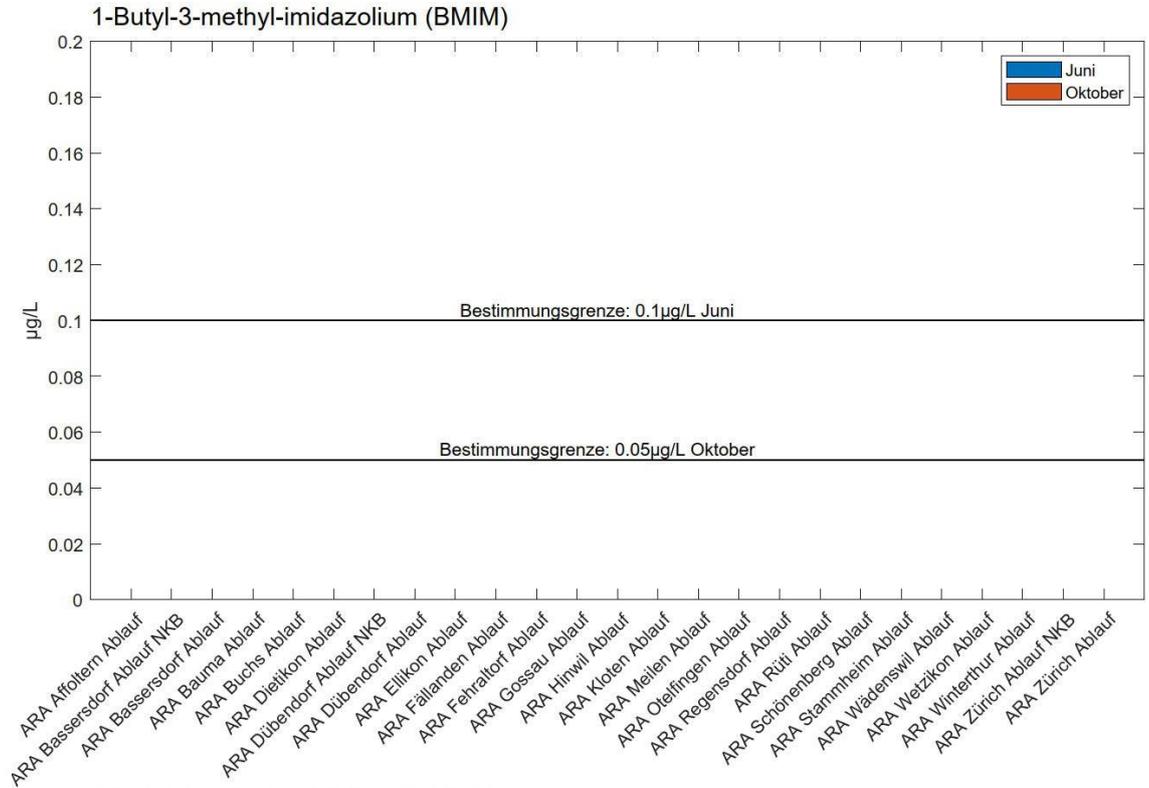


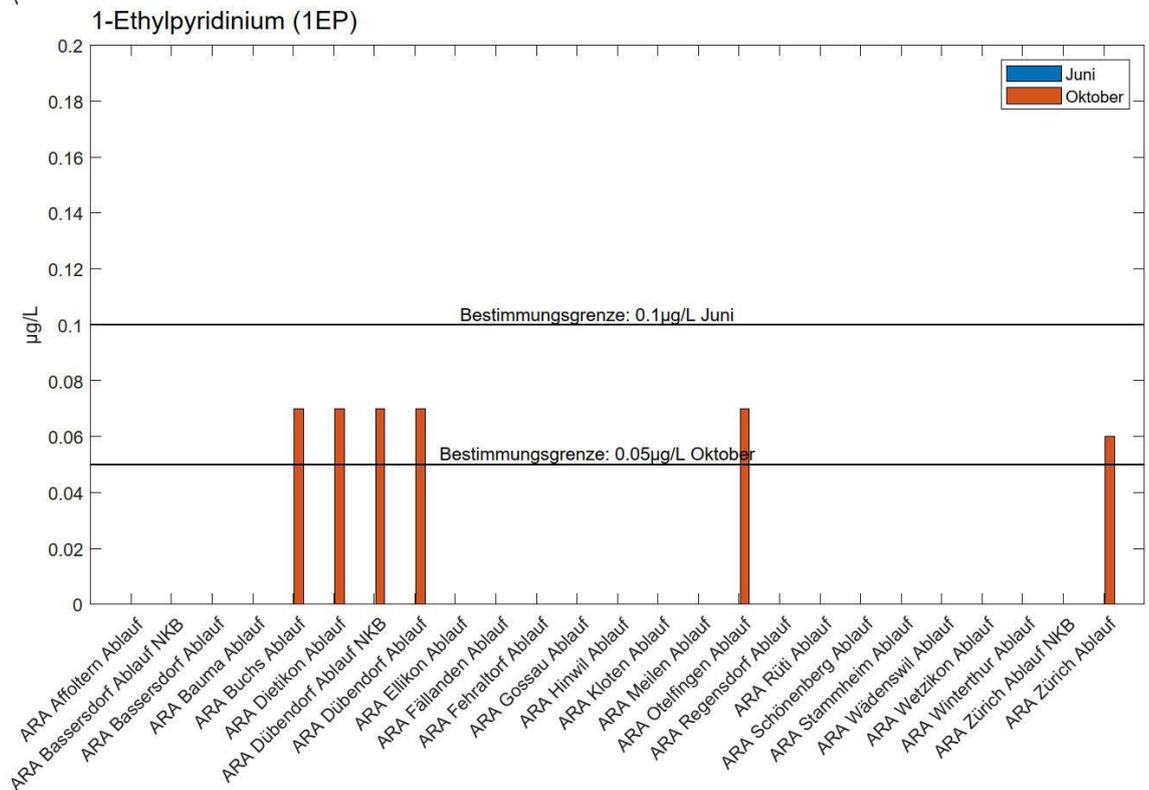
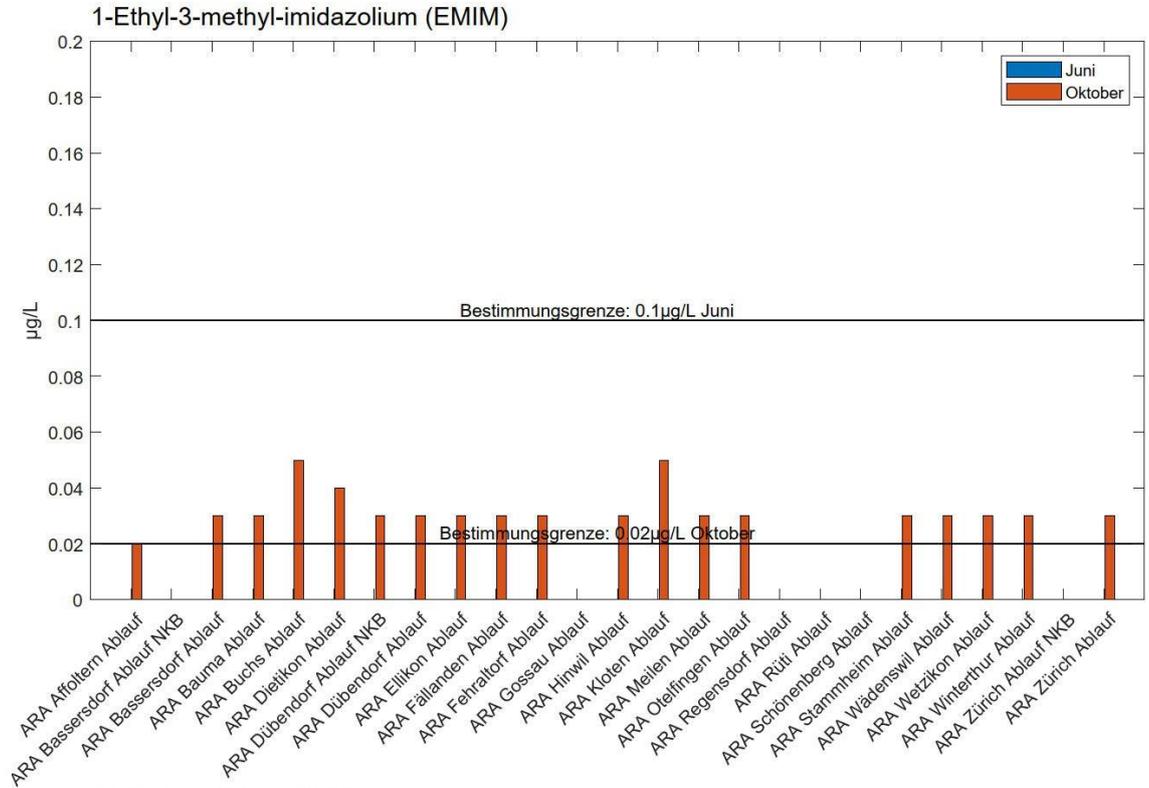


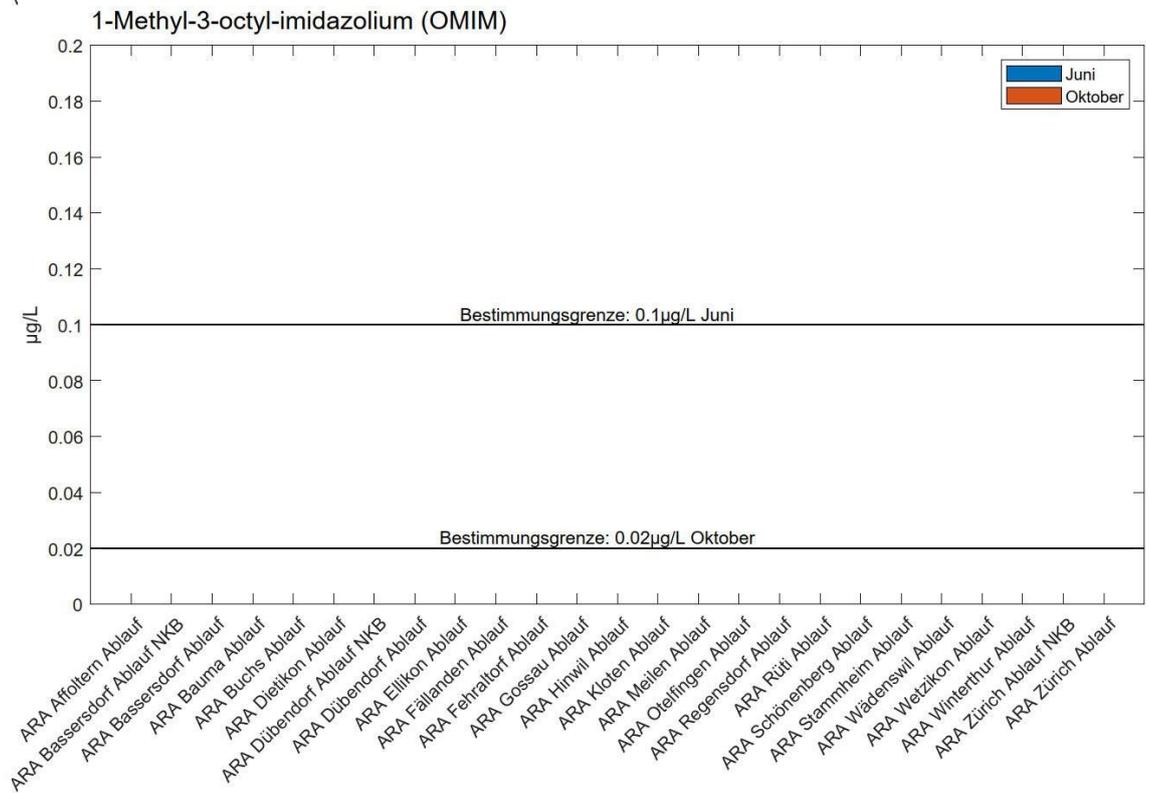
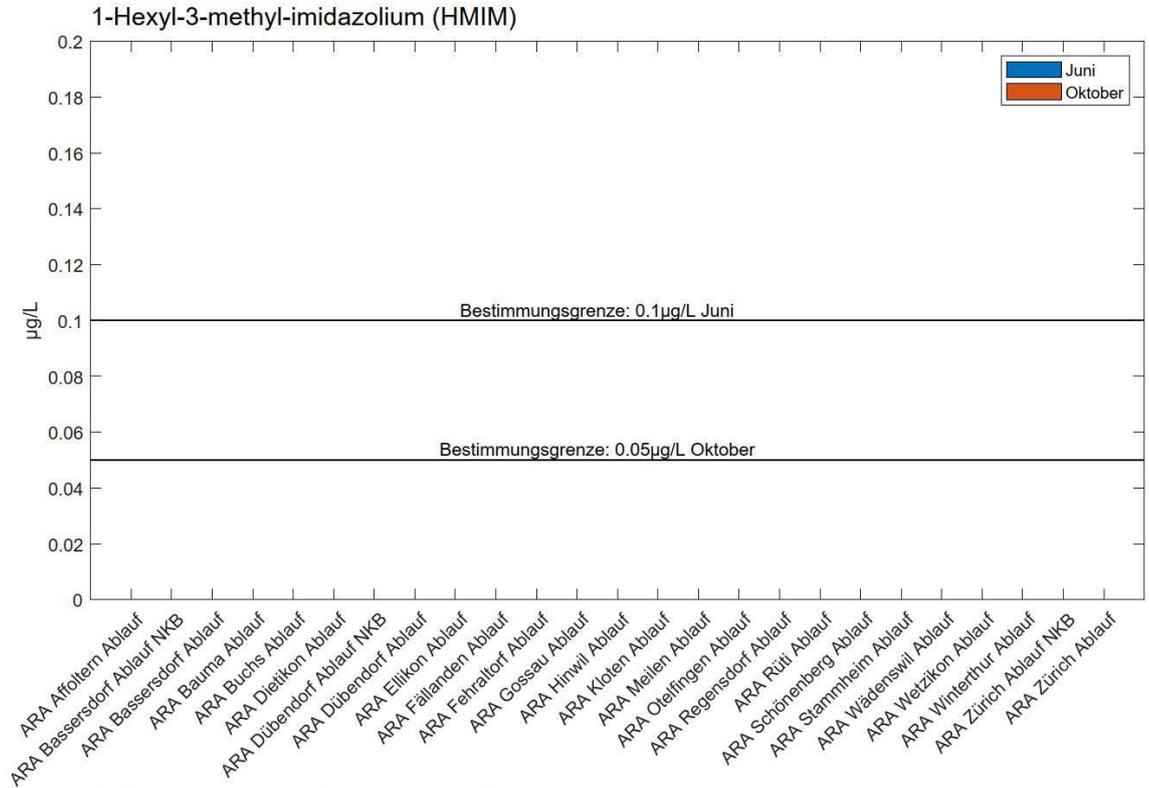


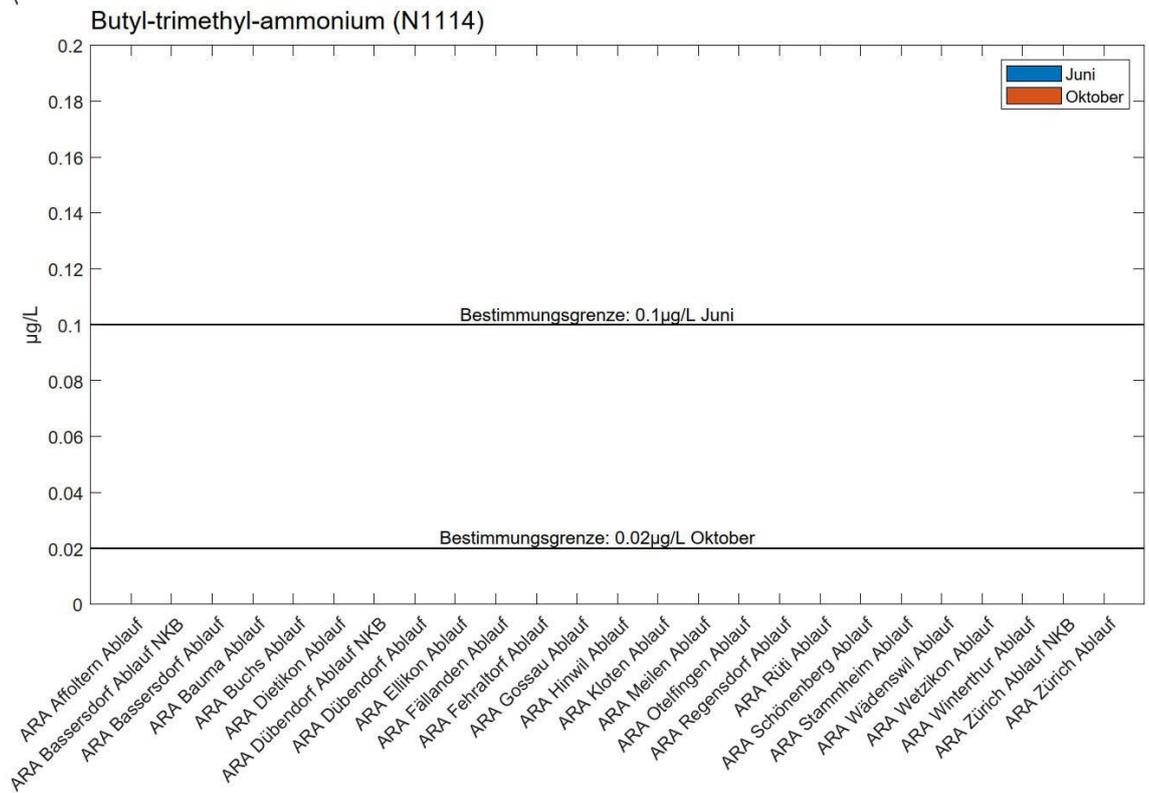
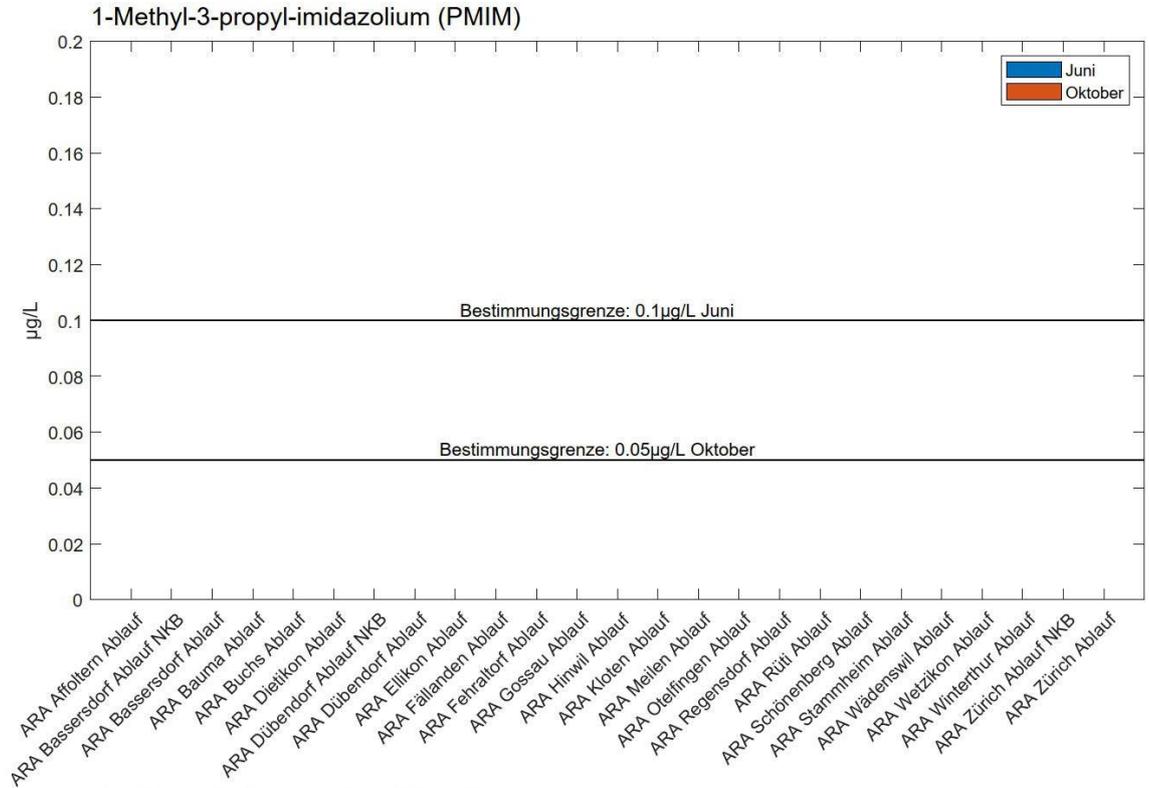
4.6 Ionische Flüssigkeiten



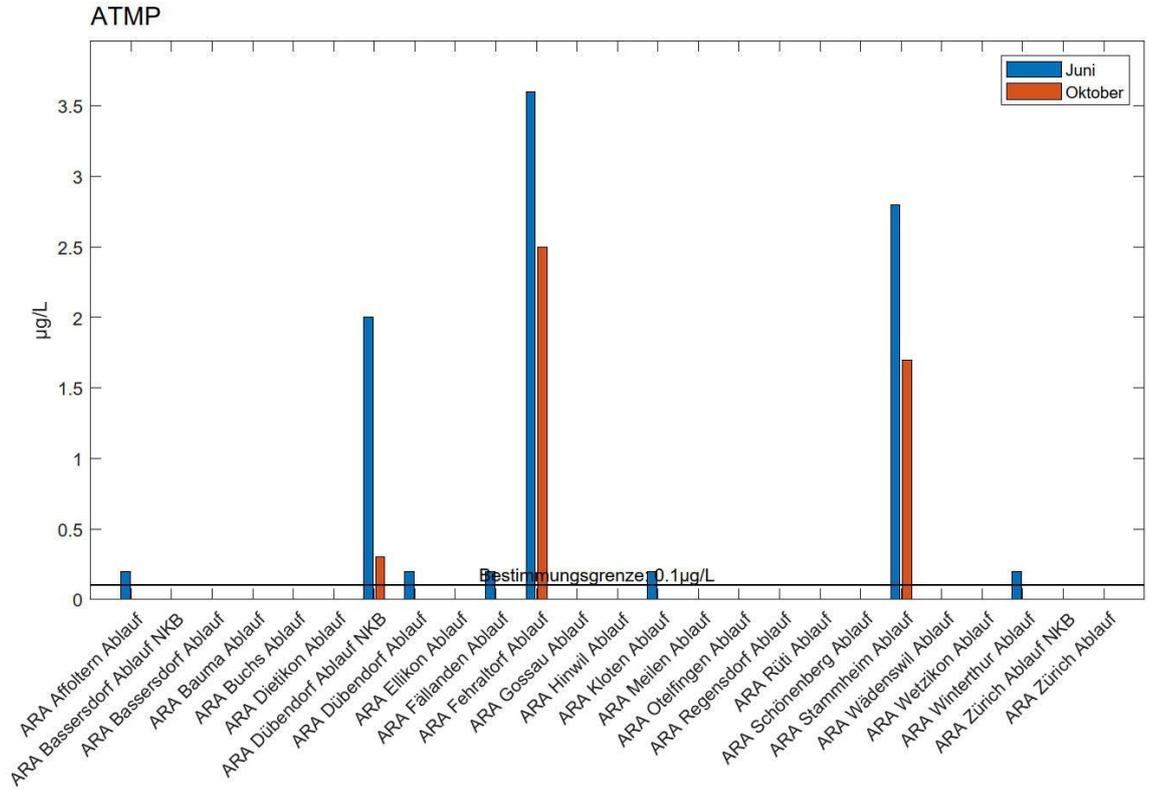


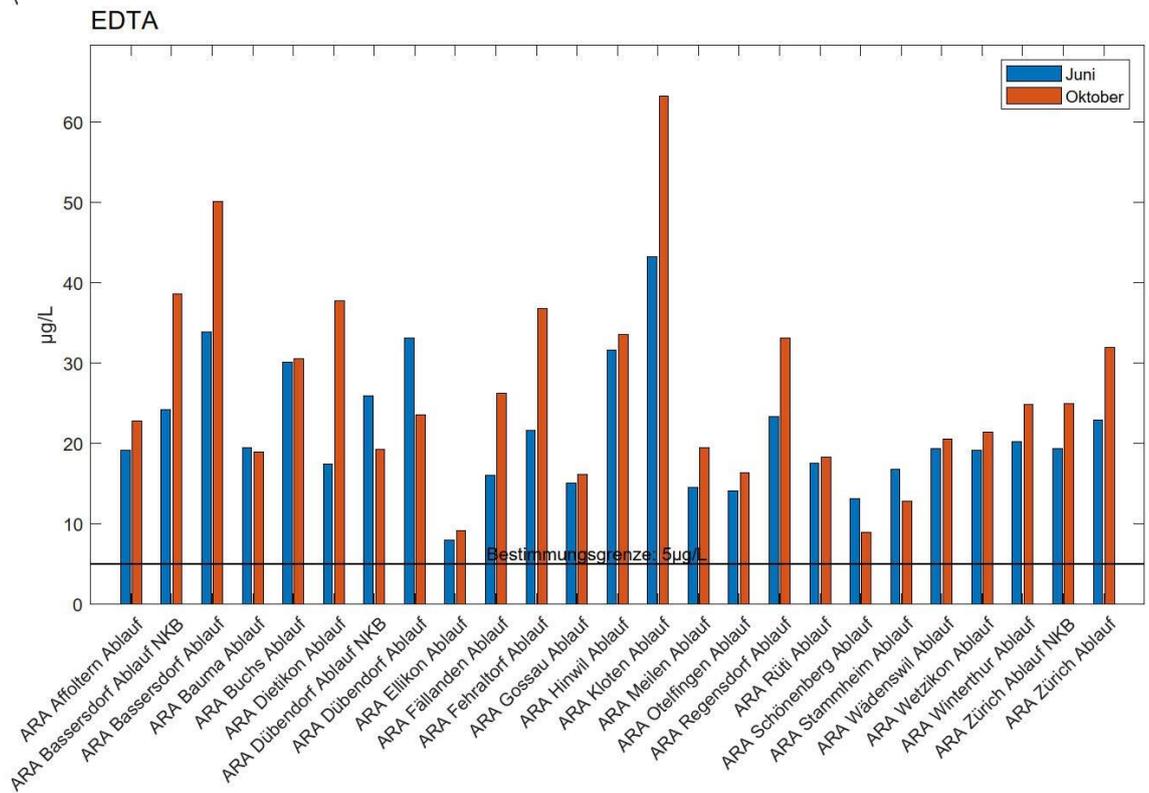
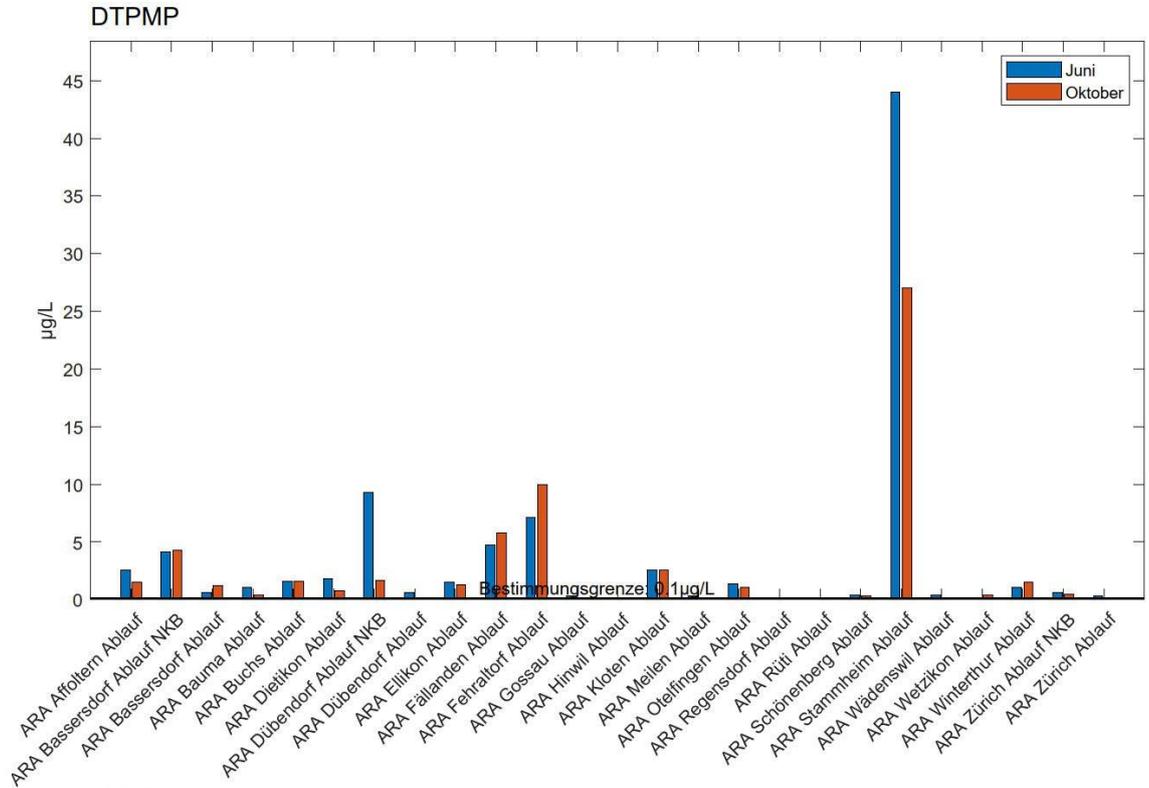


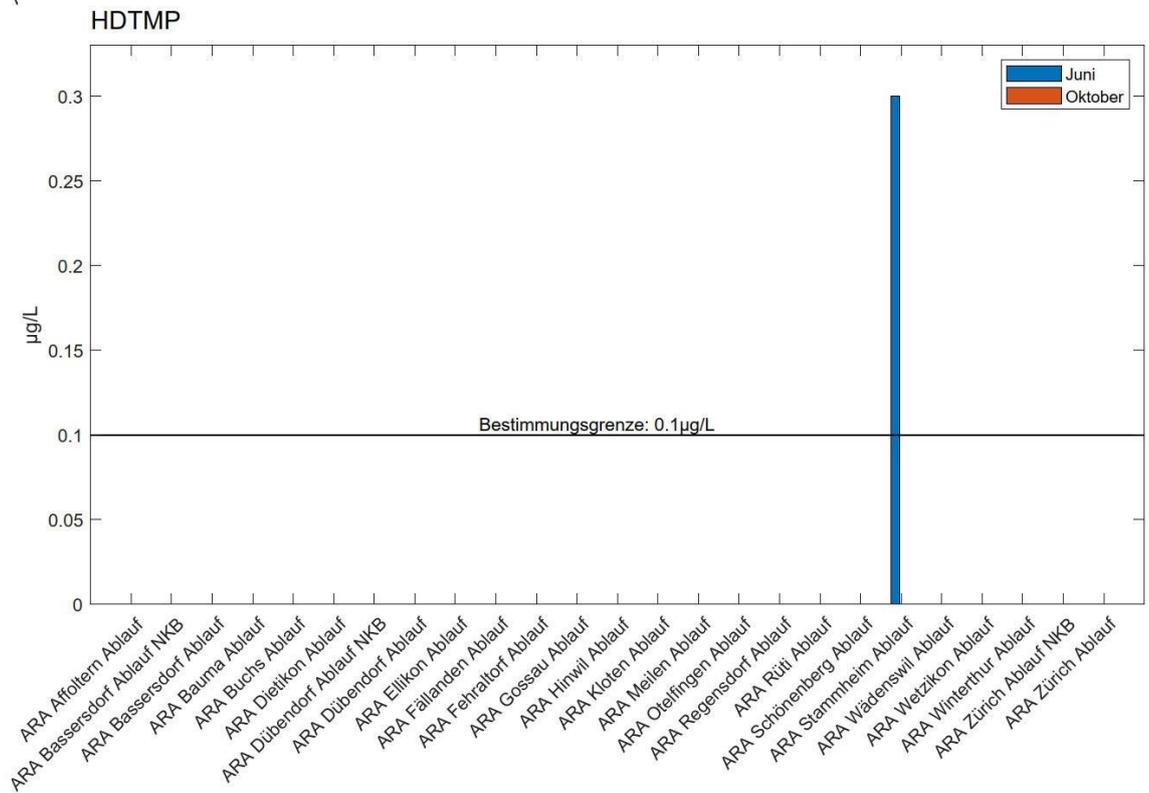
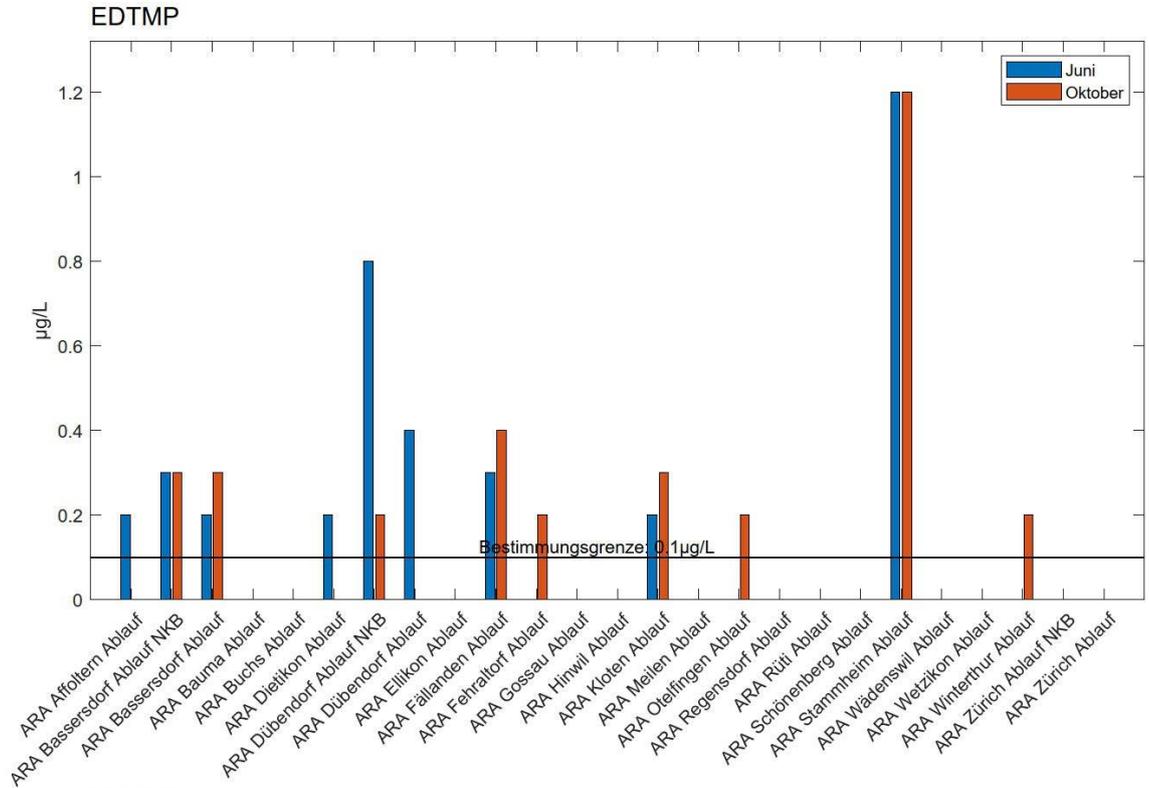


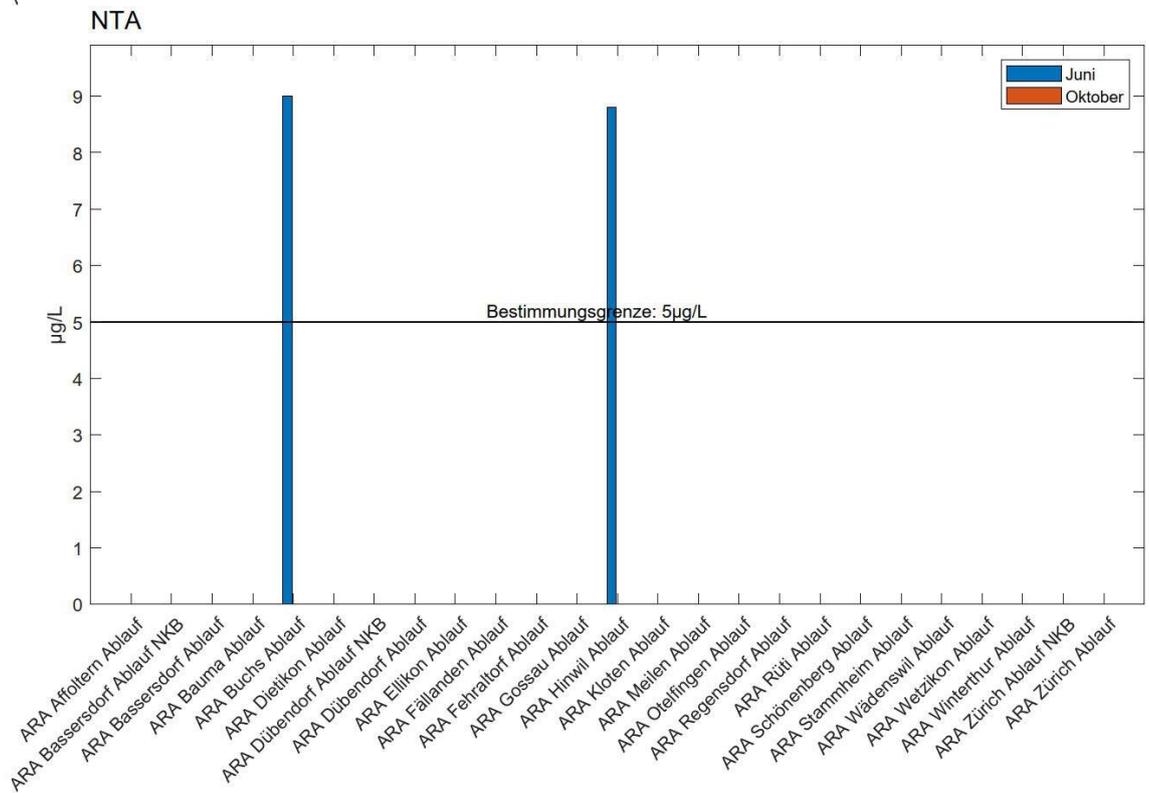
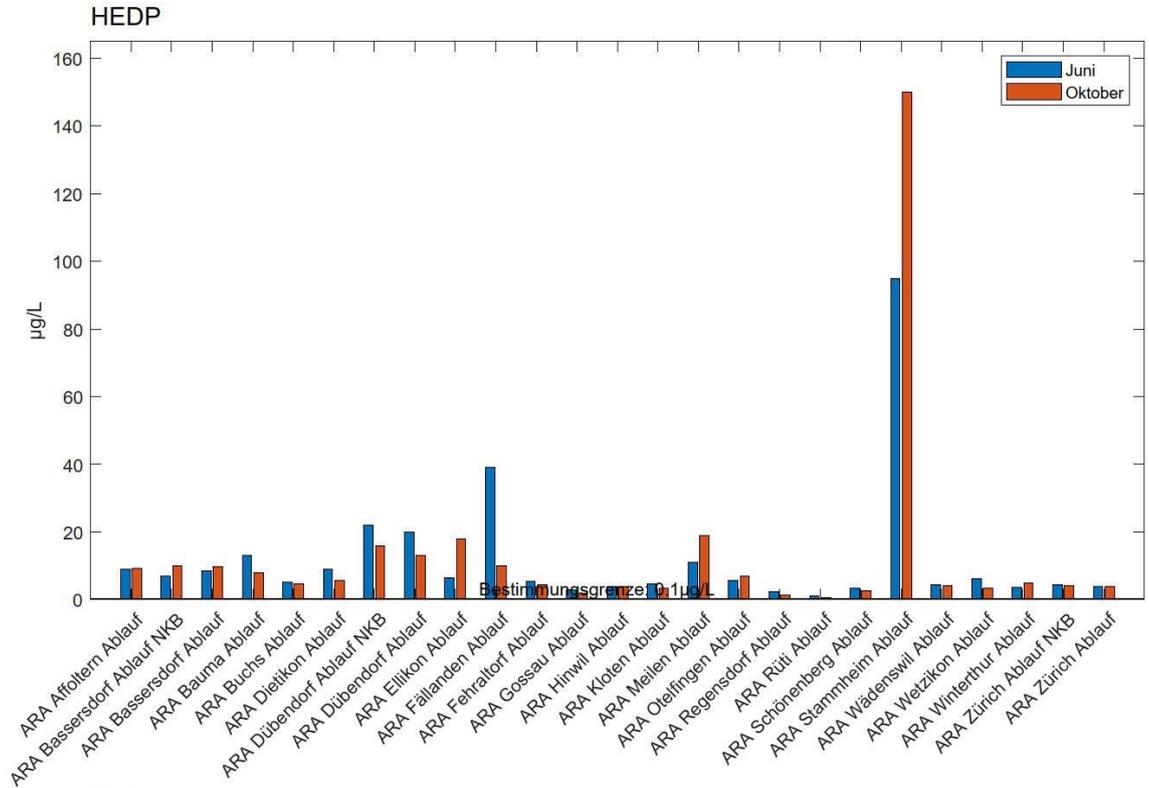


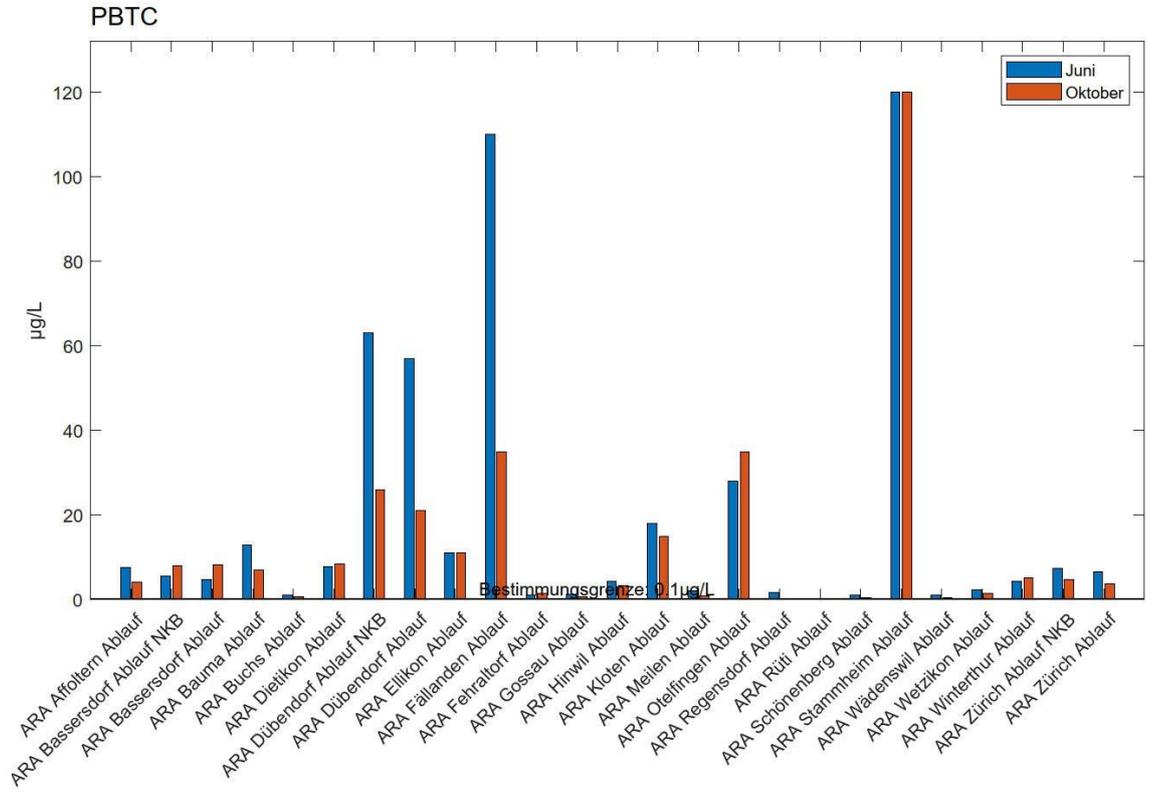
4.7 Komplexbildner



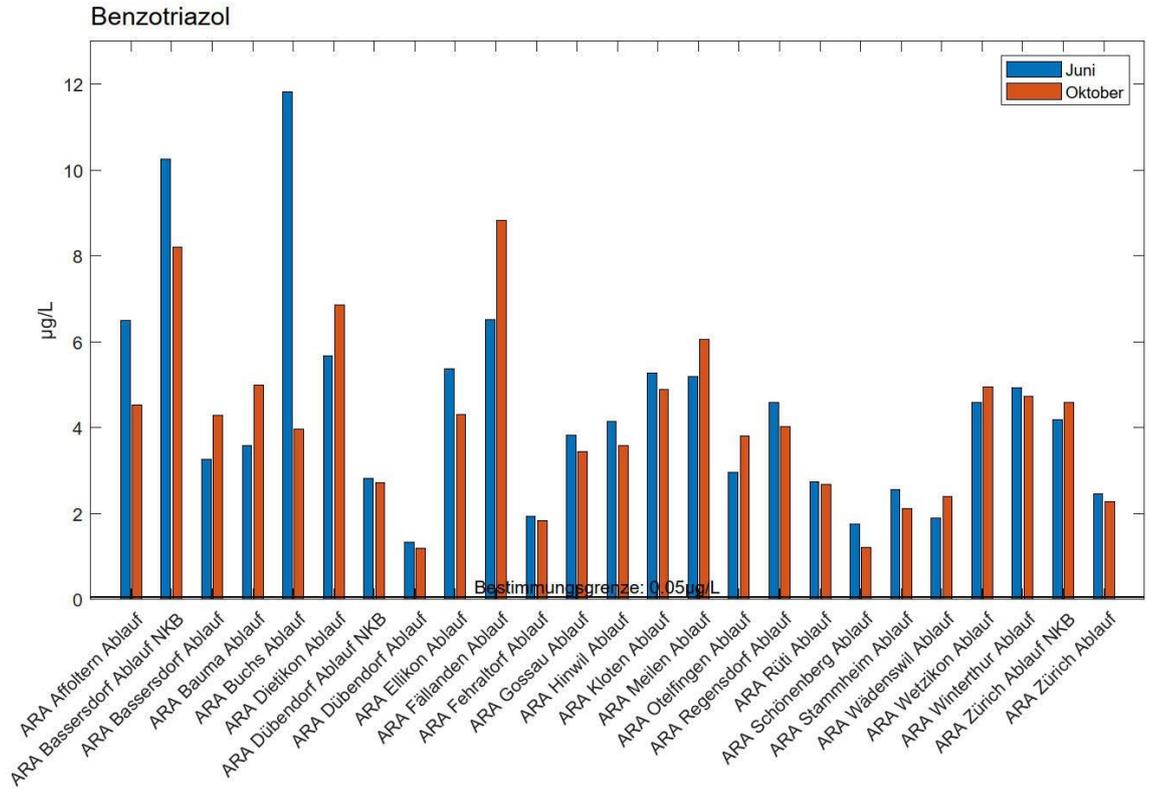


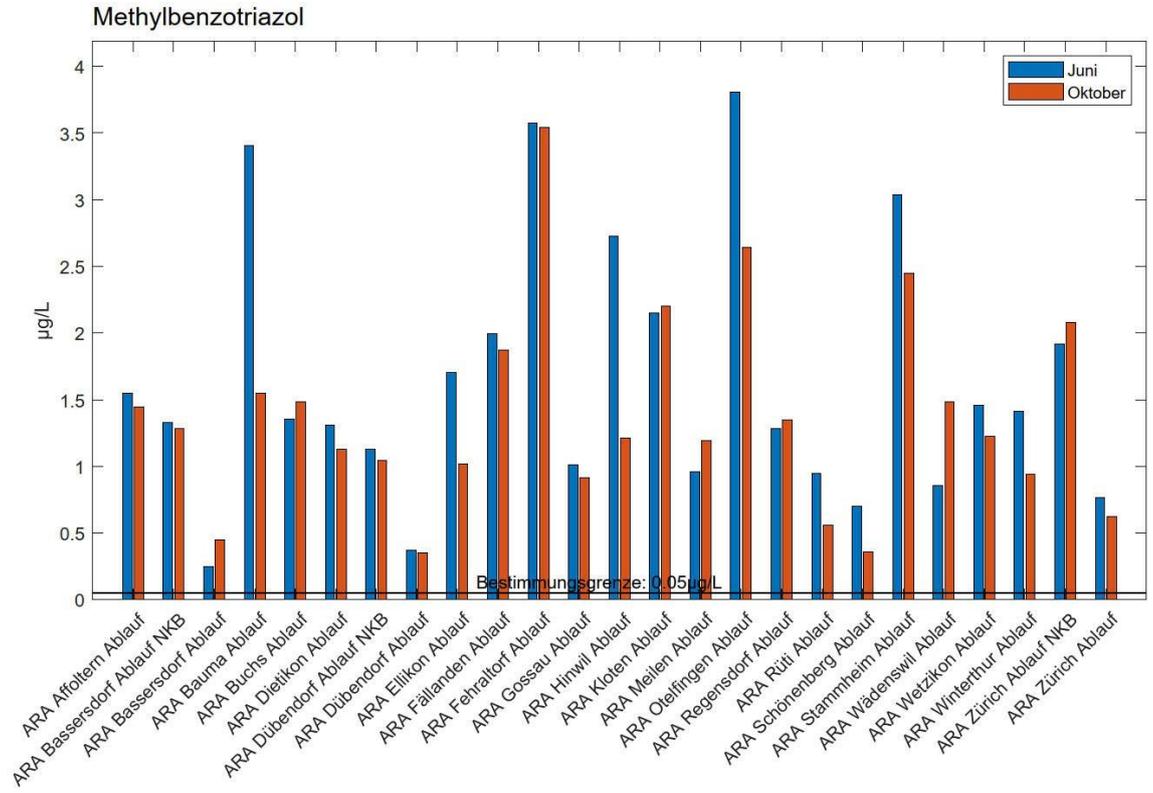




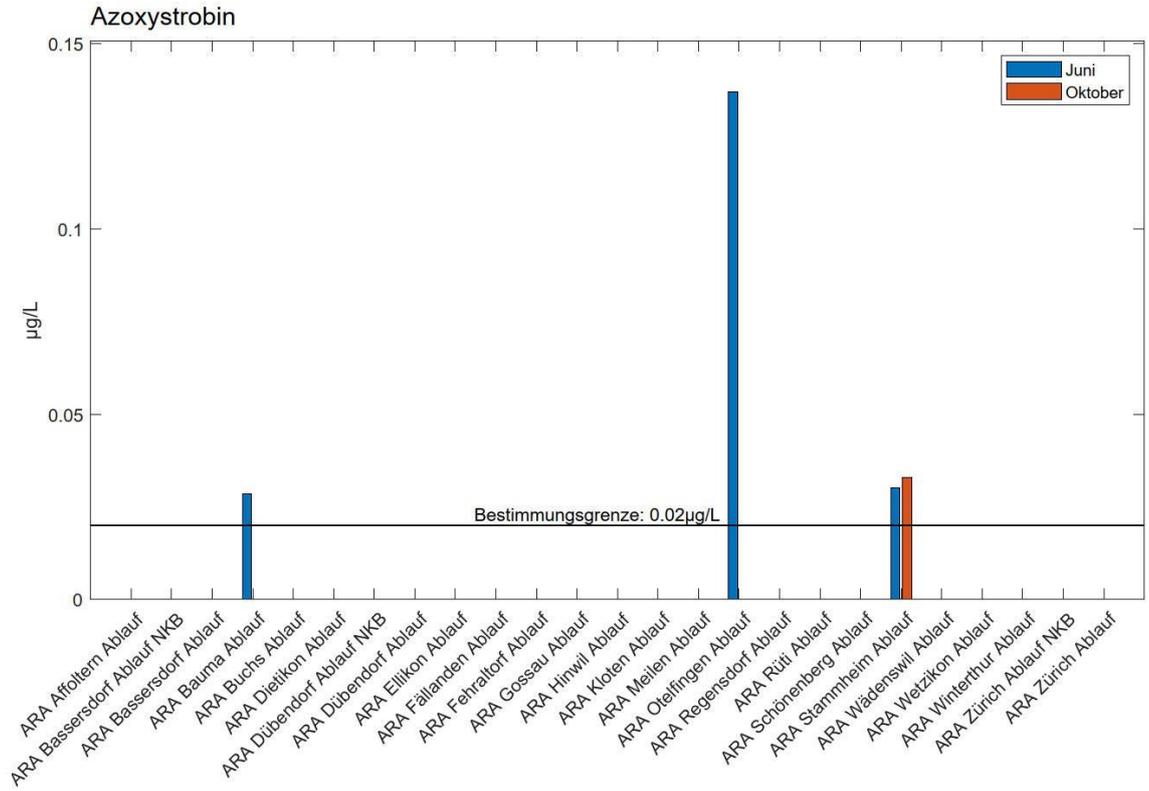


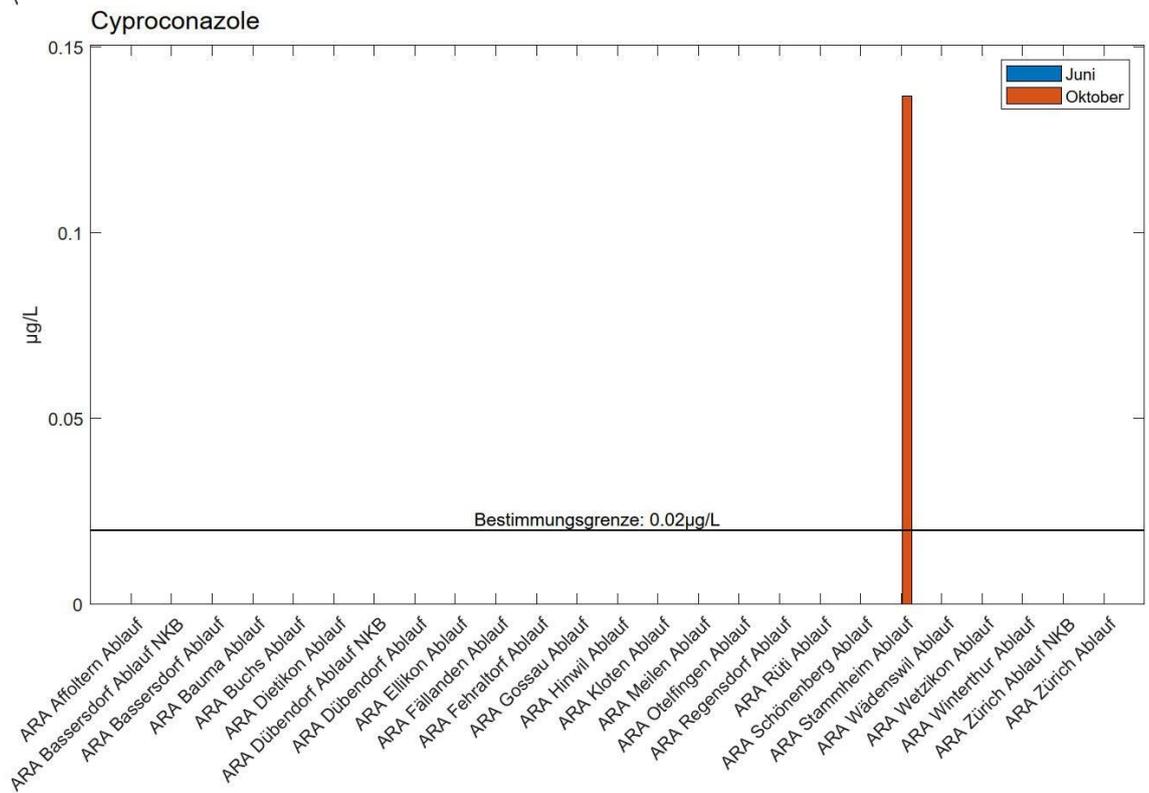
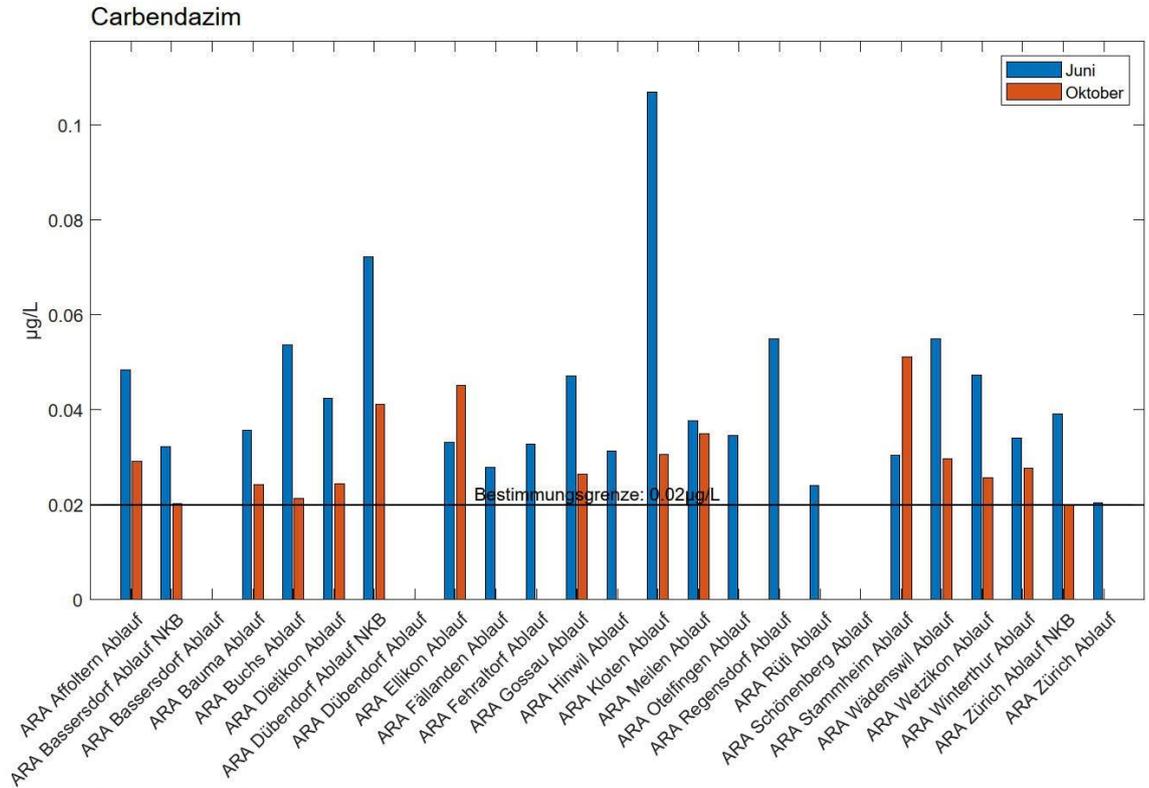
4.8 Korrosionsschutzmittel

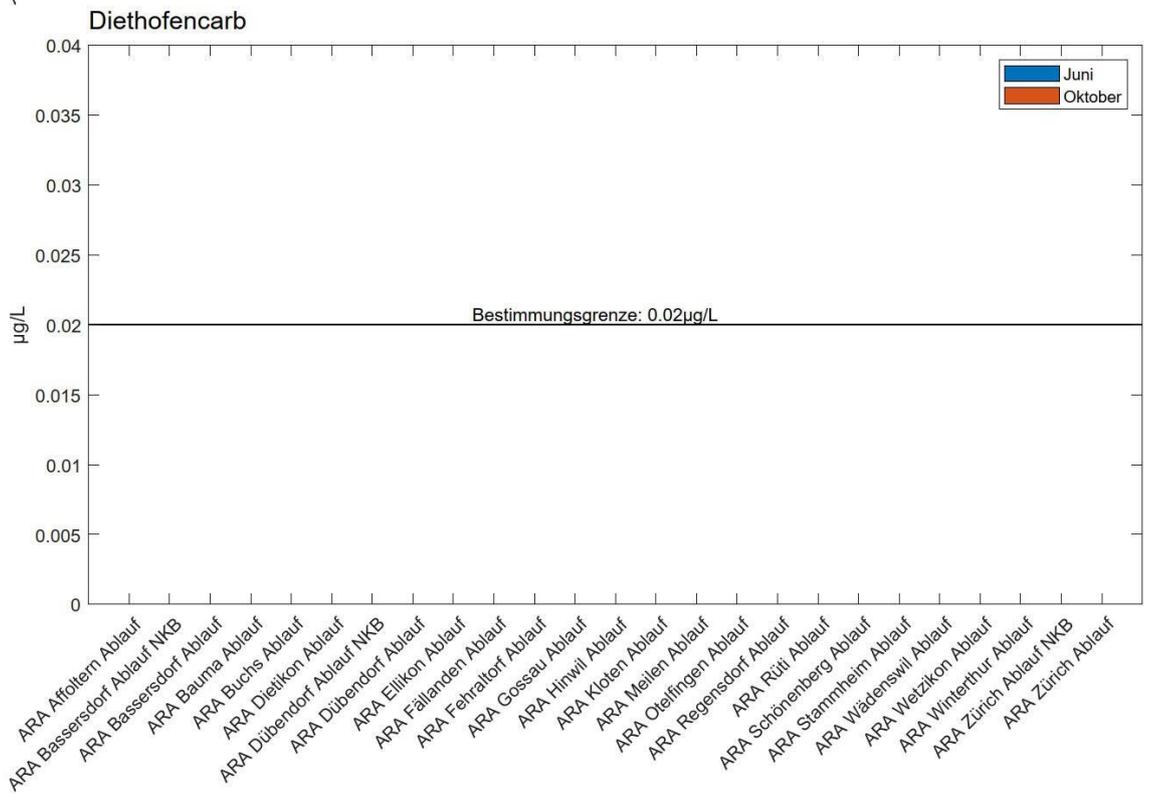
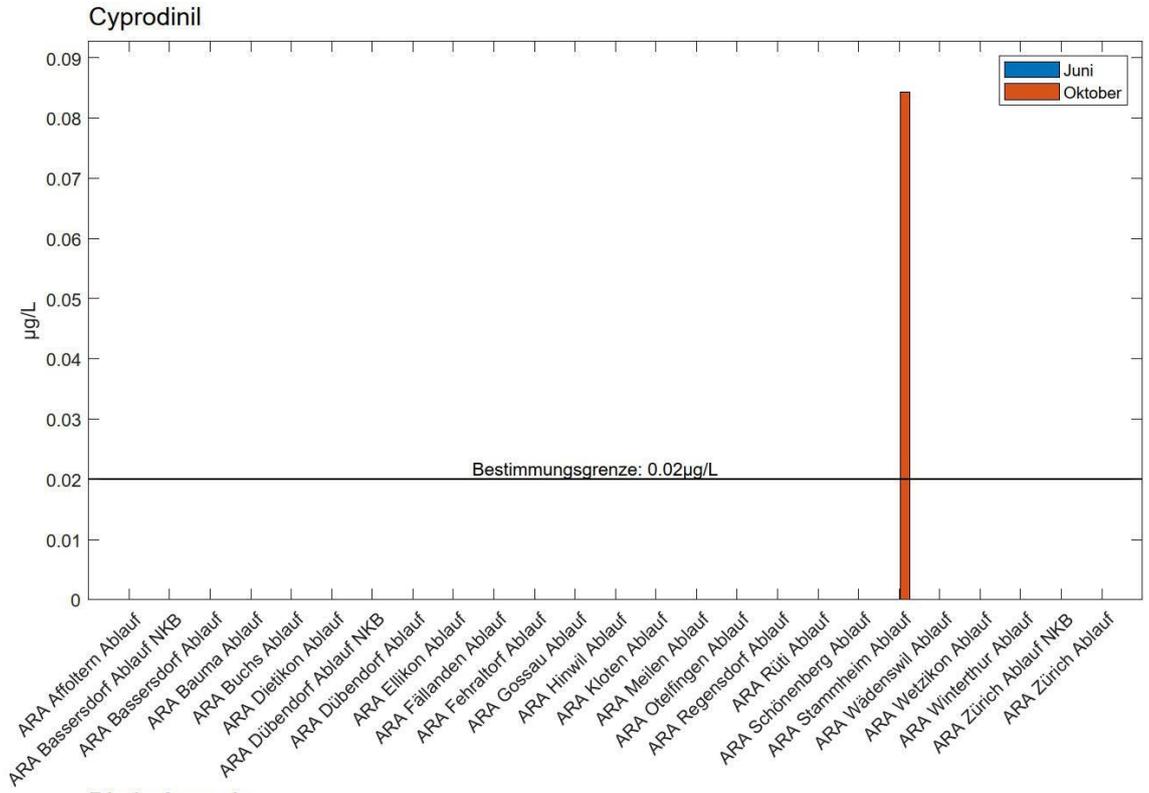


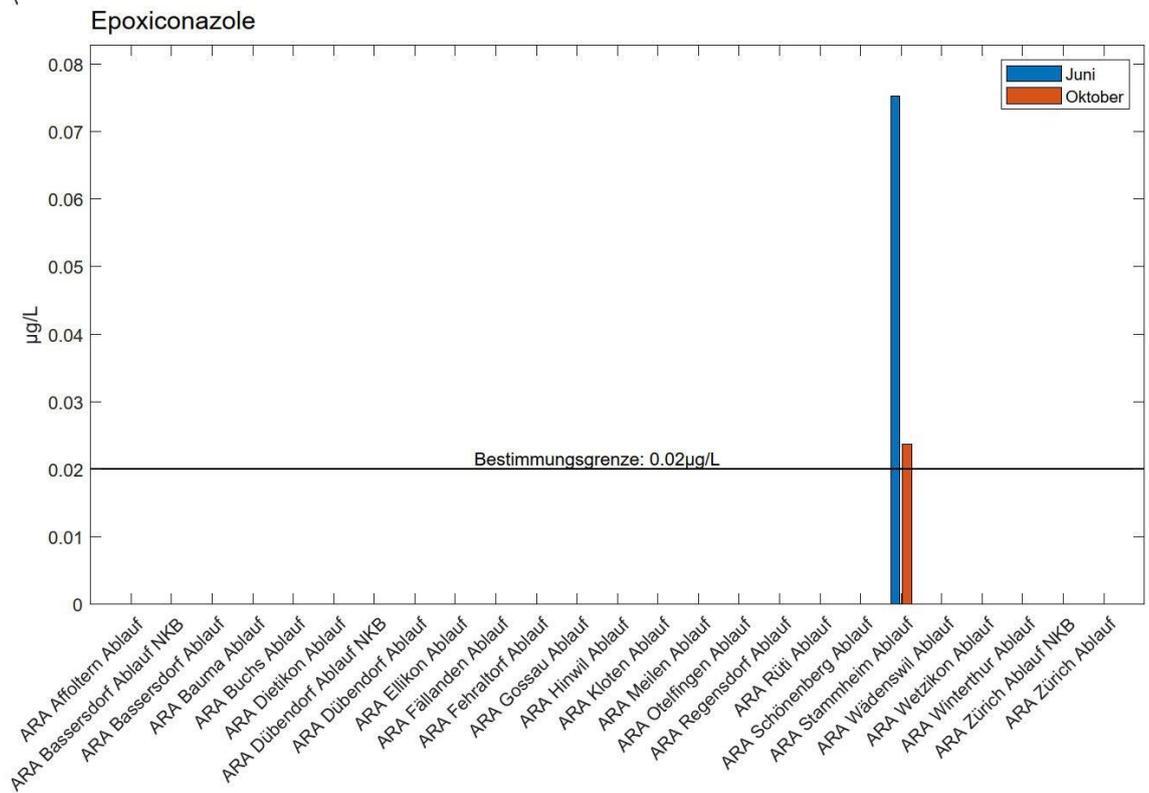
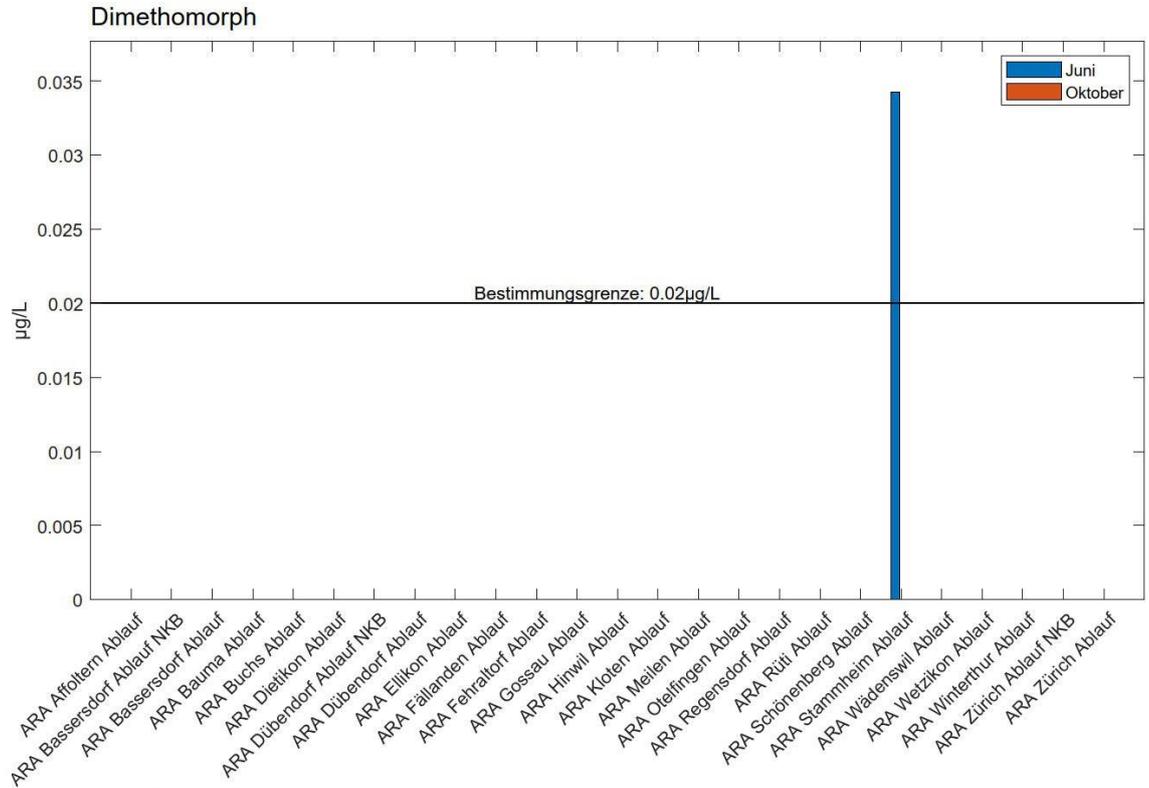


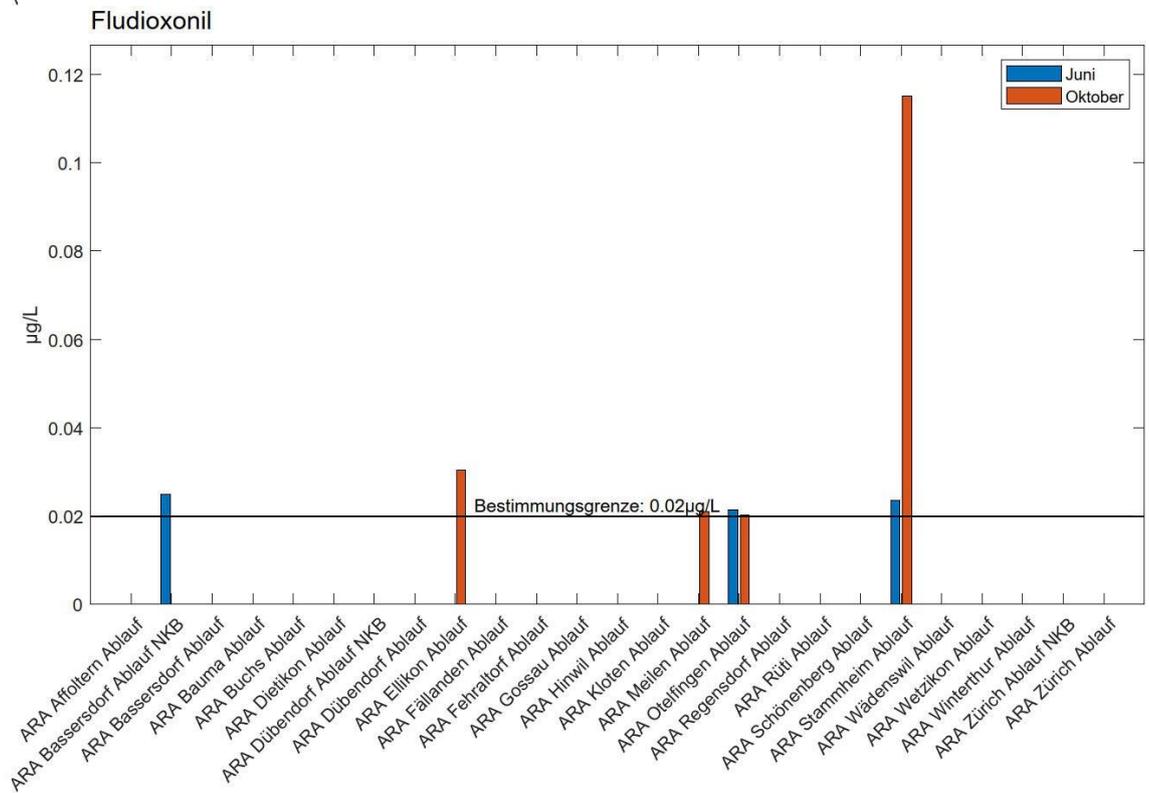
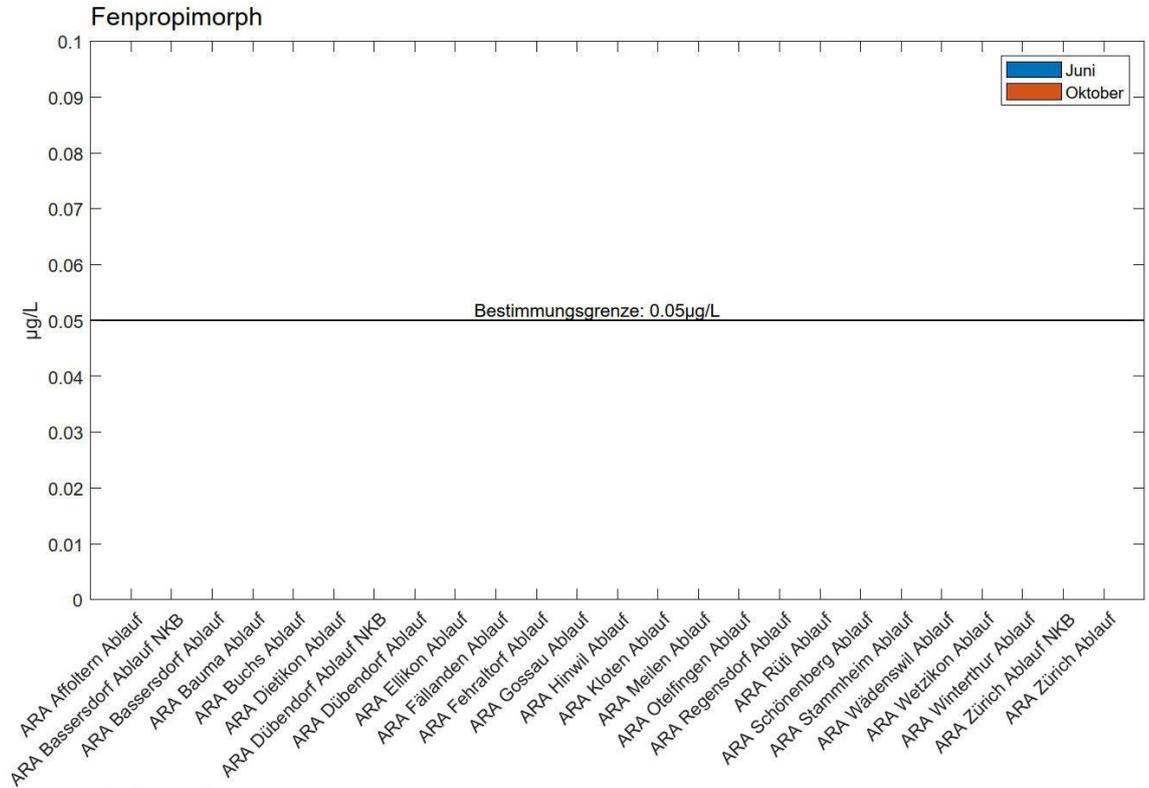
4.9 Pestizide

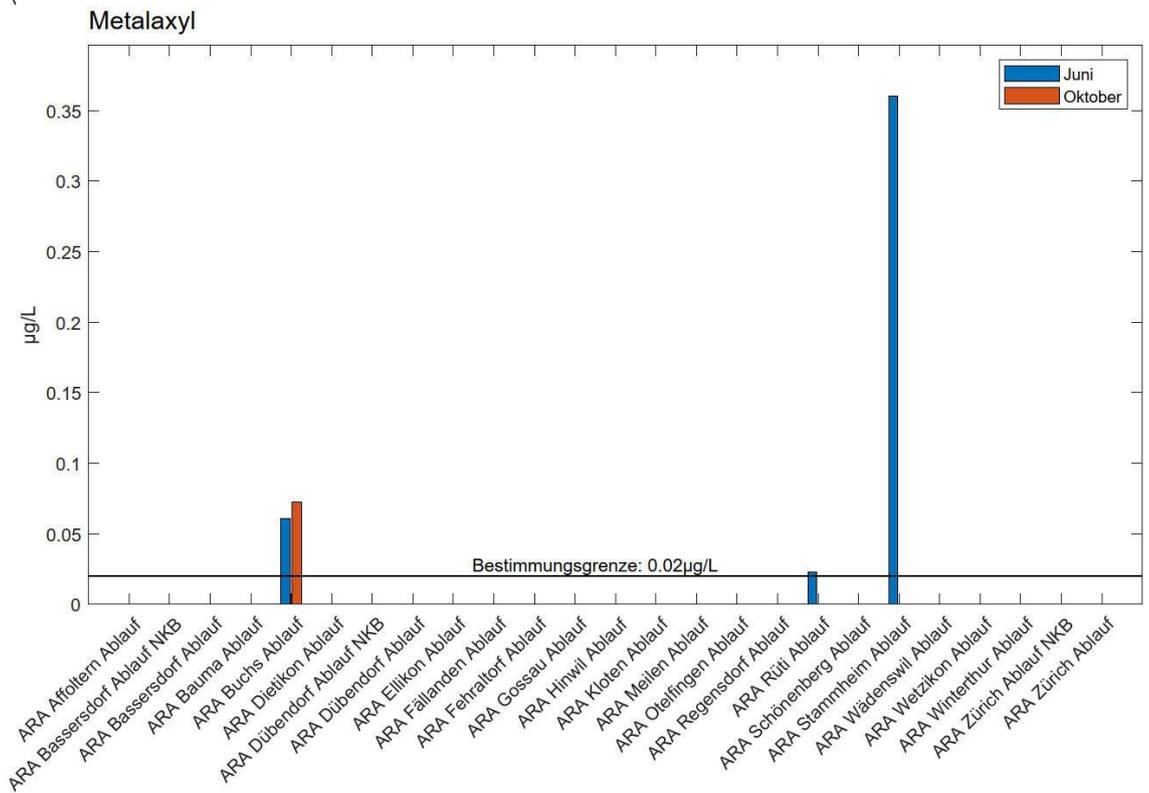
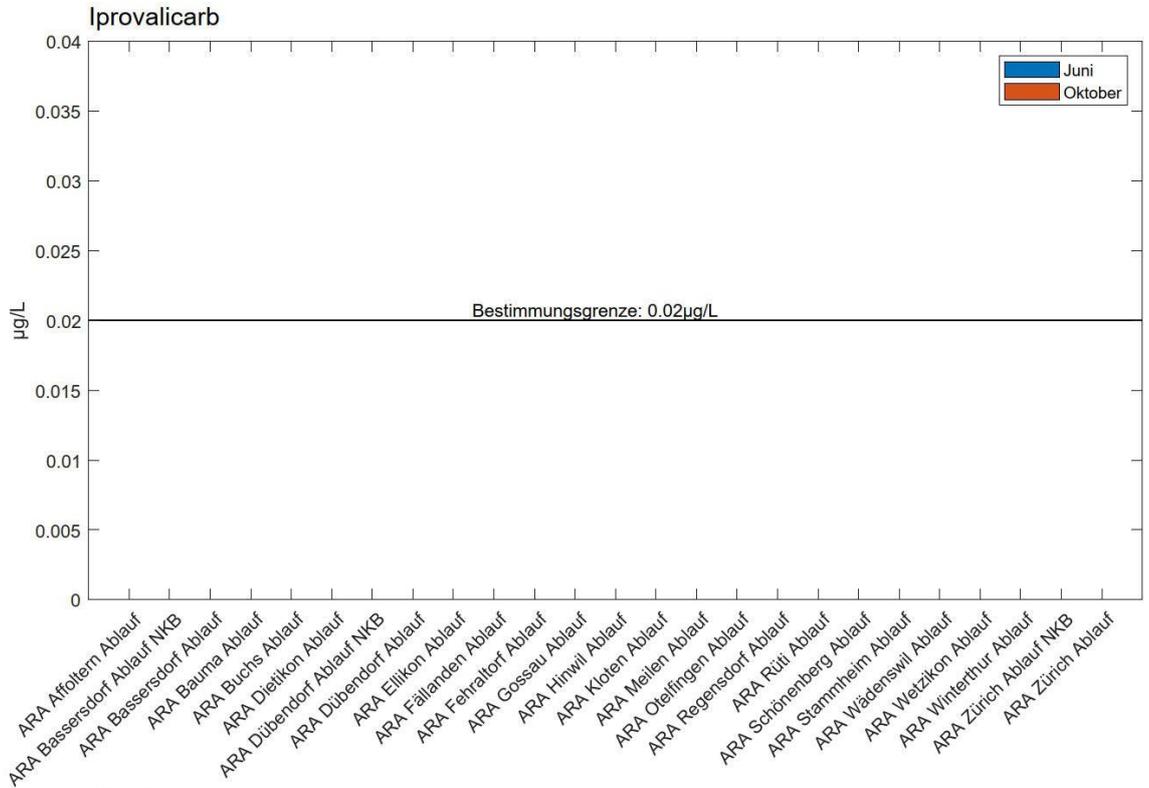


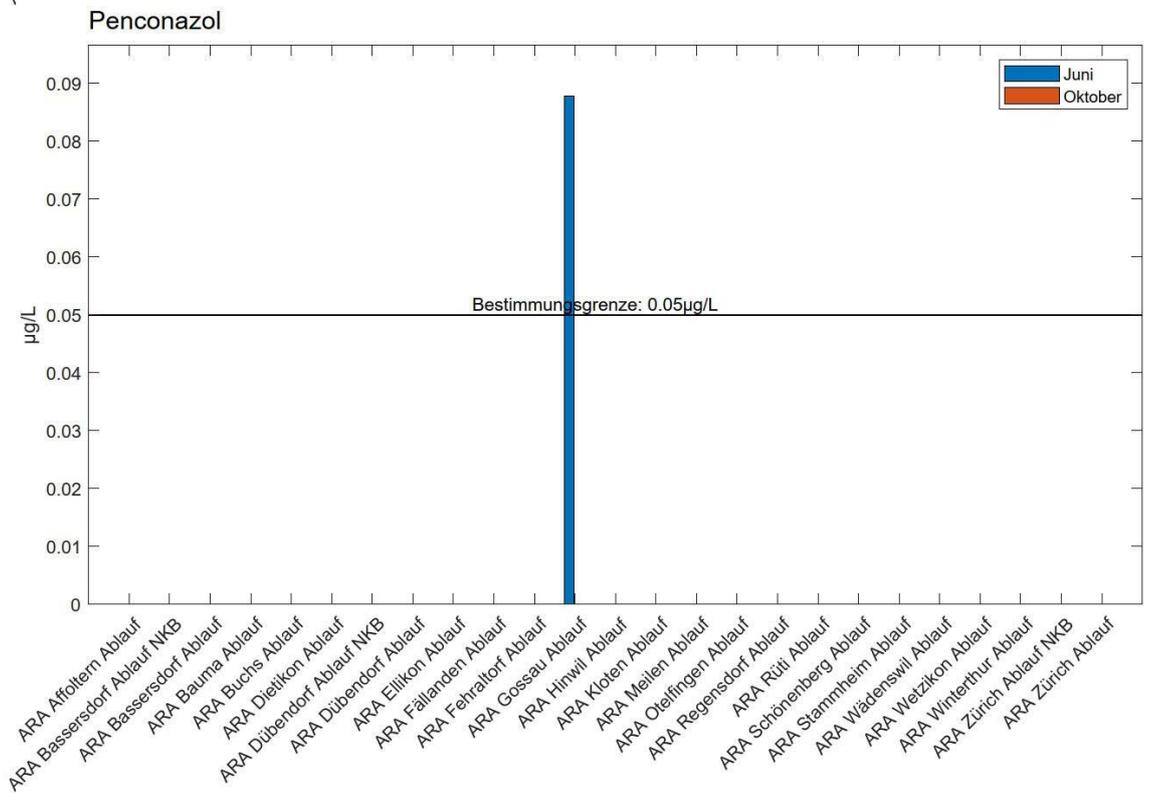
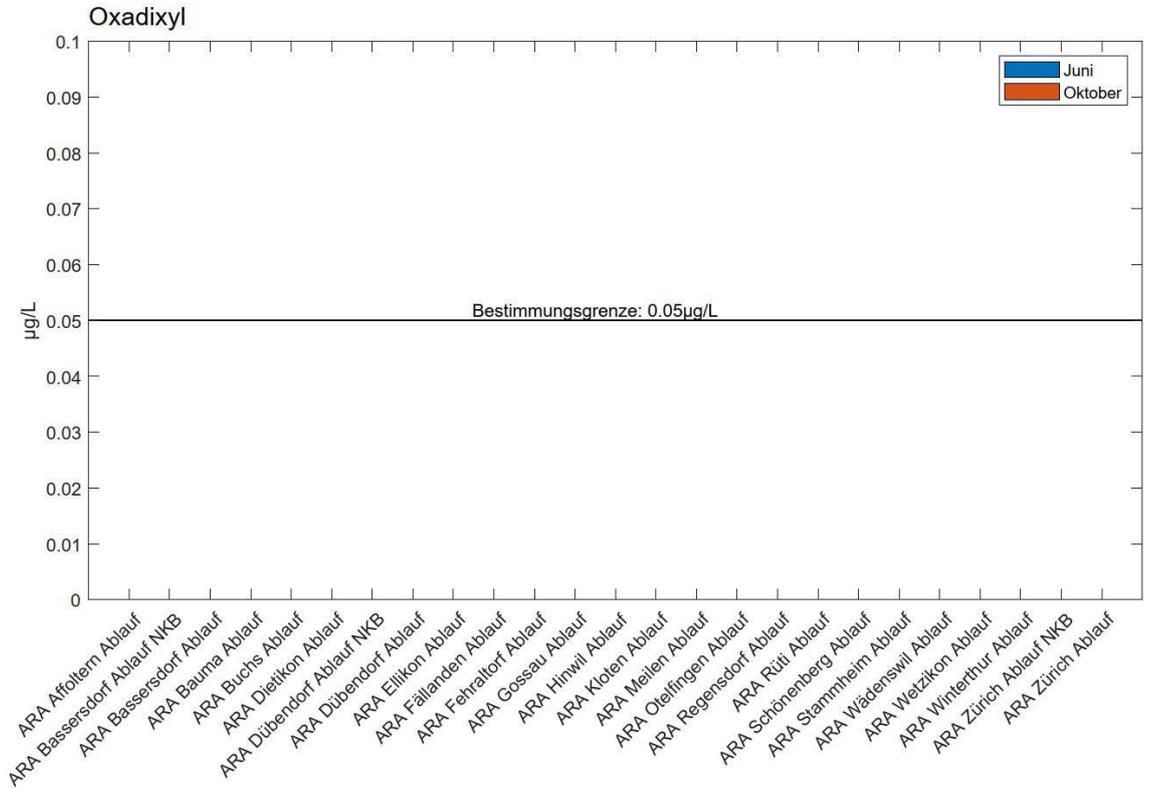


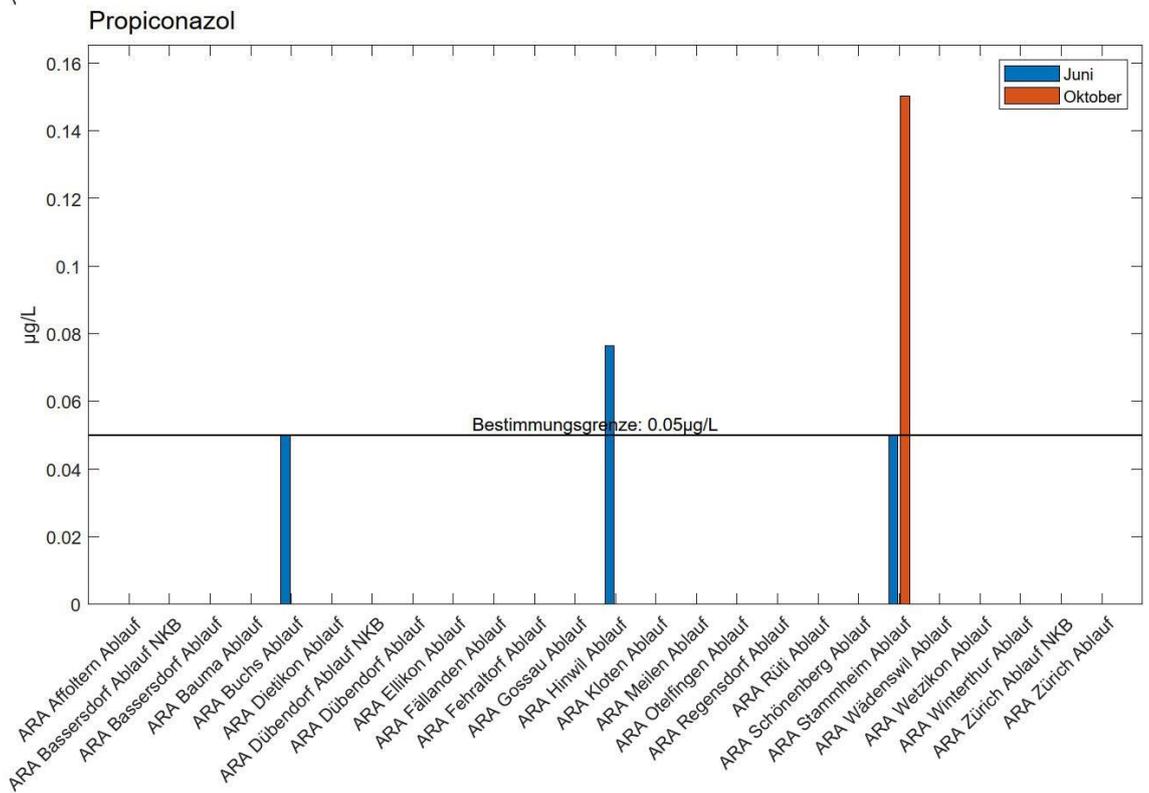
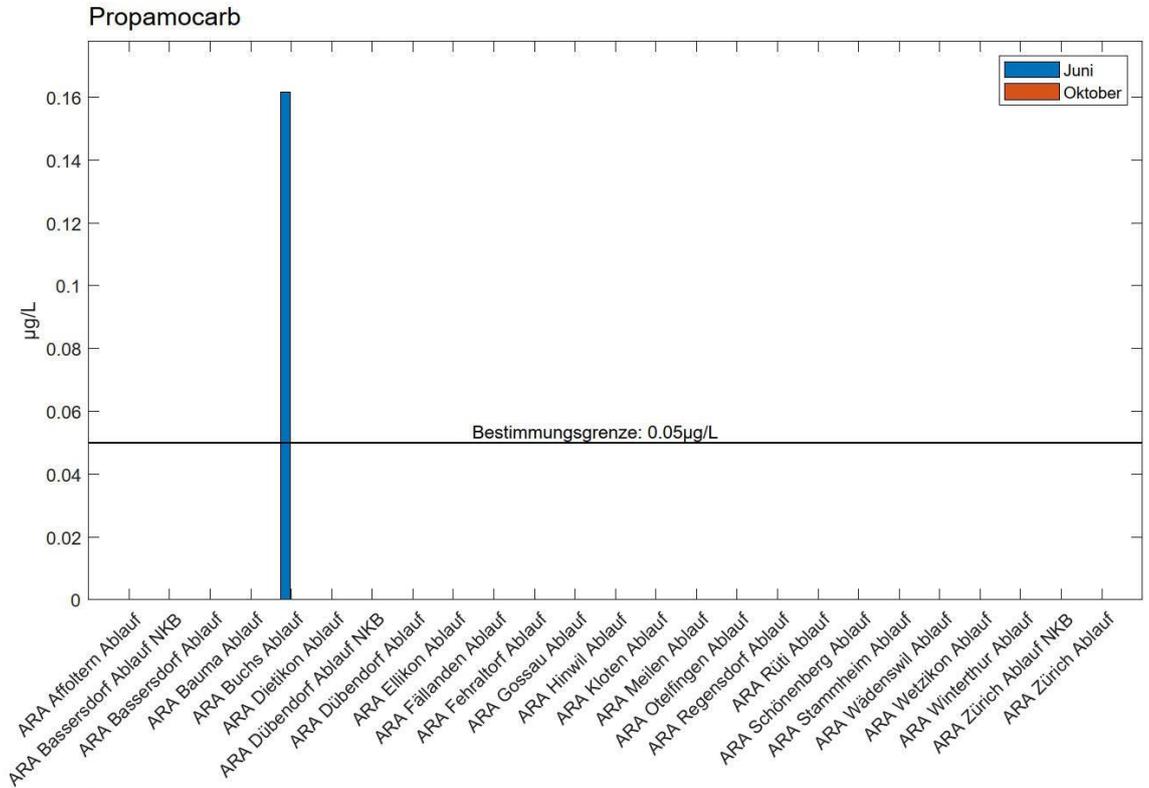


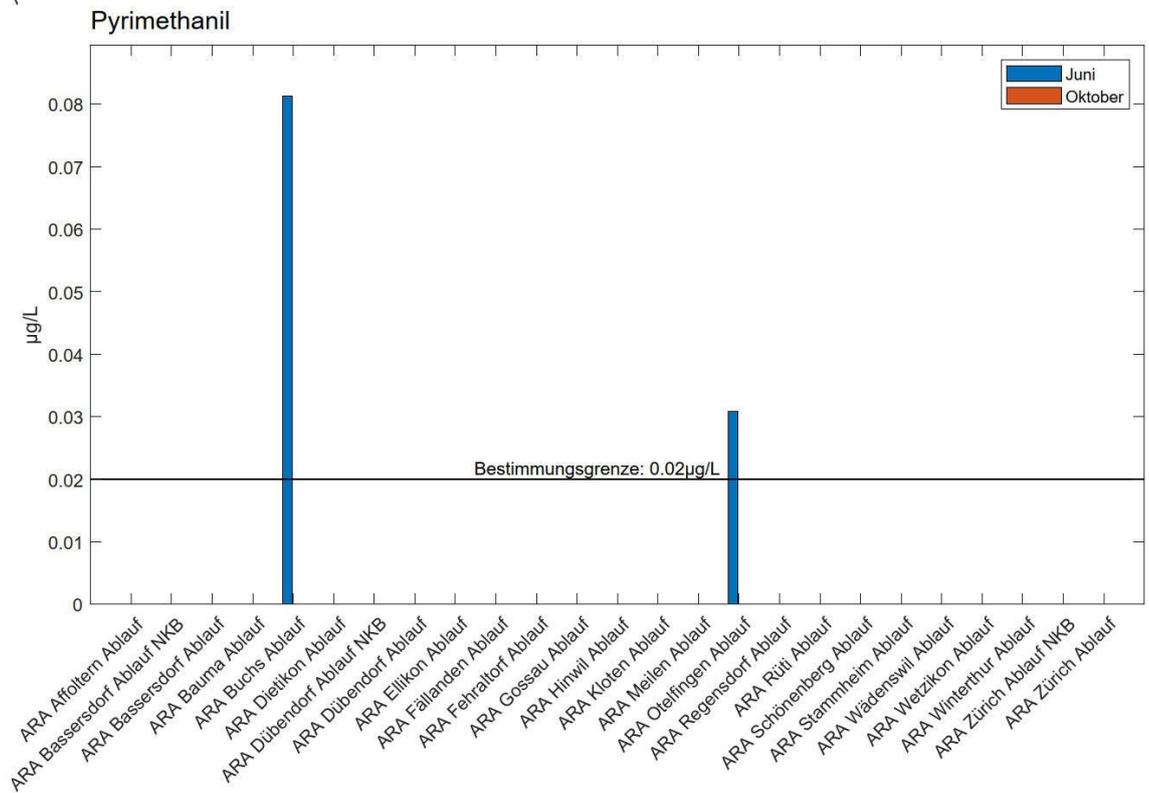
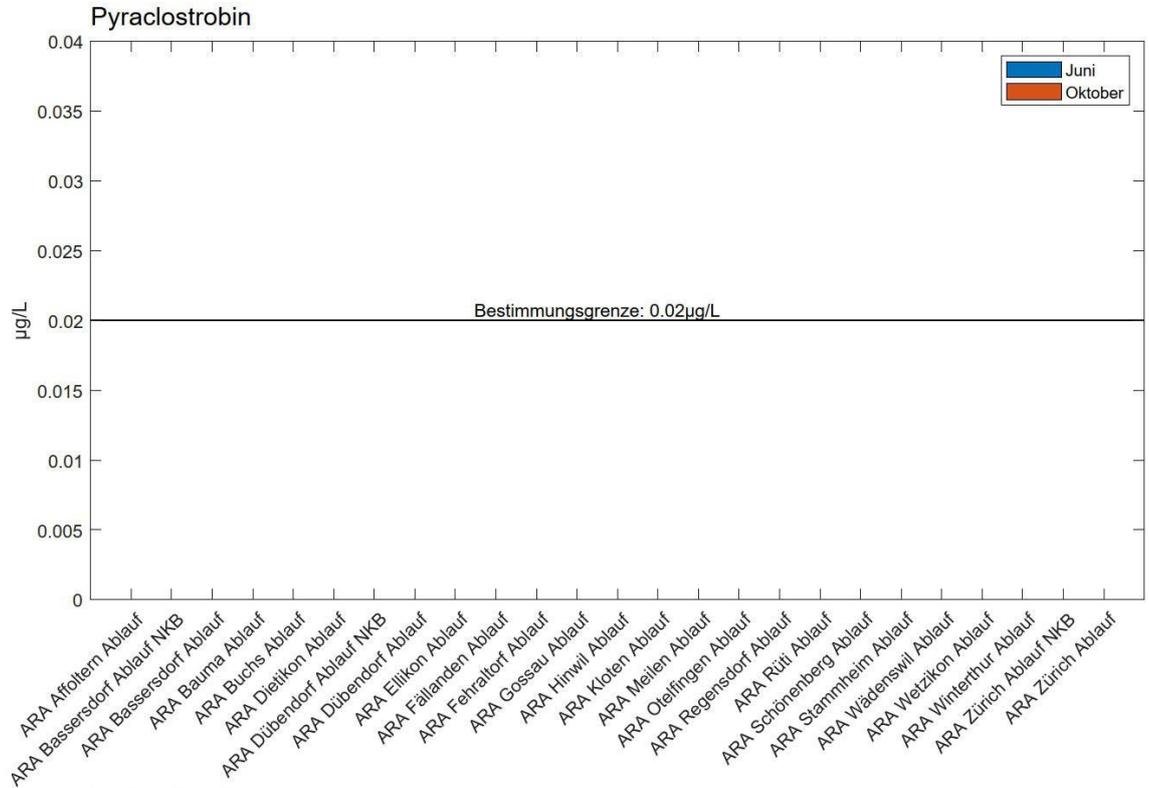


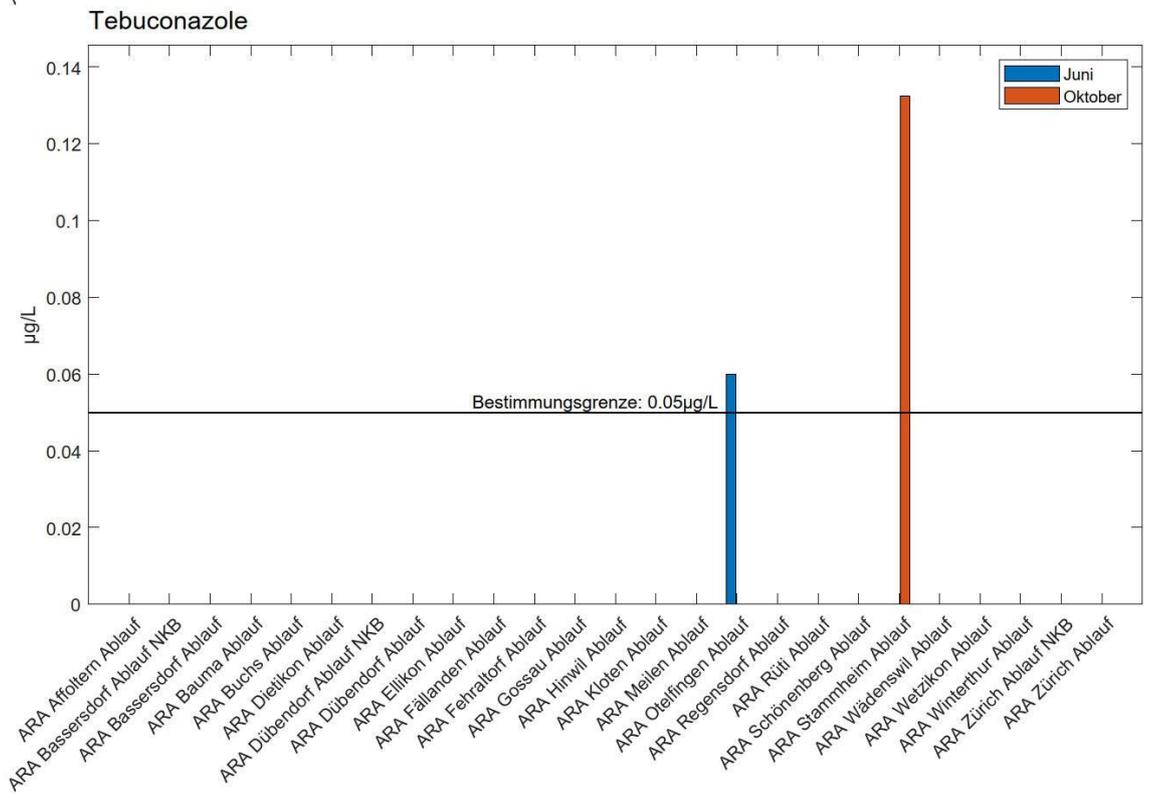
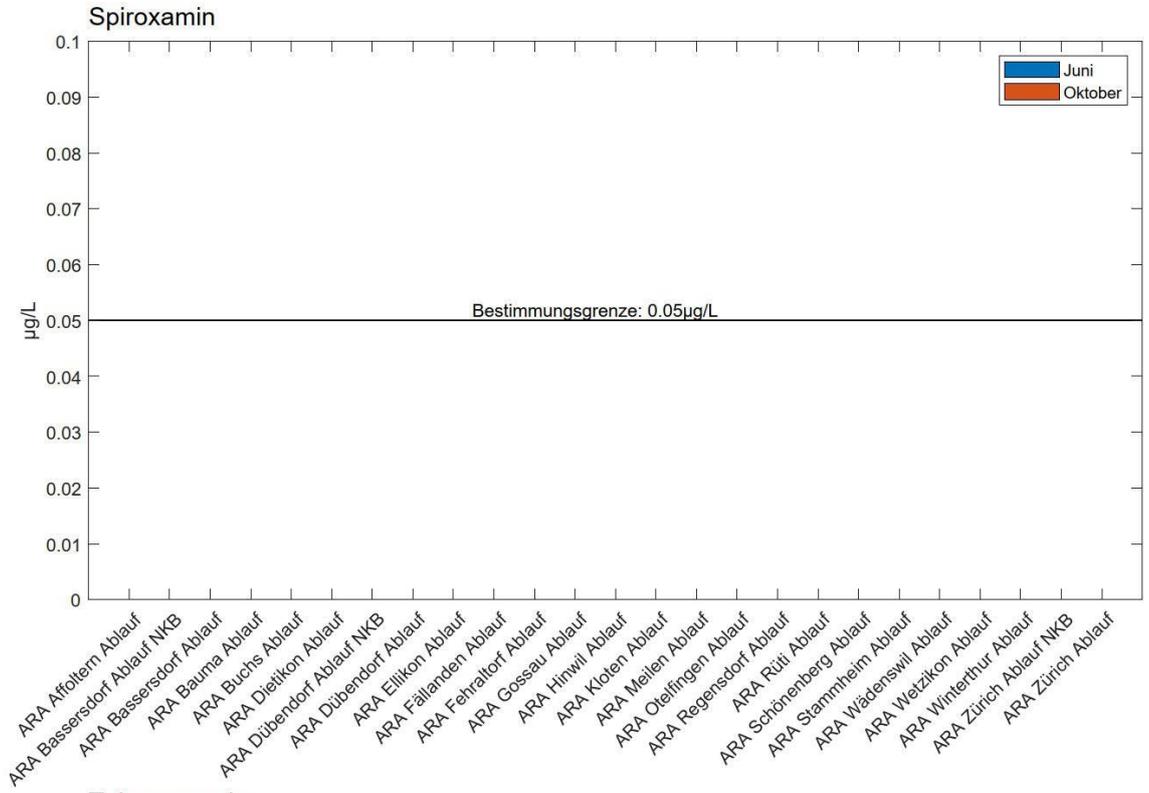


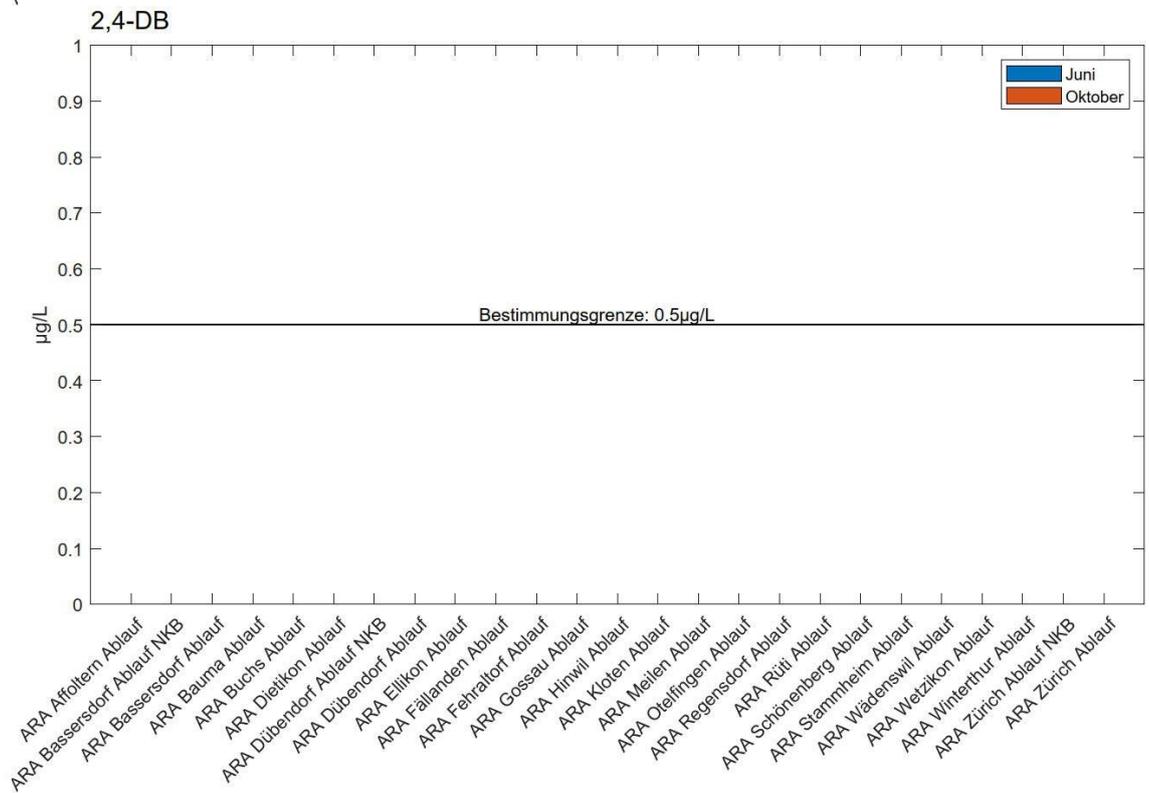
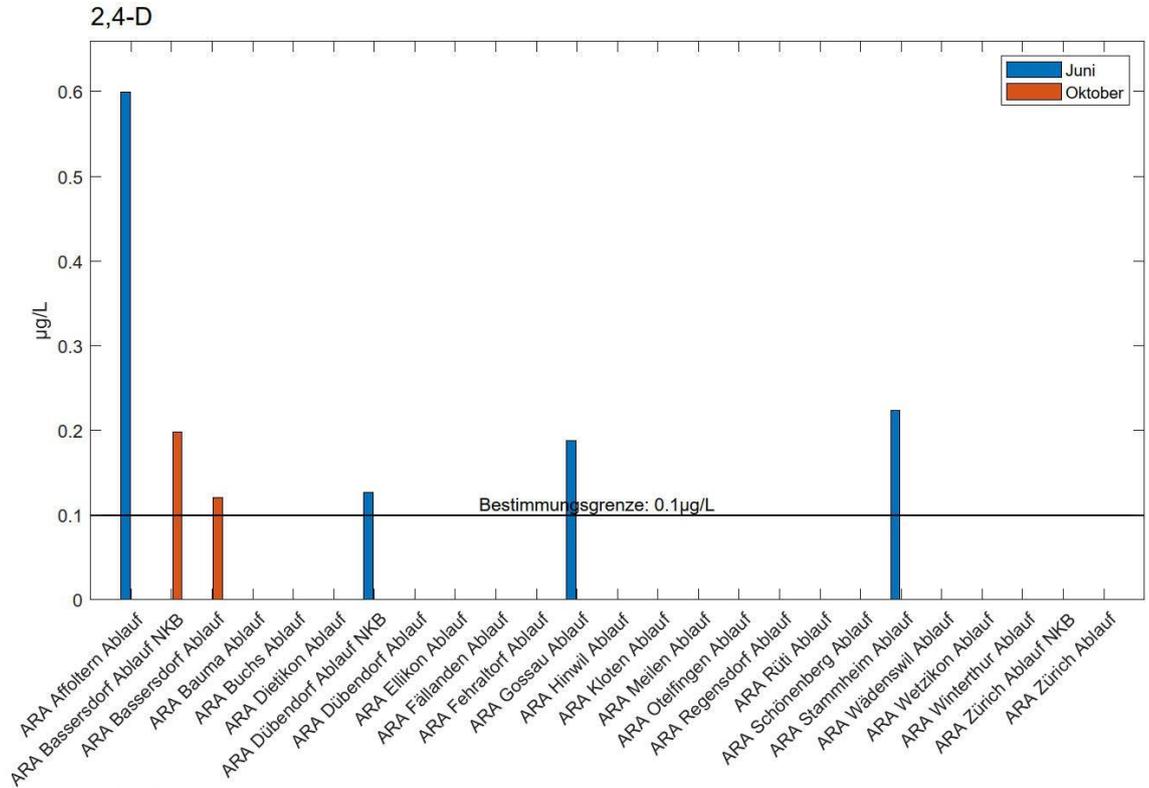


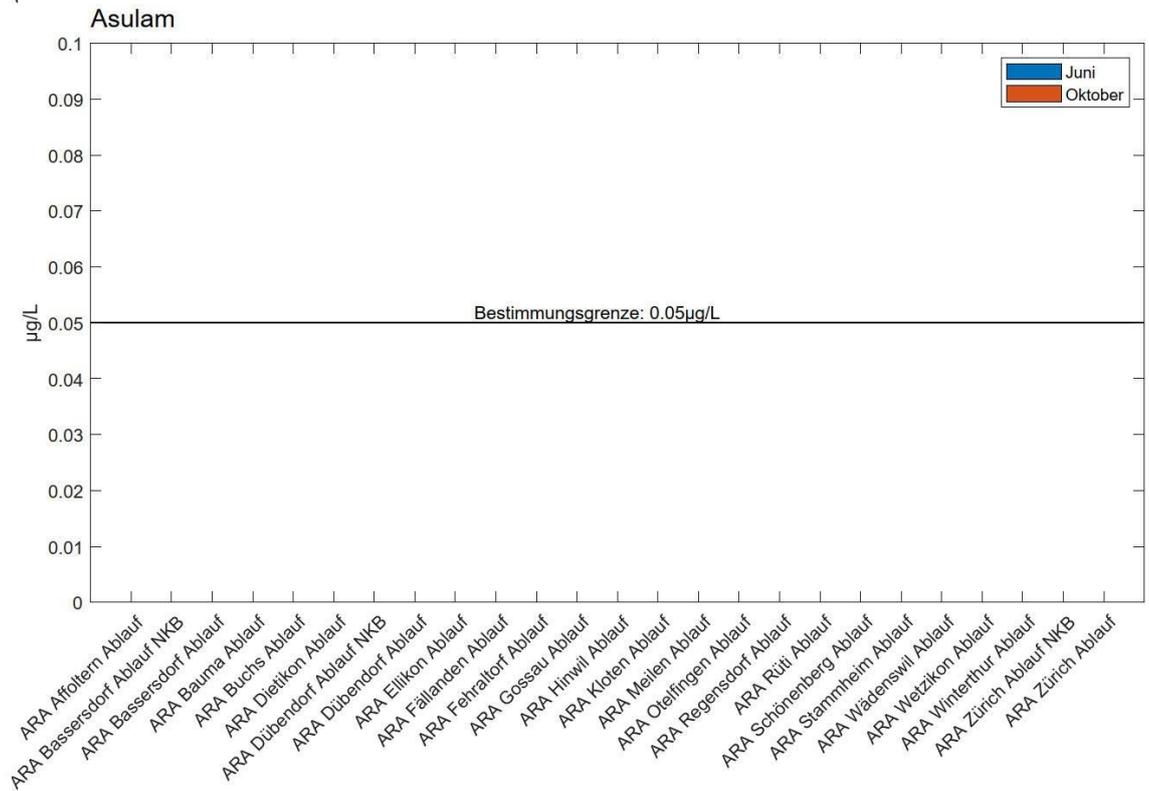
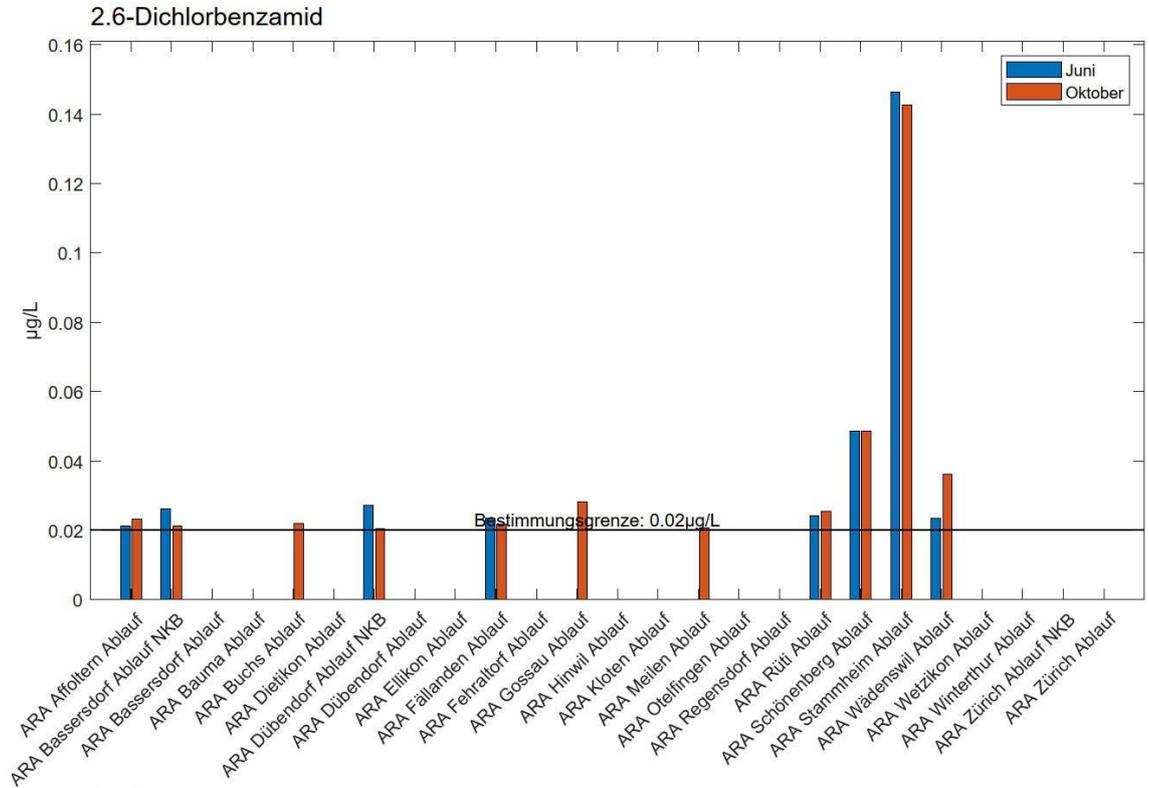


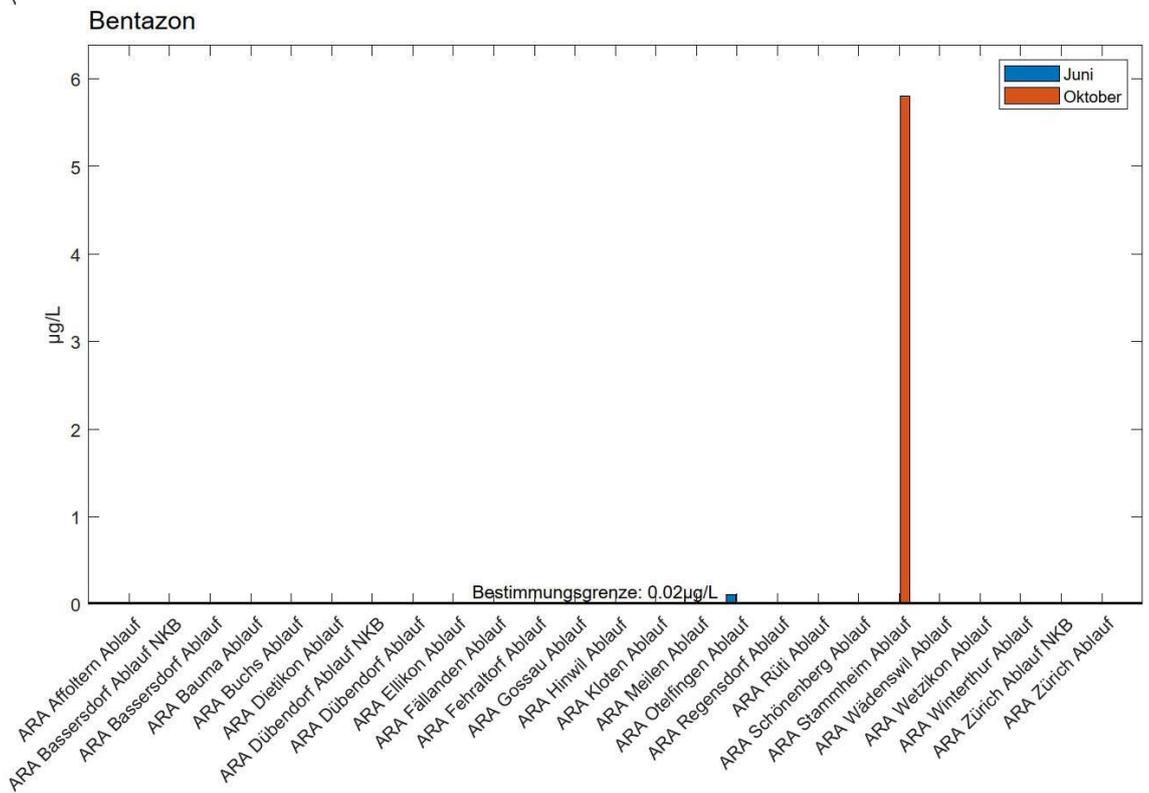
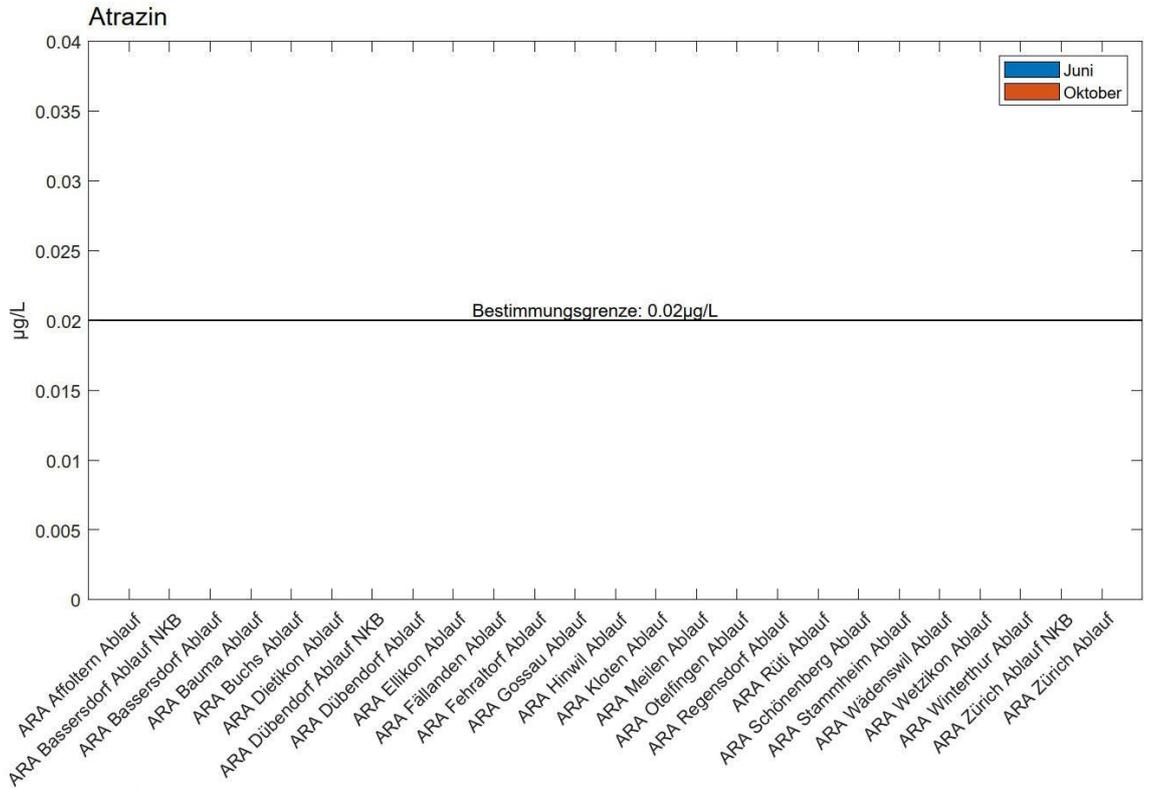


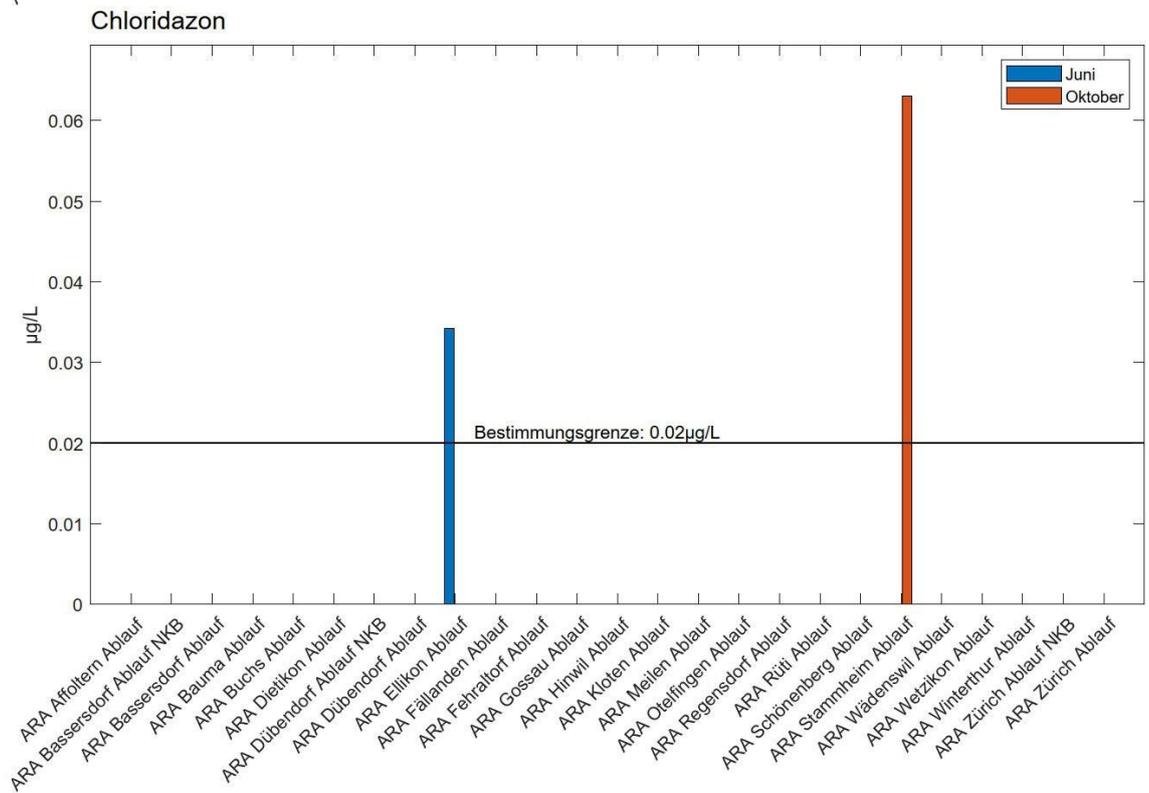
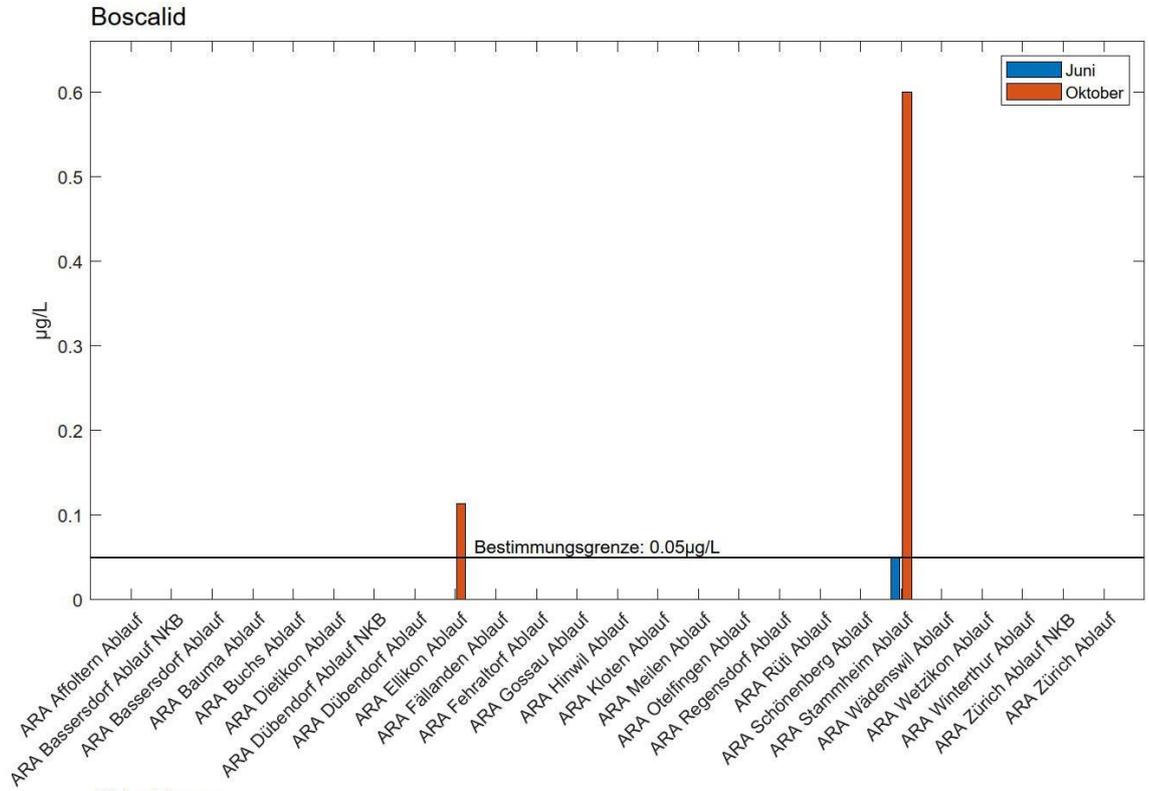


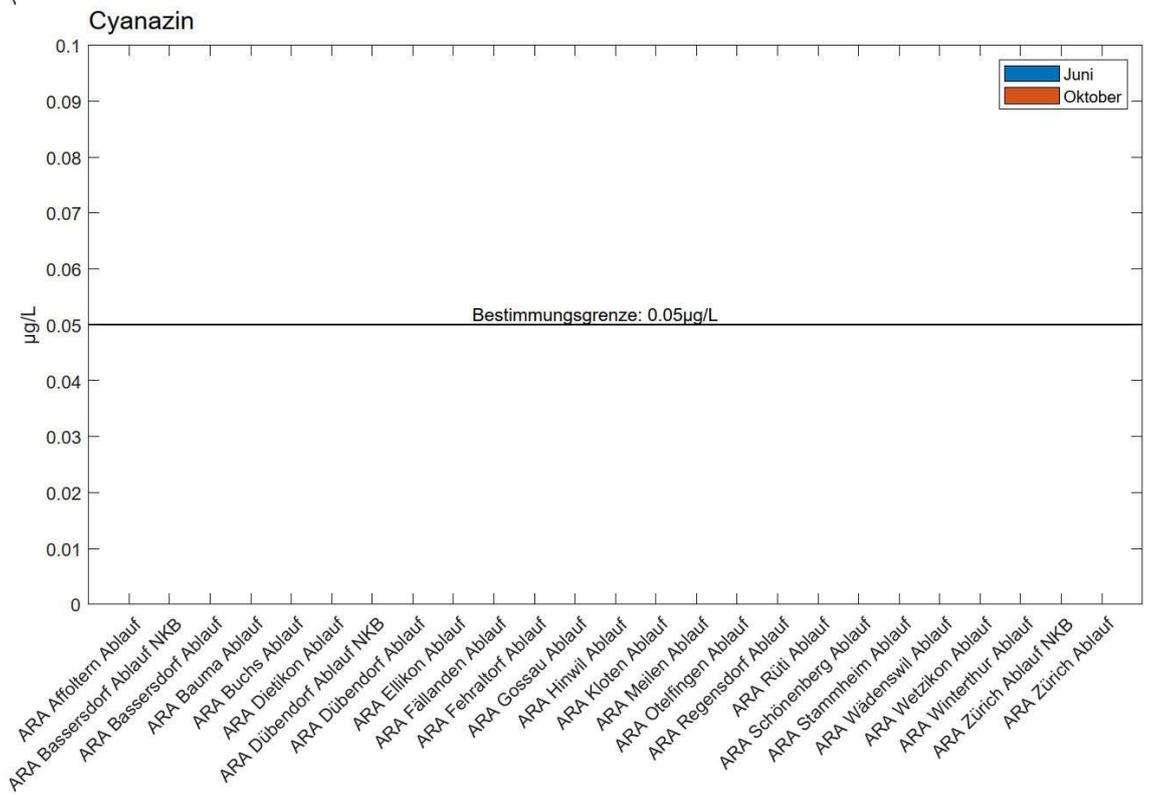
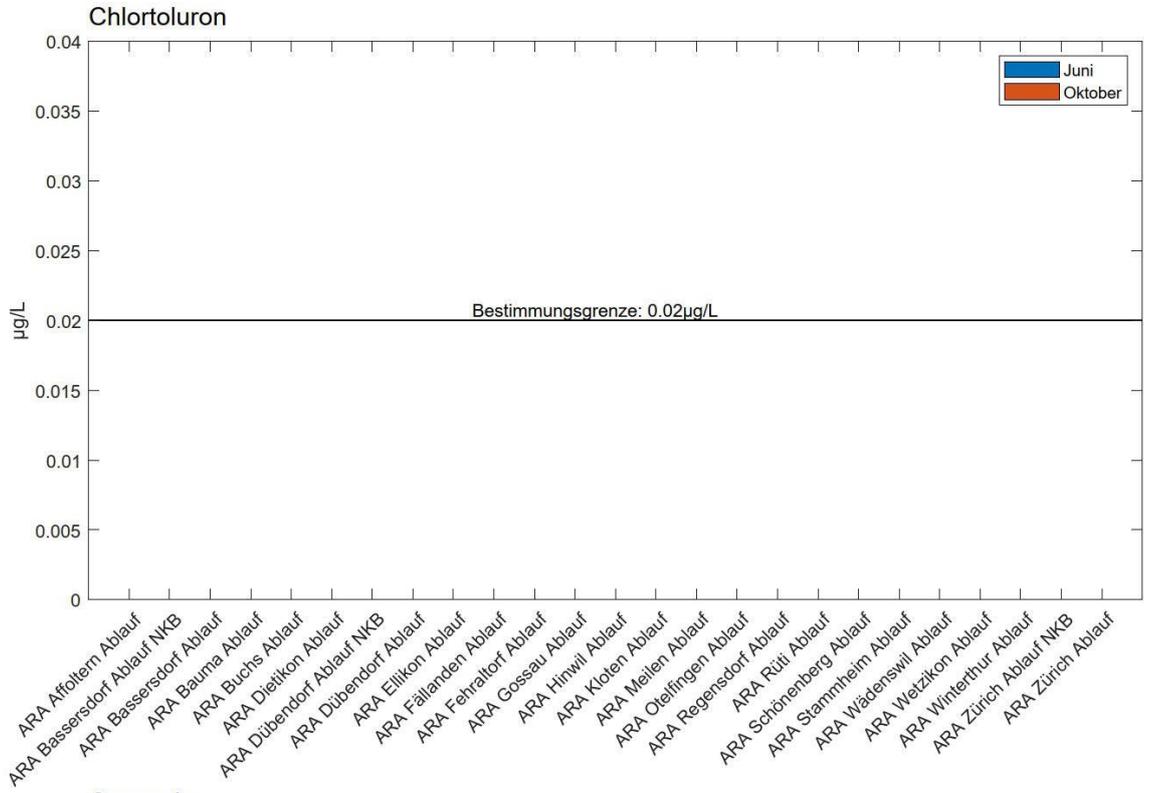


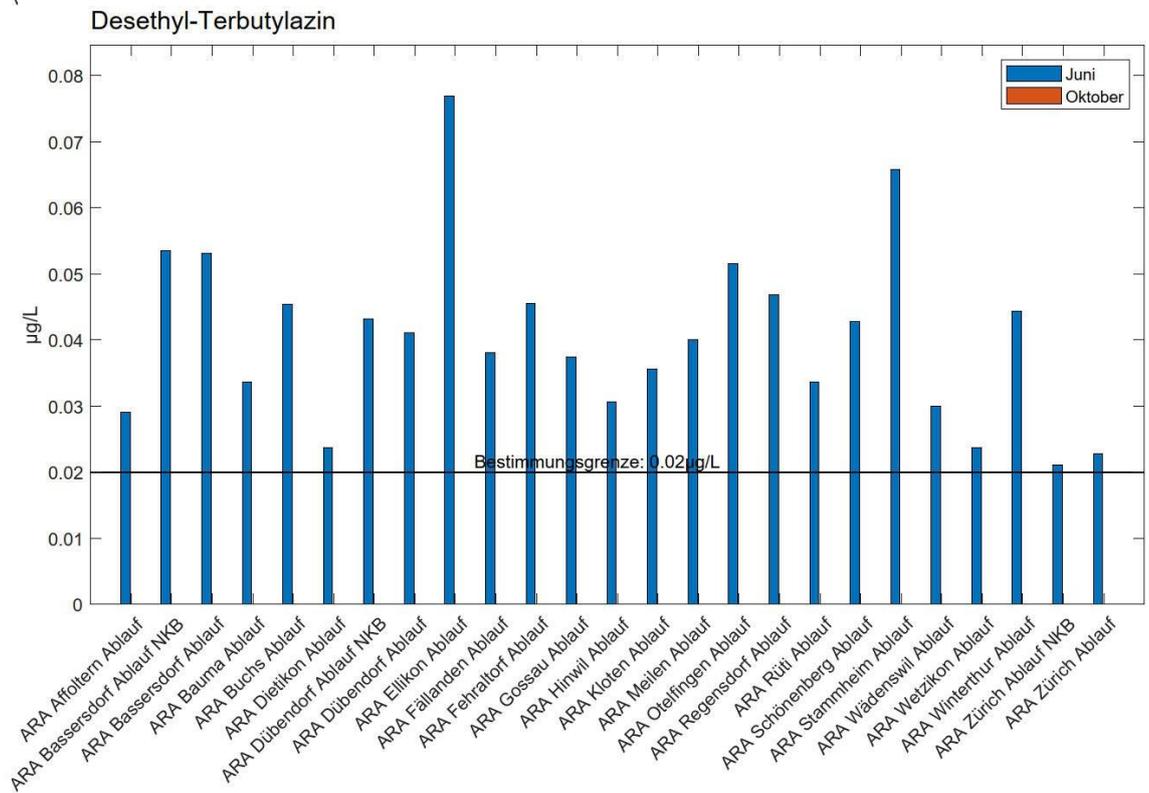
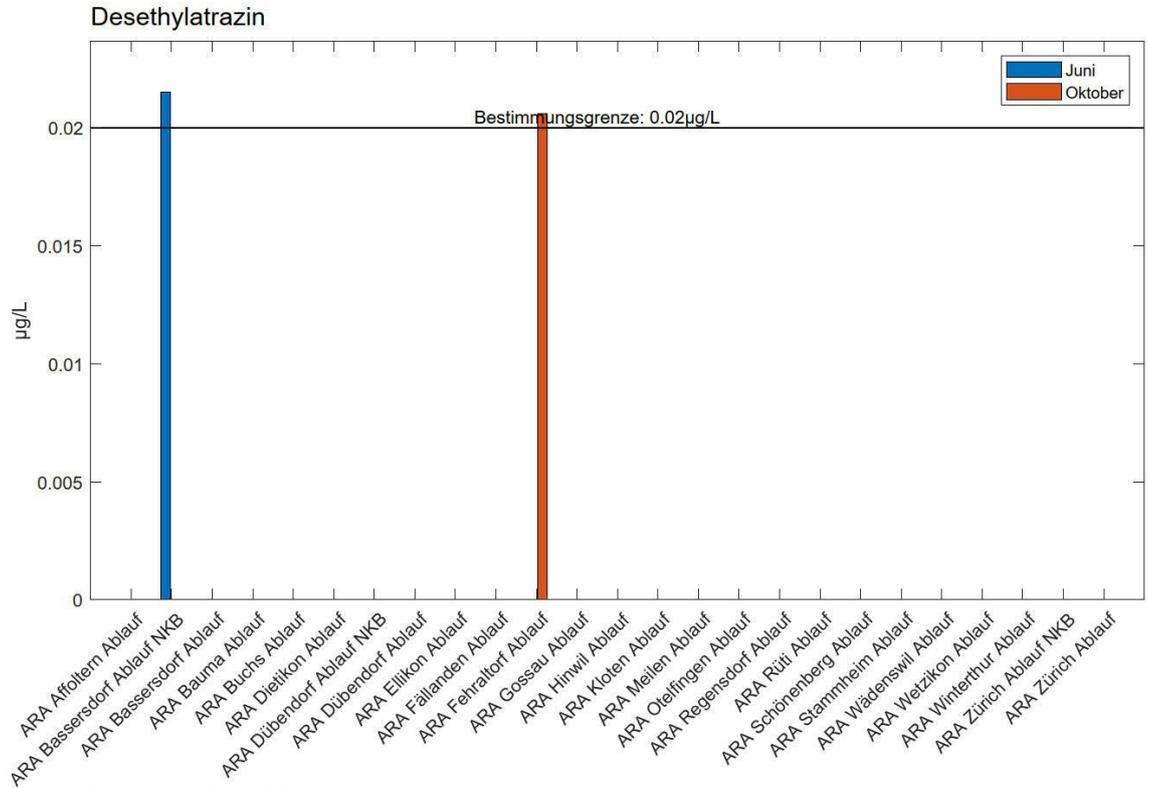


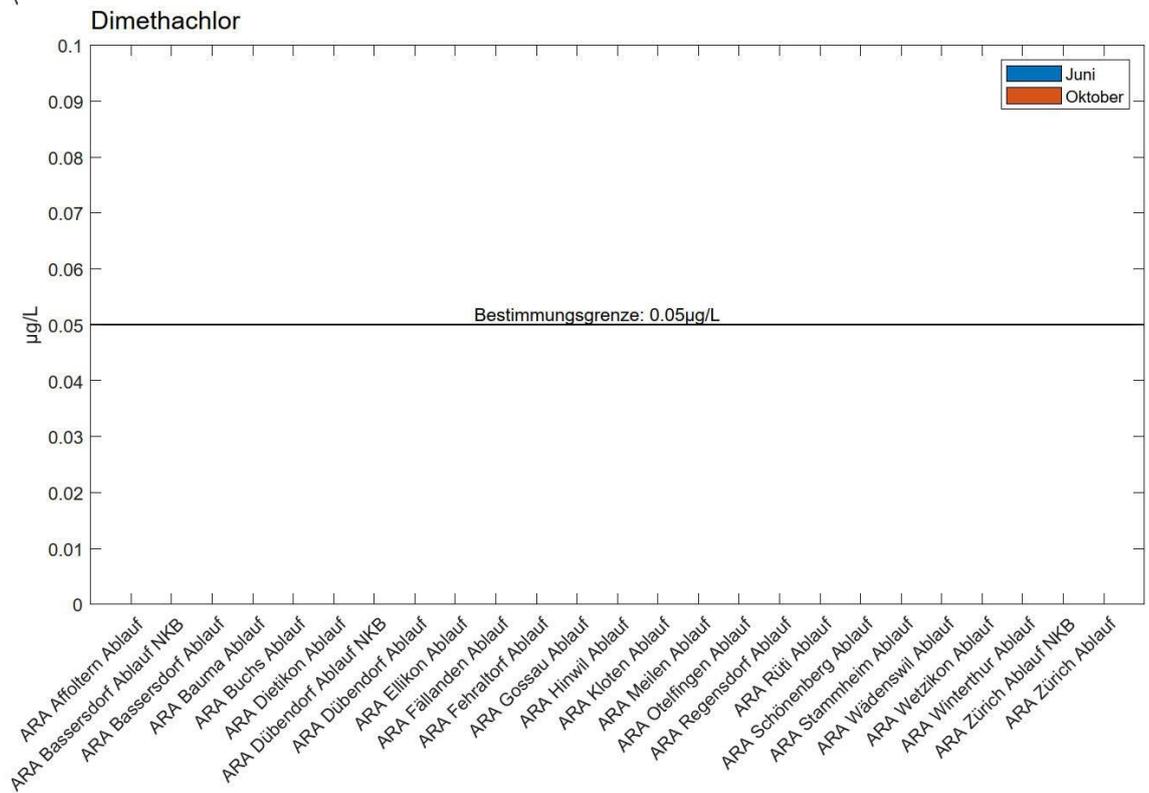
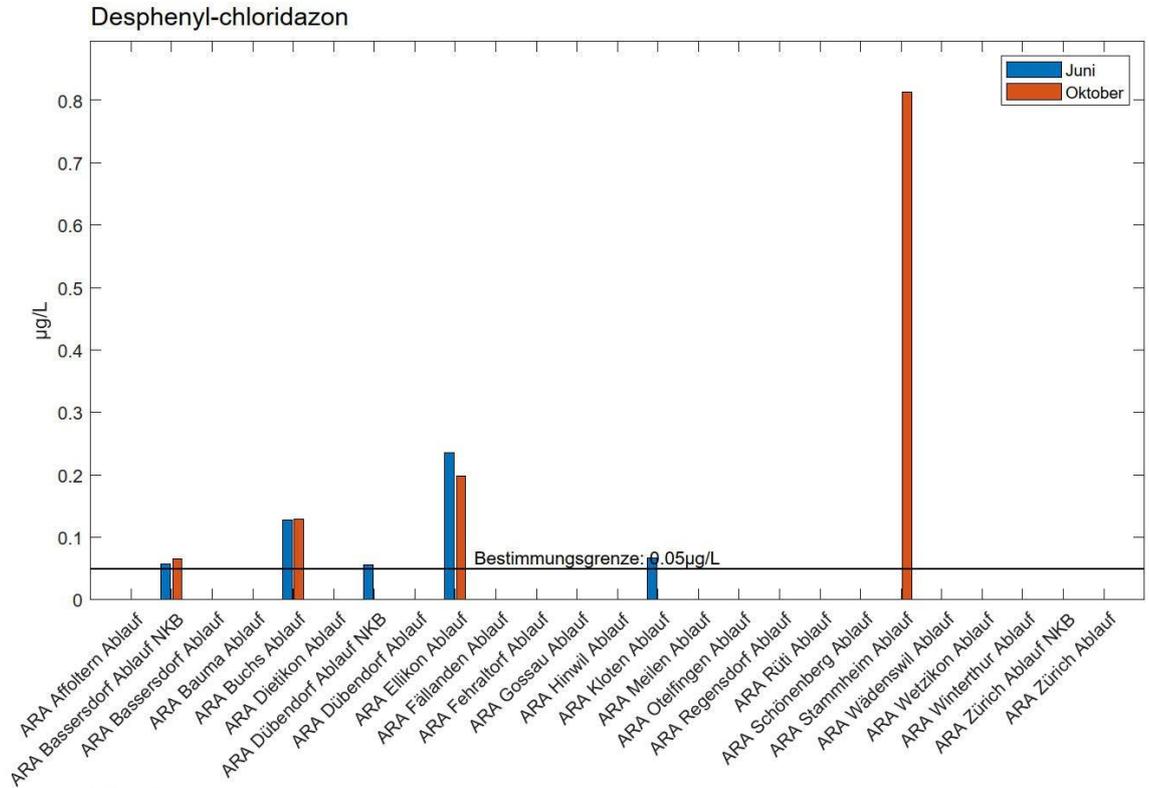


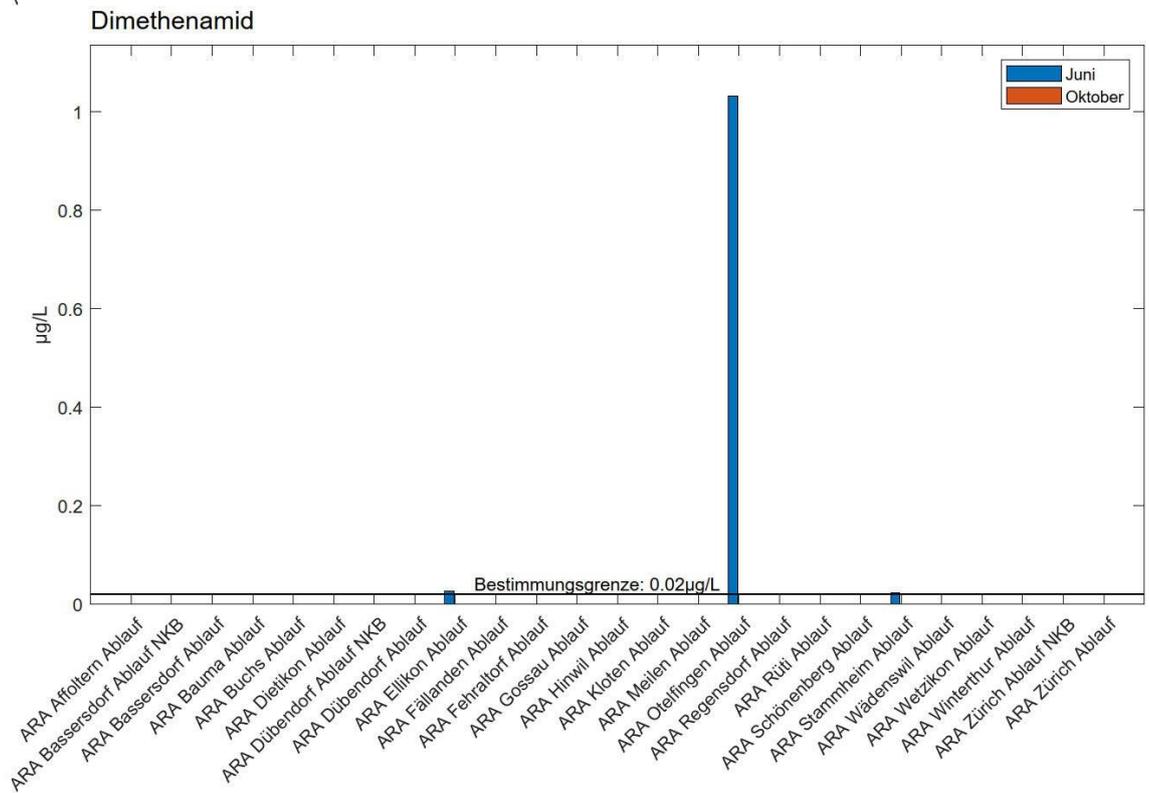
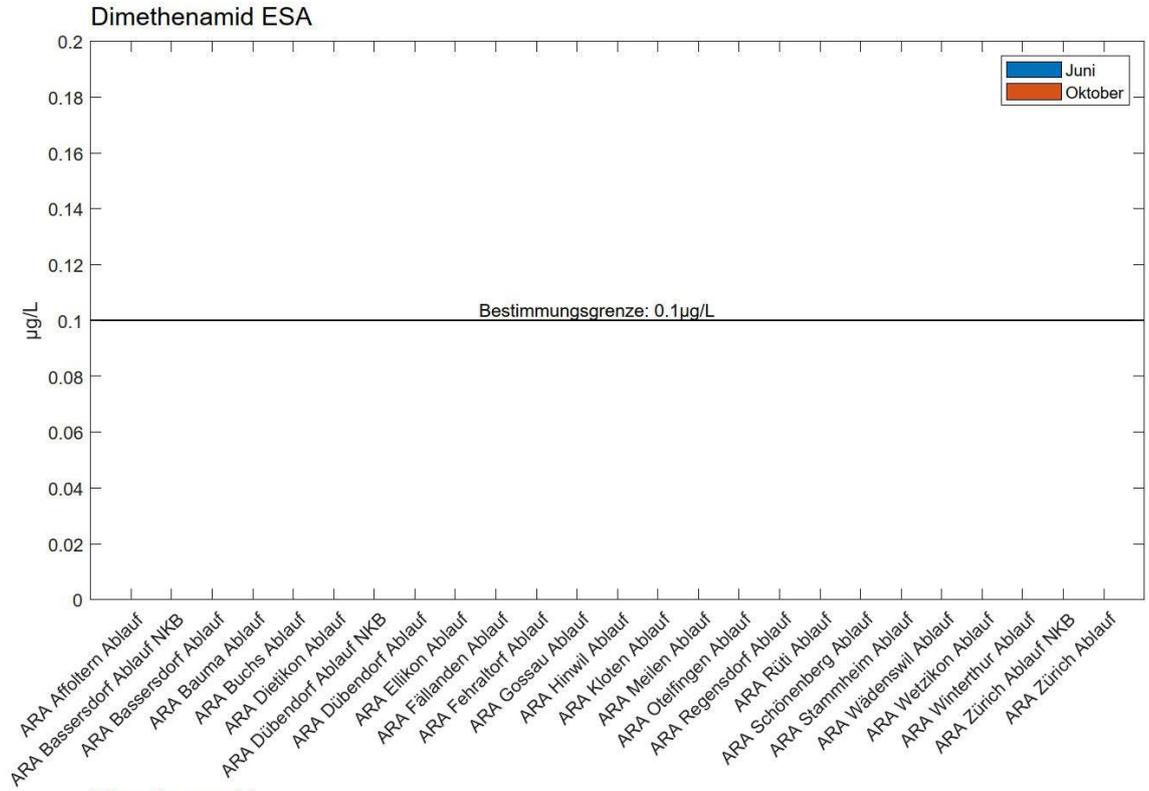


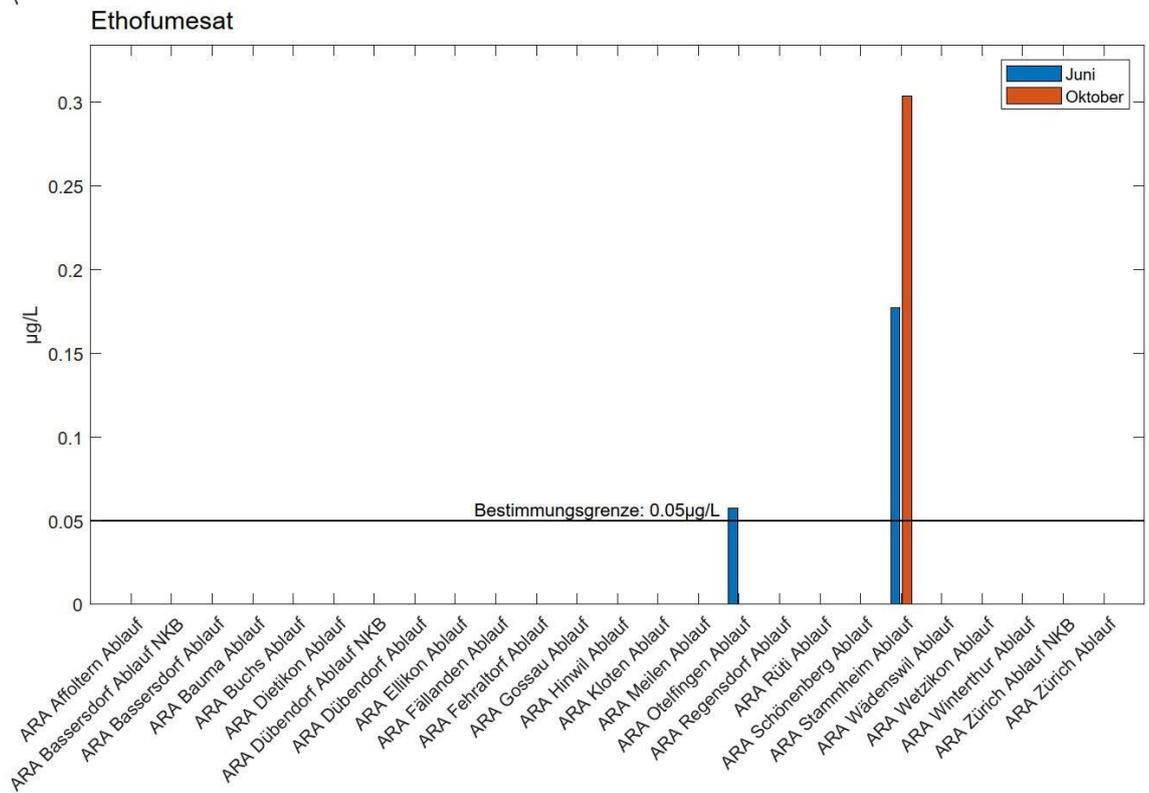
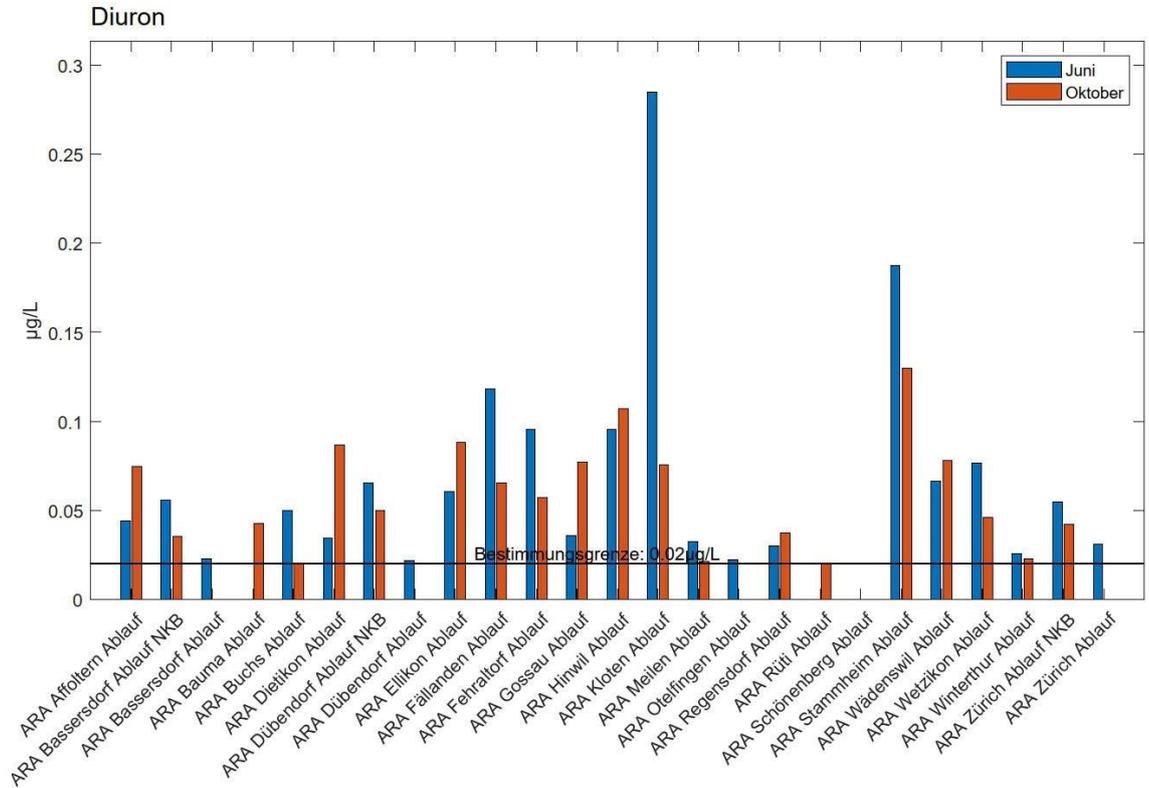


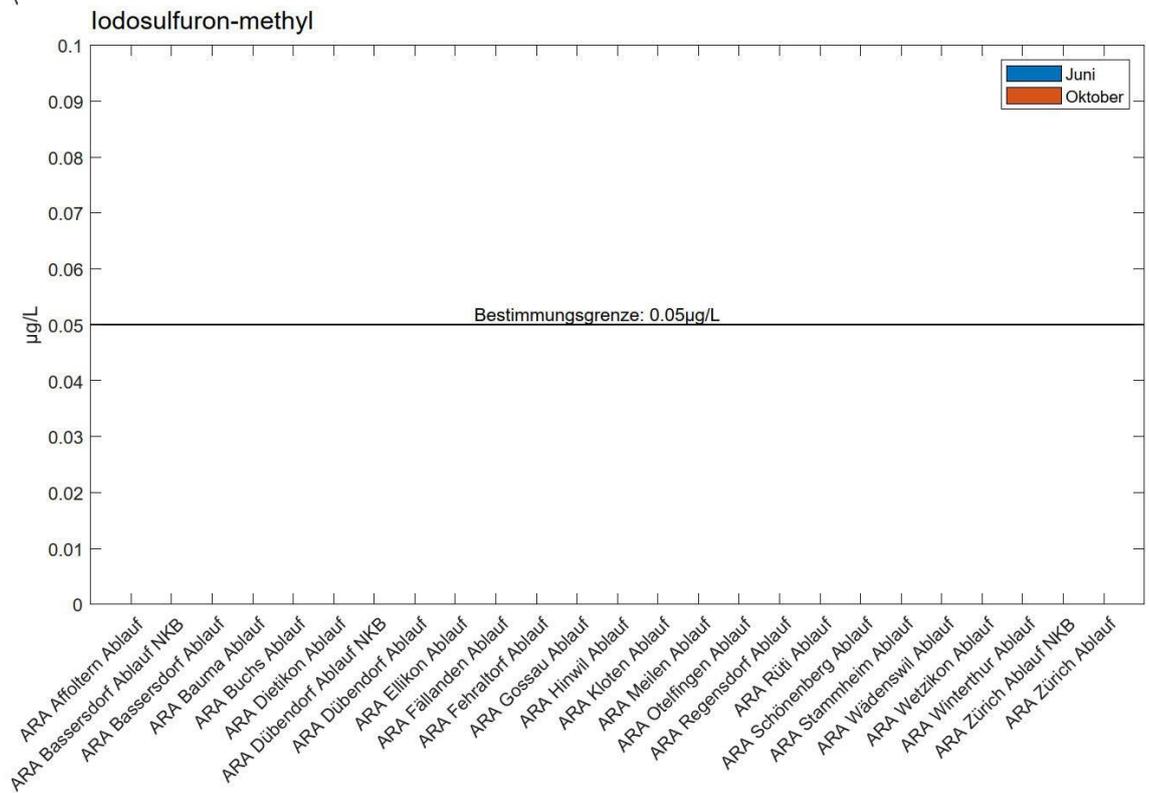
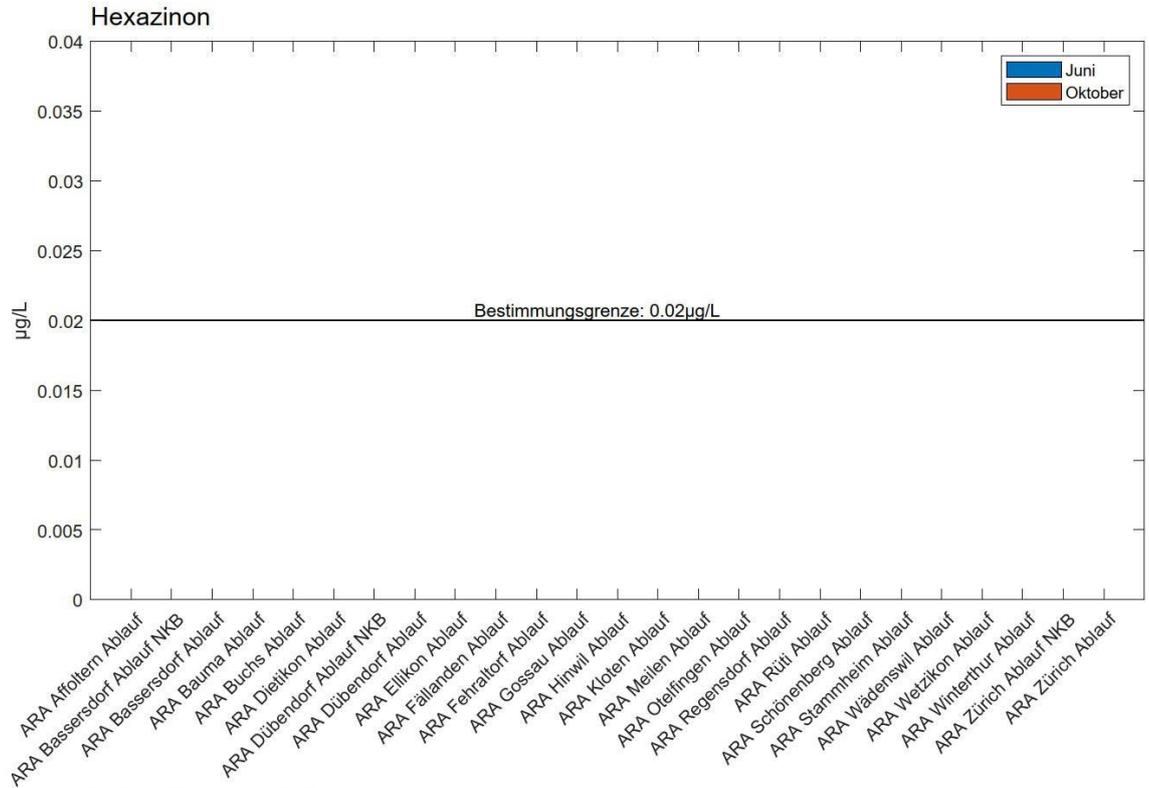


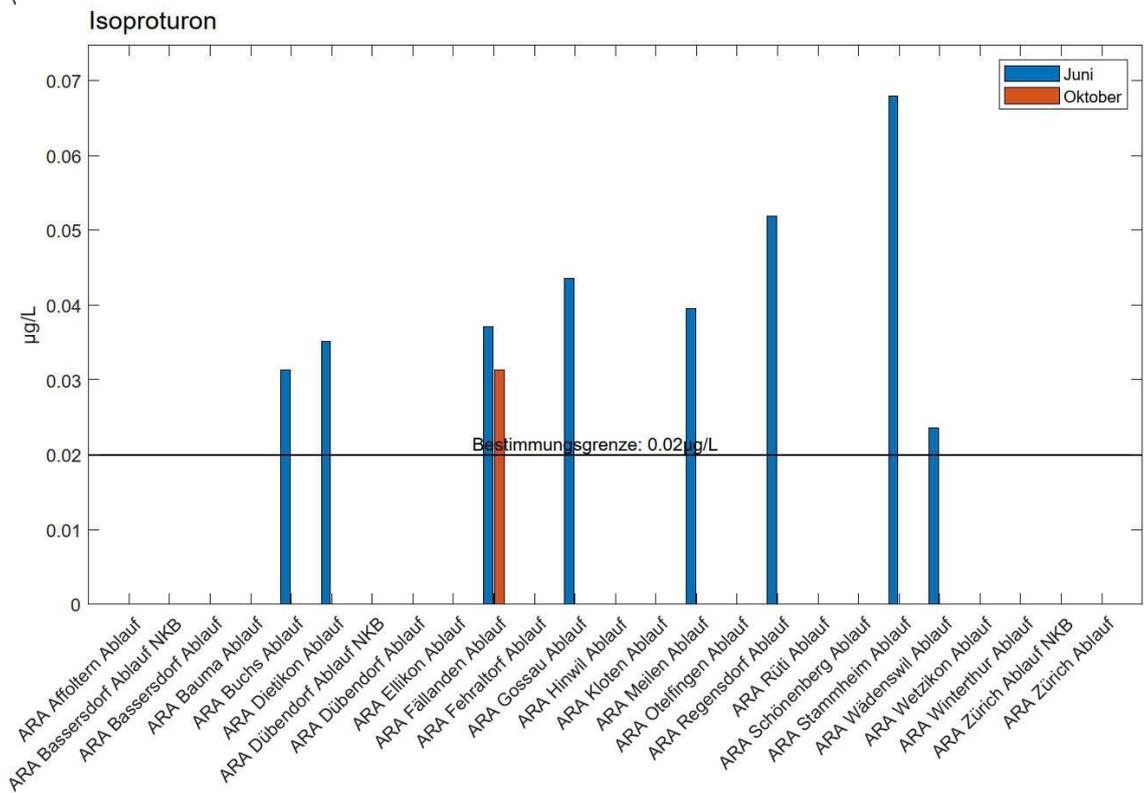
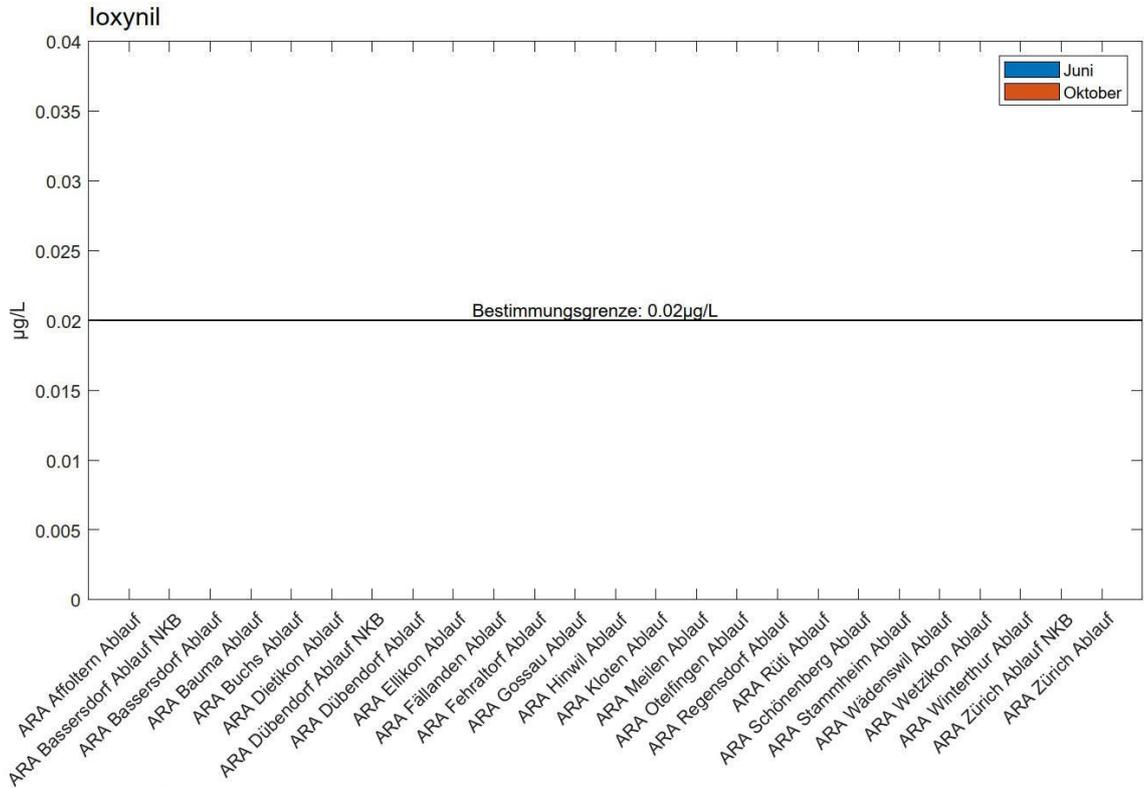


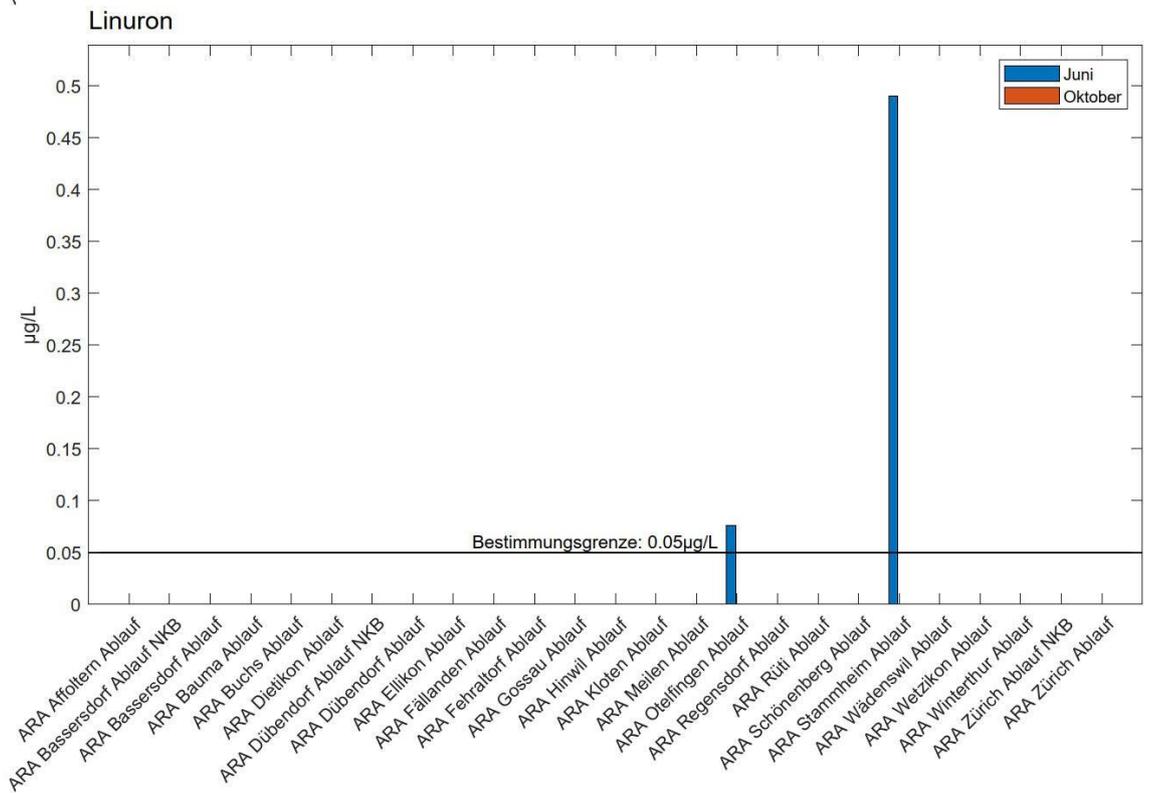
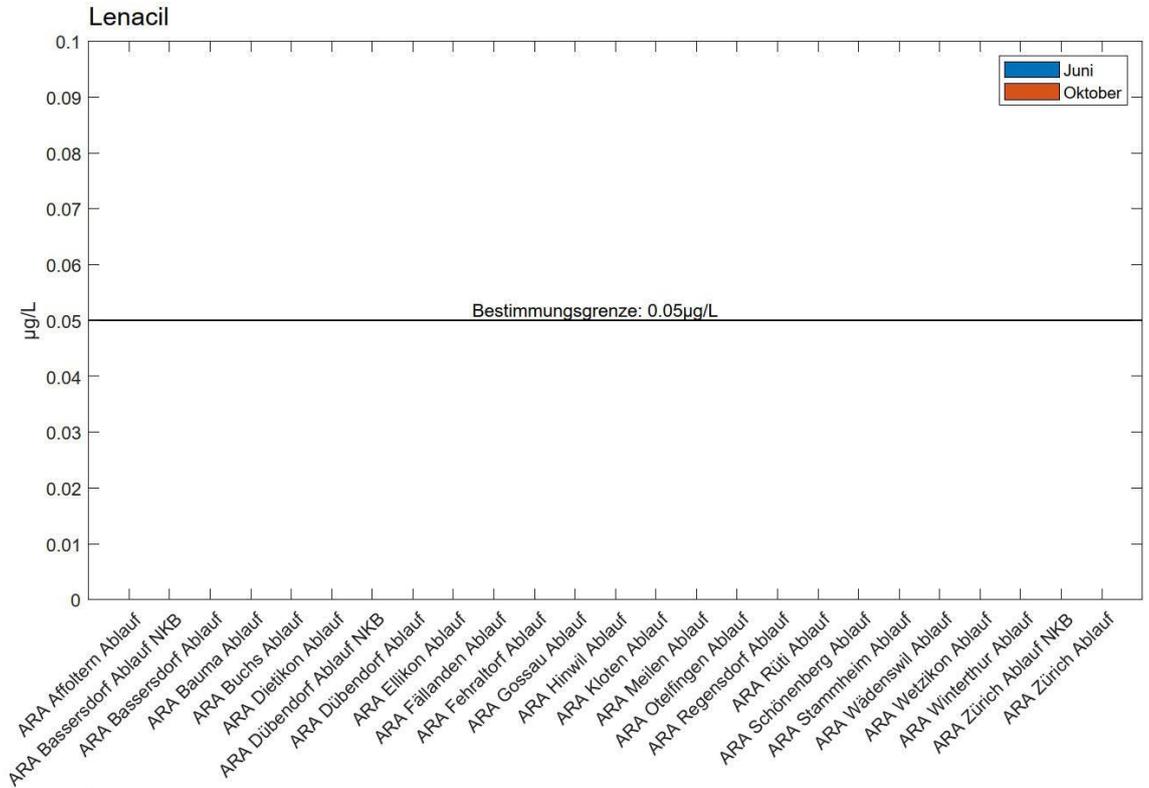


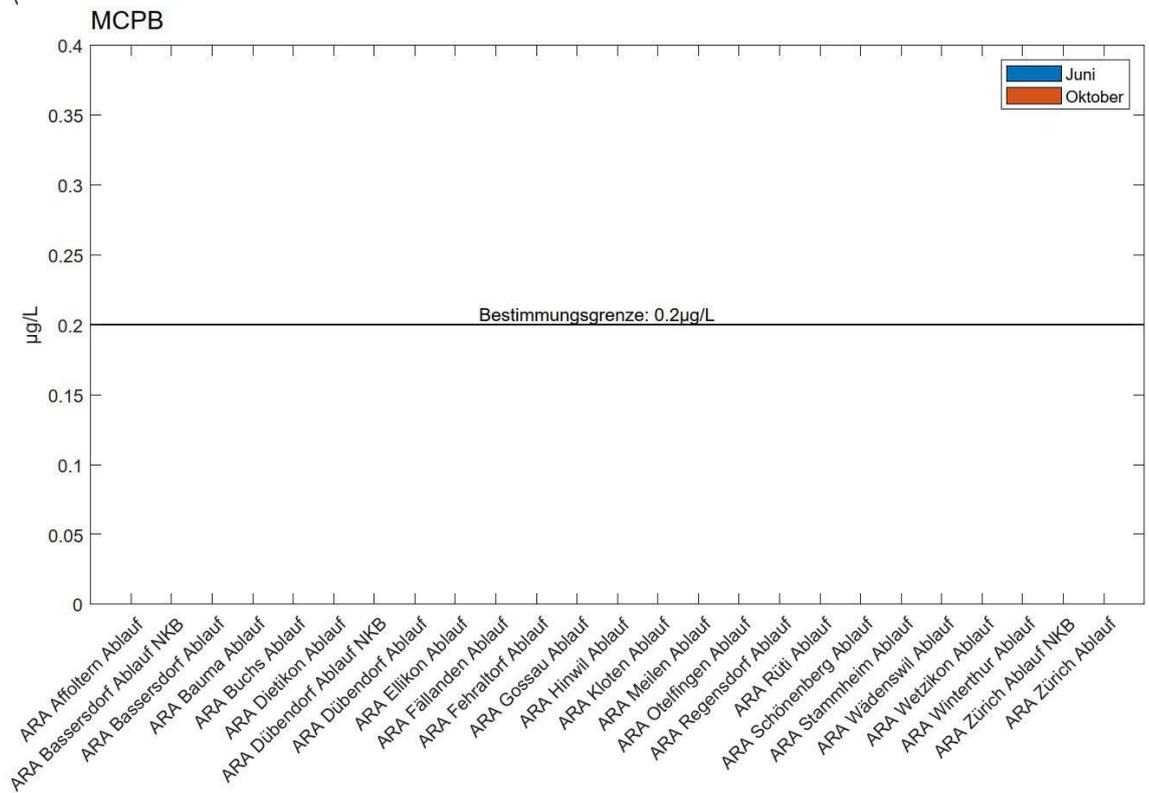
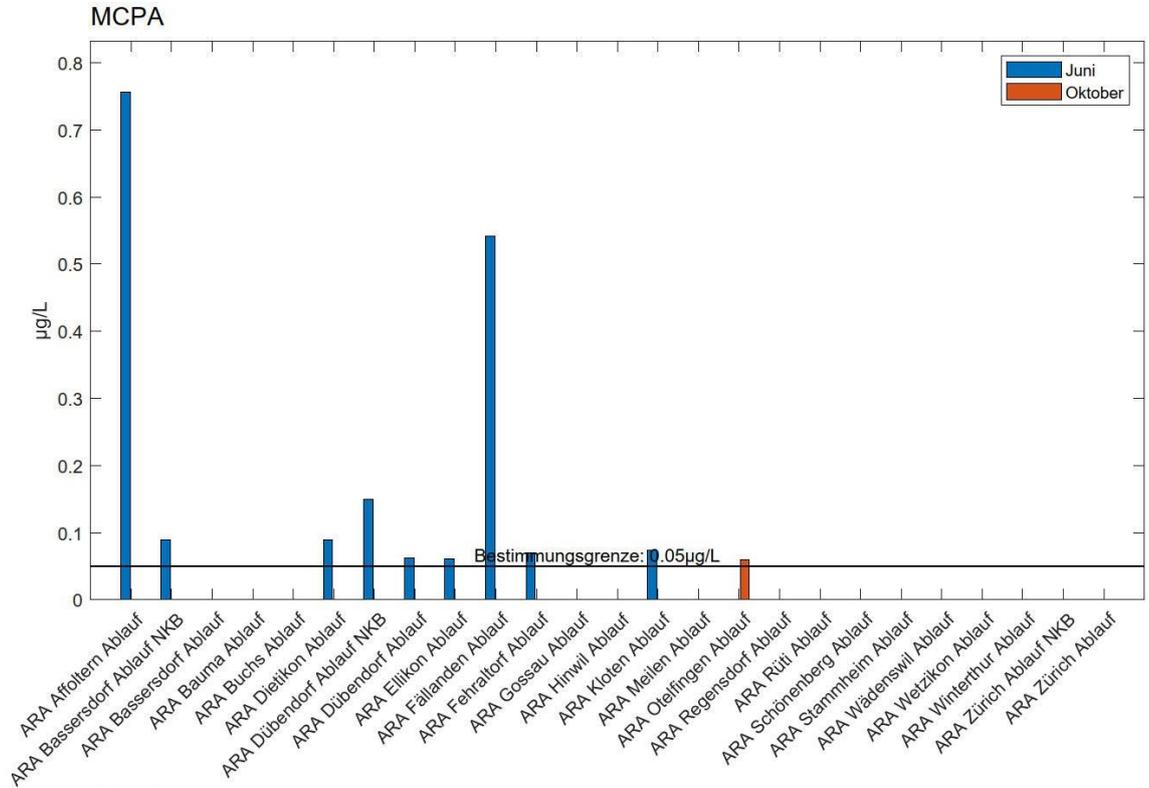


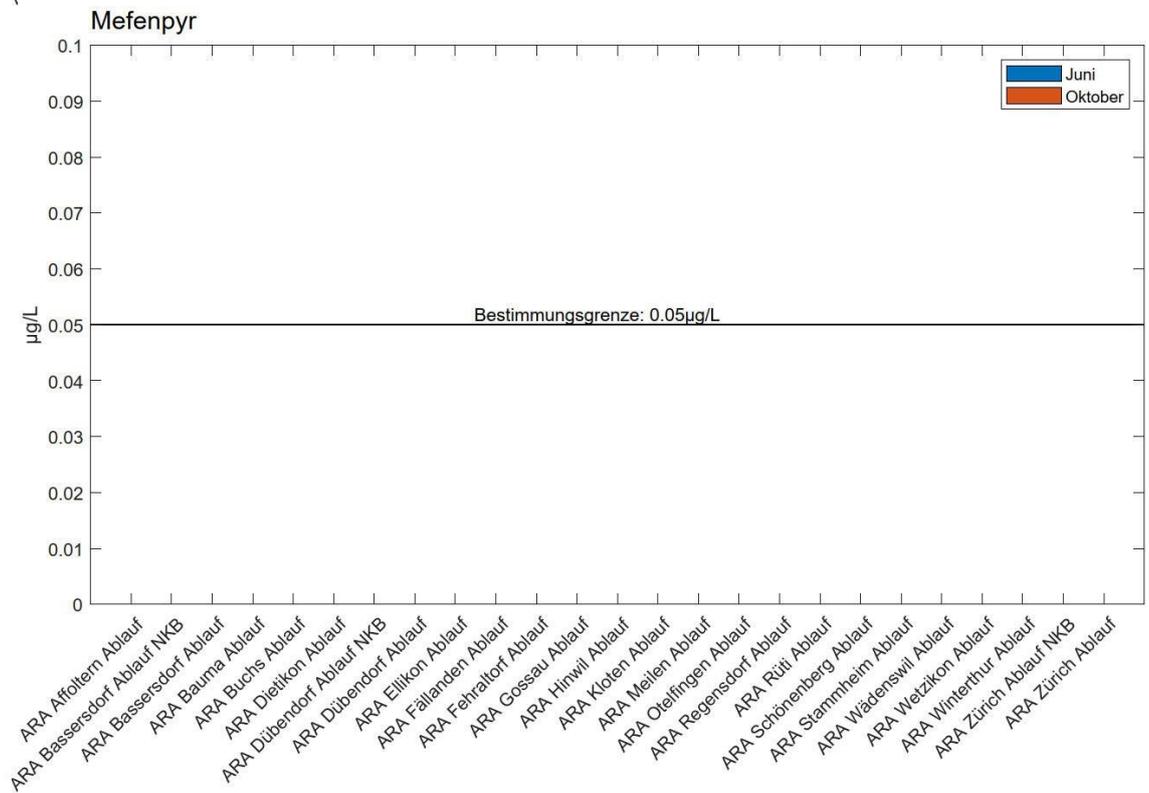
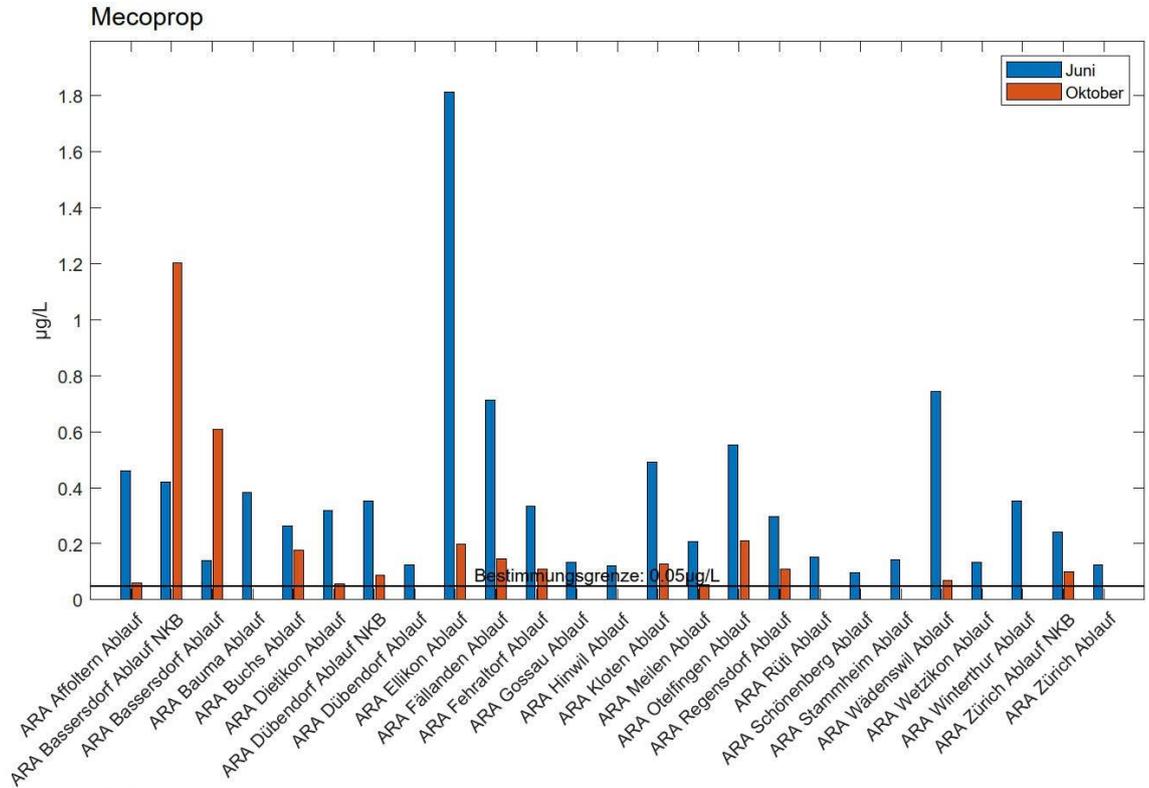


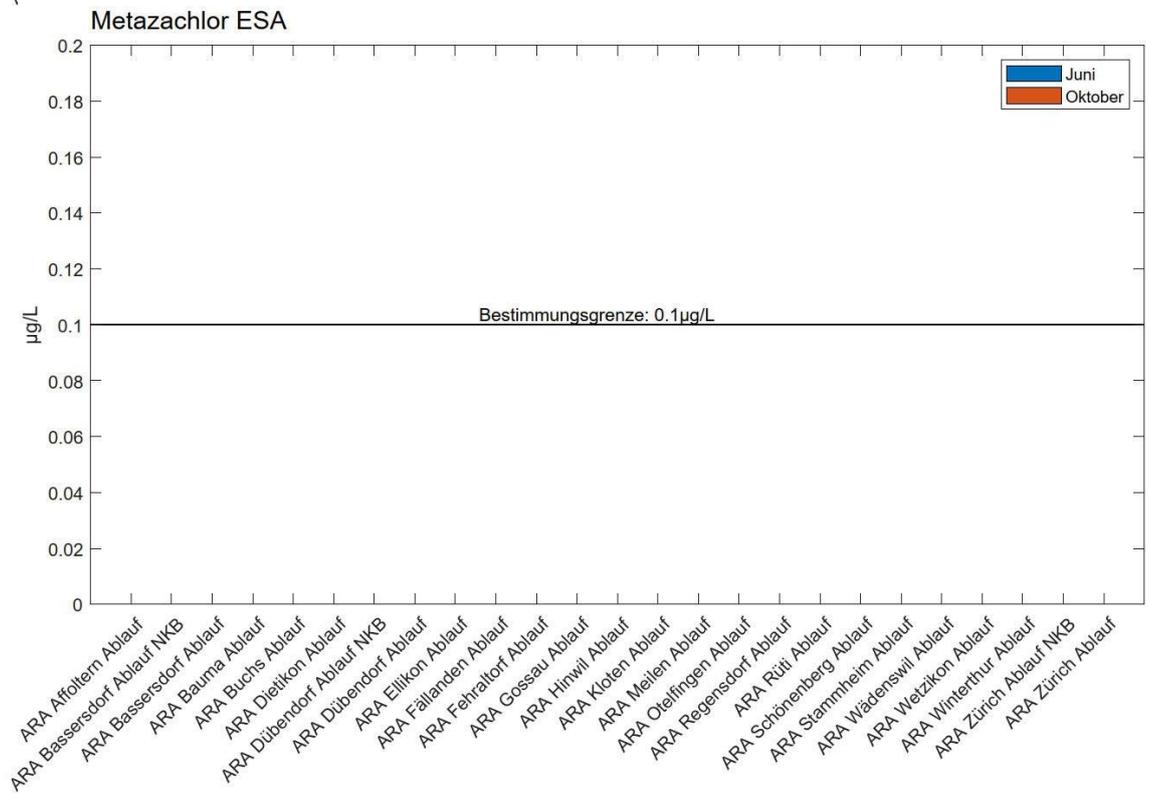
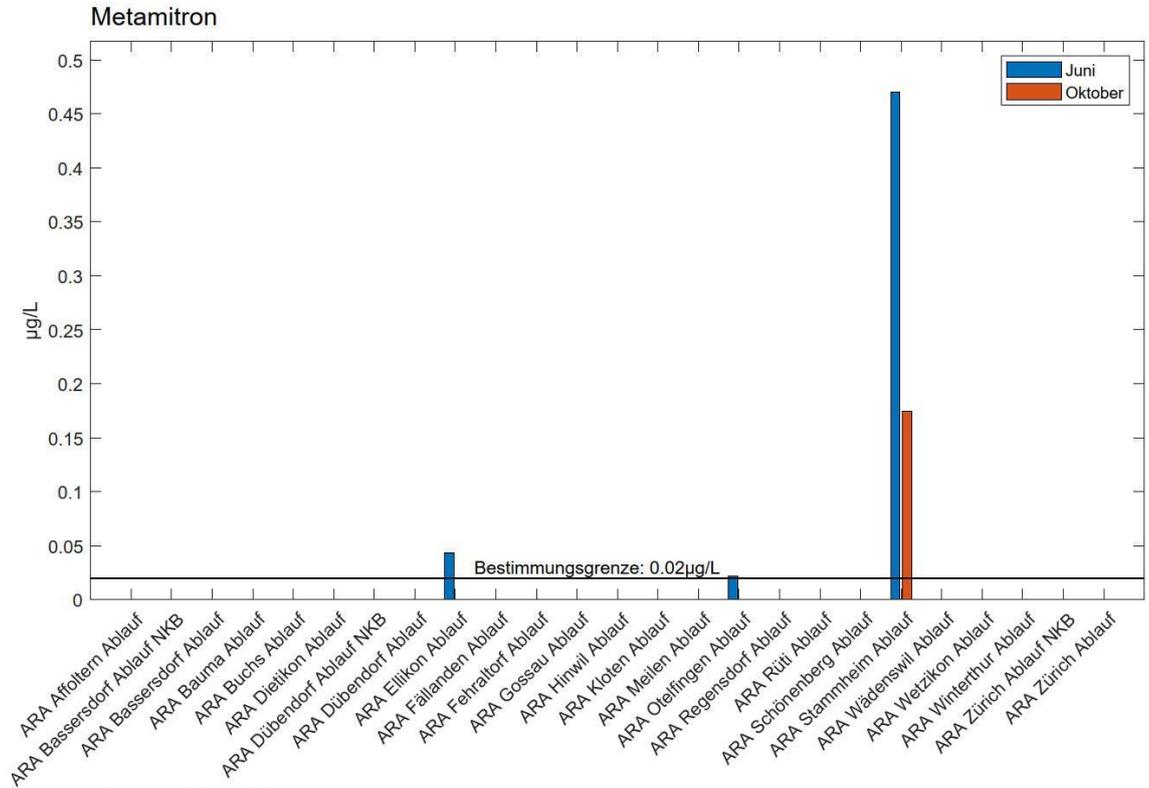


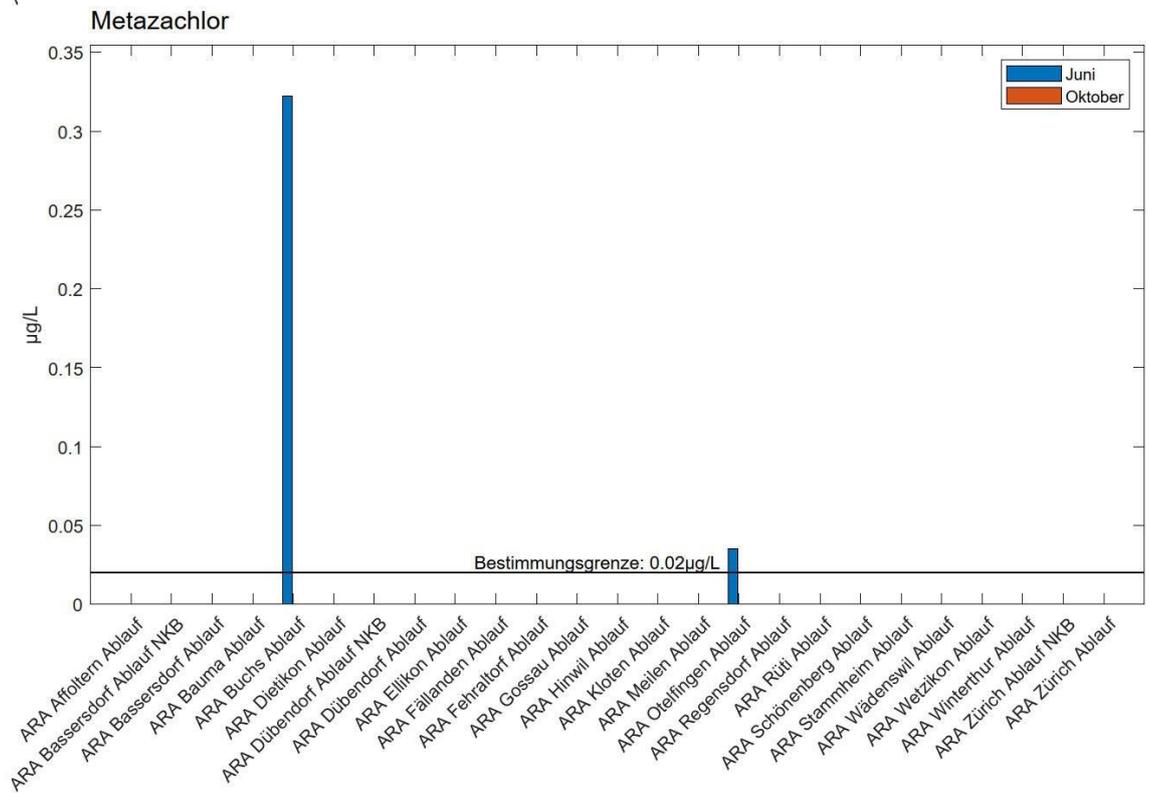
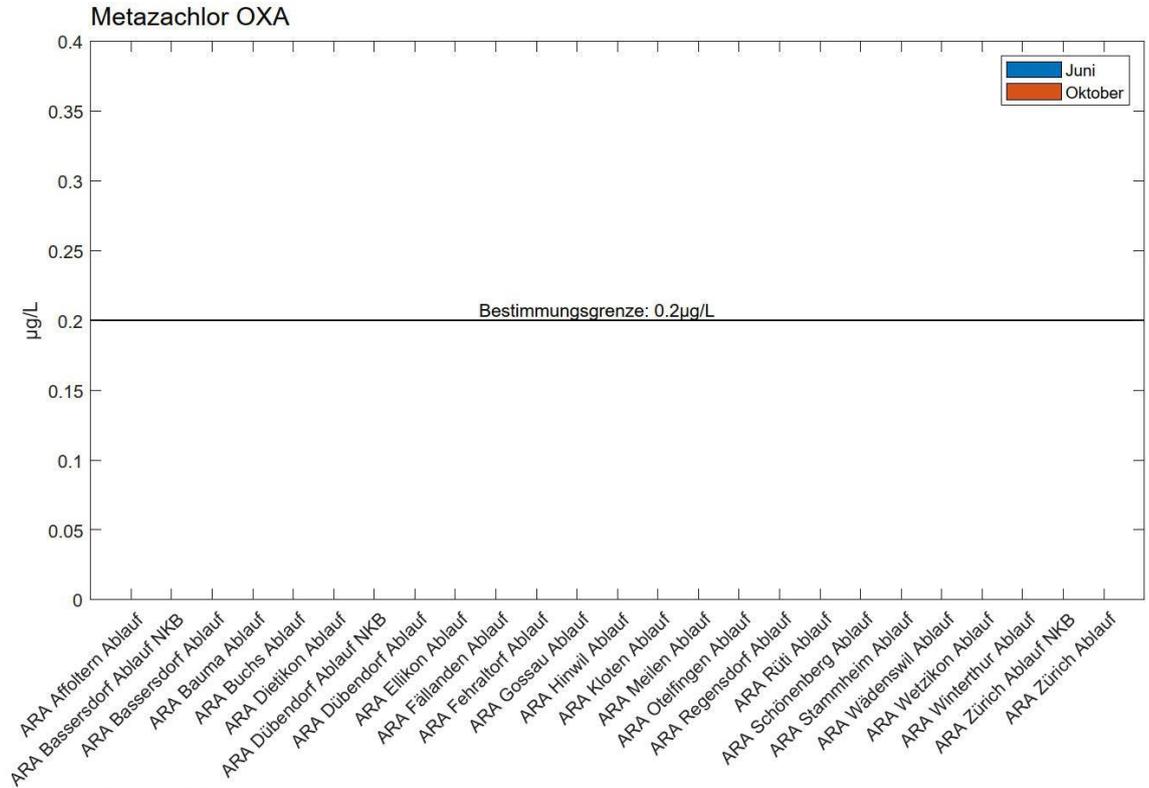


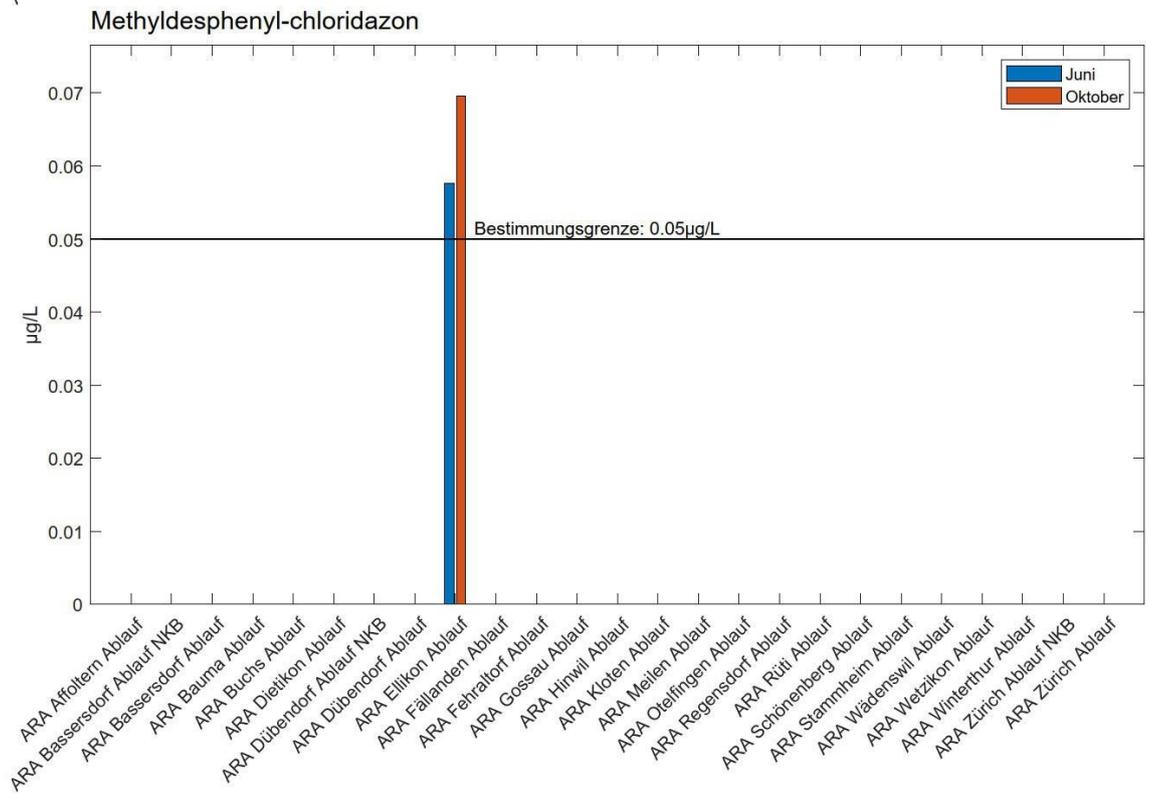
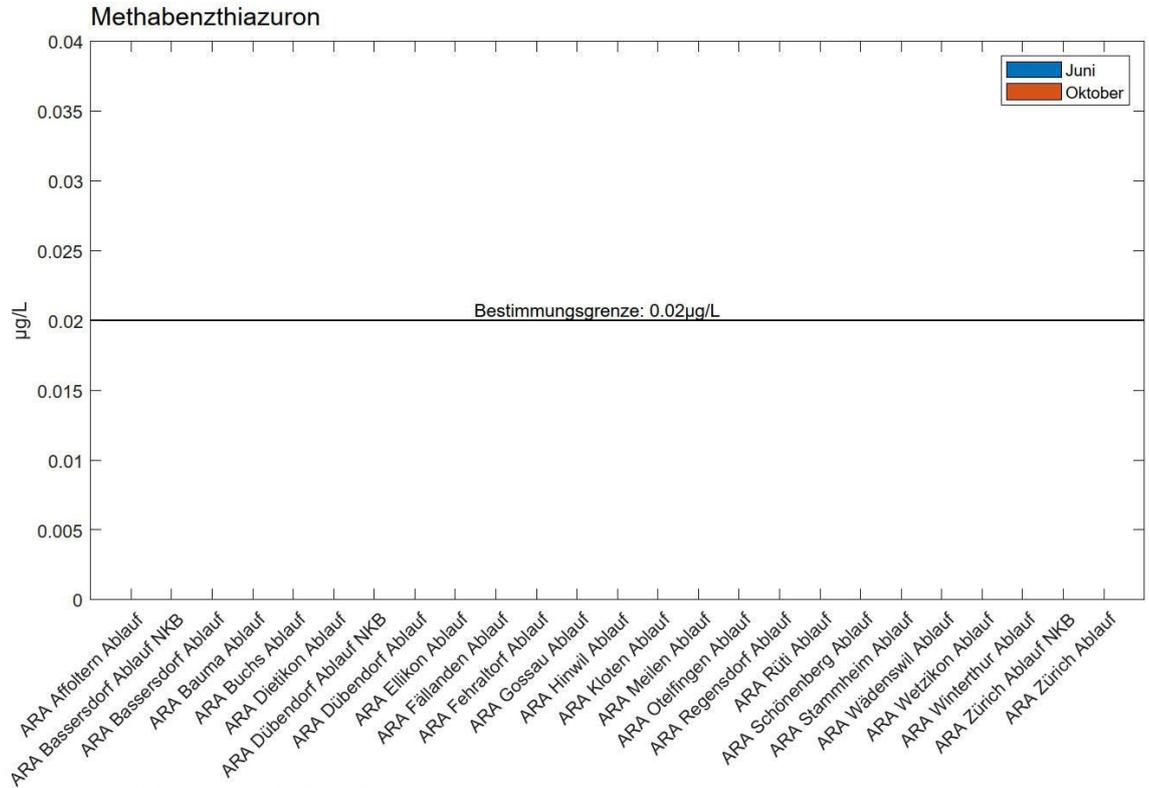


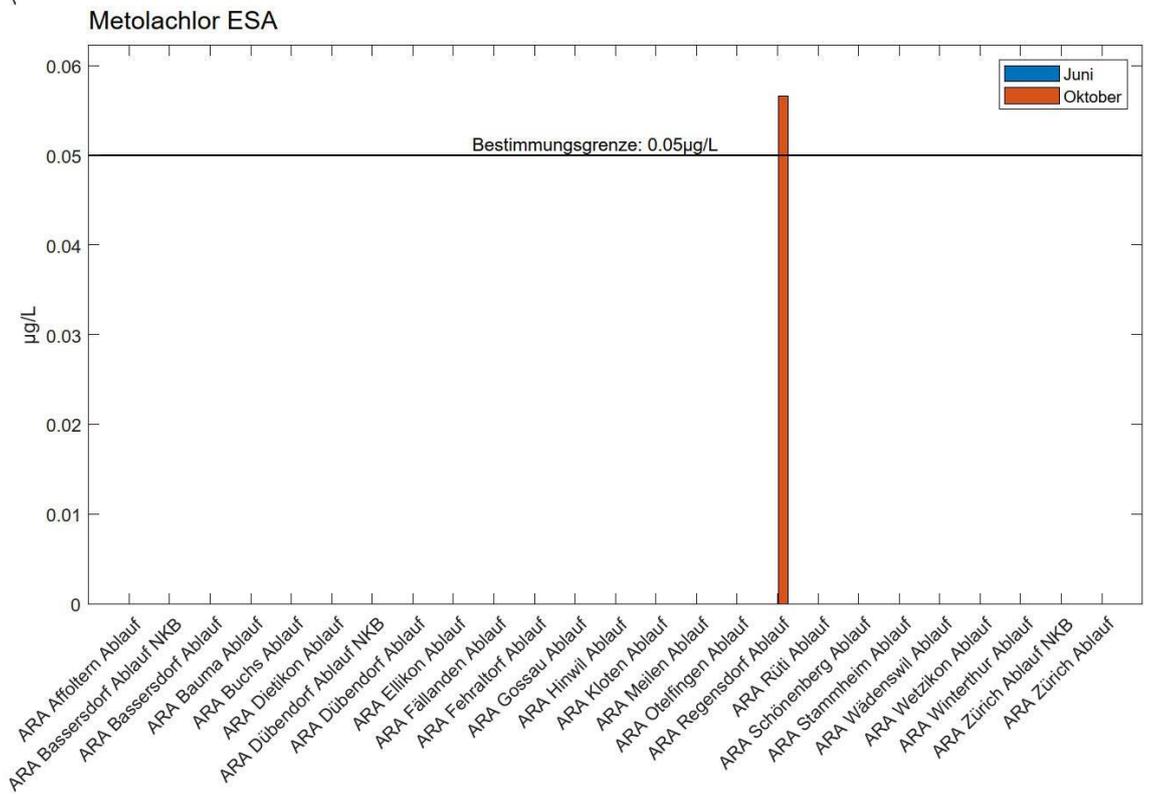
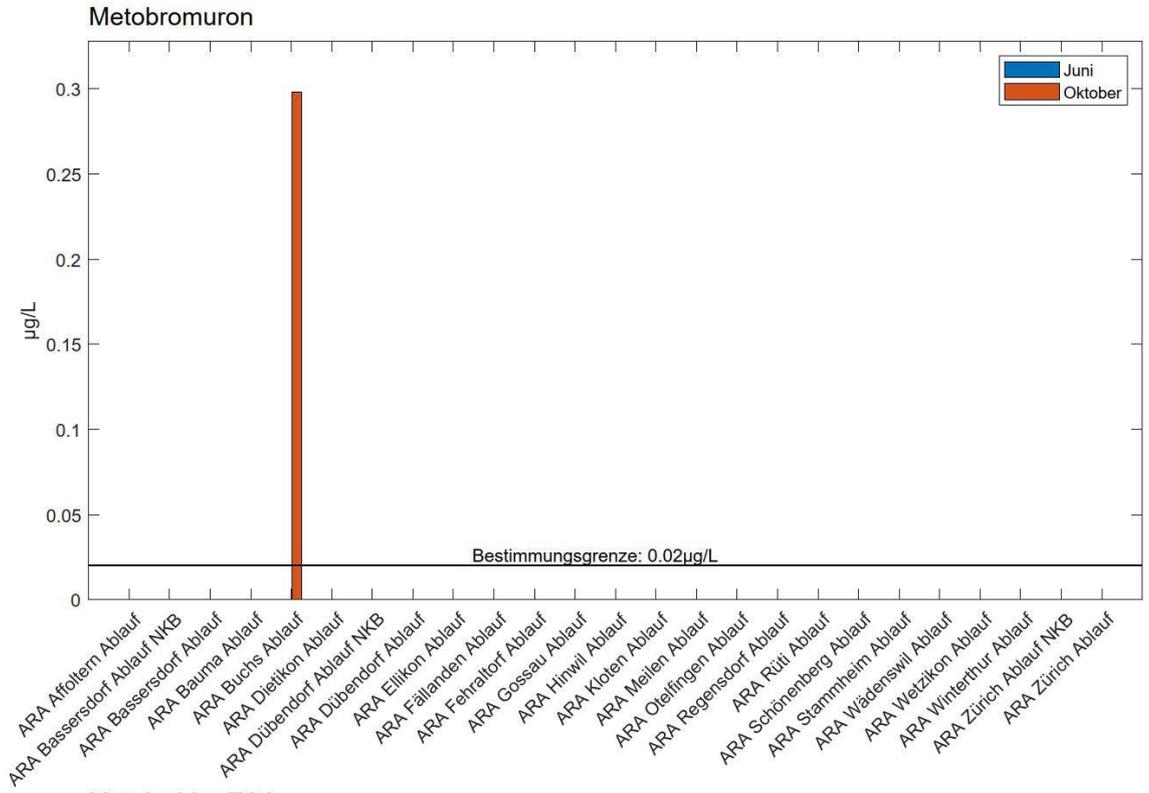


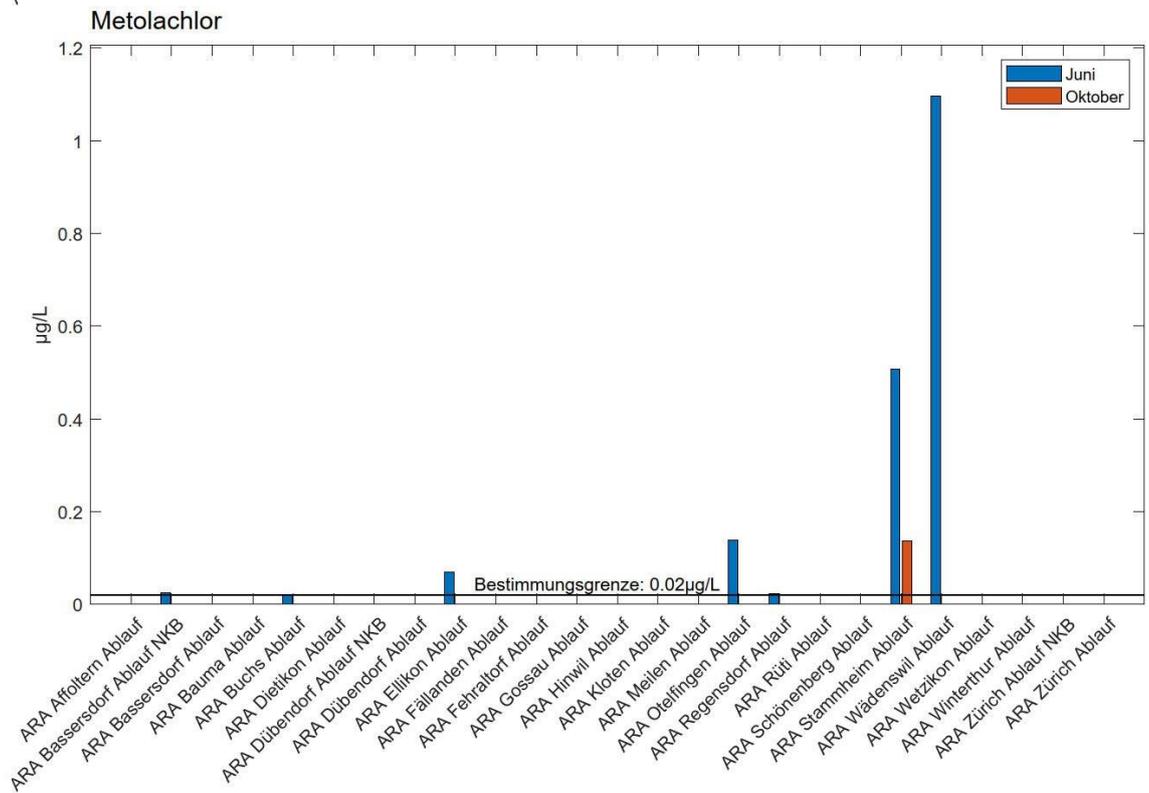
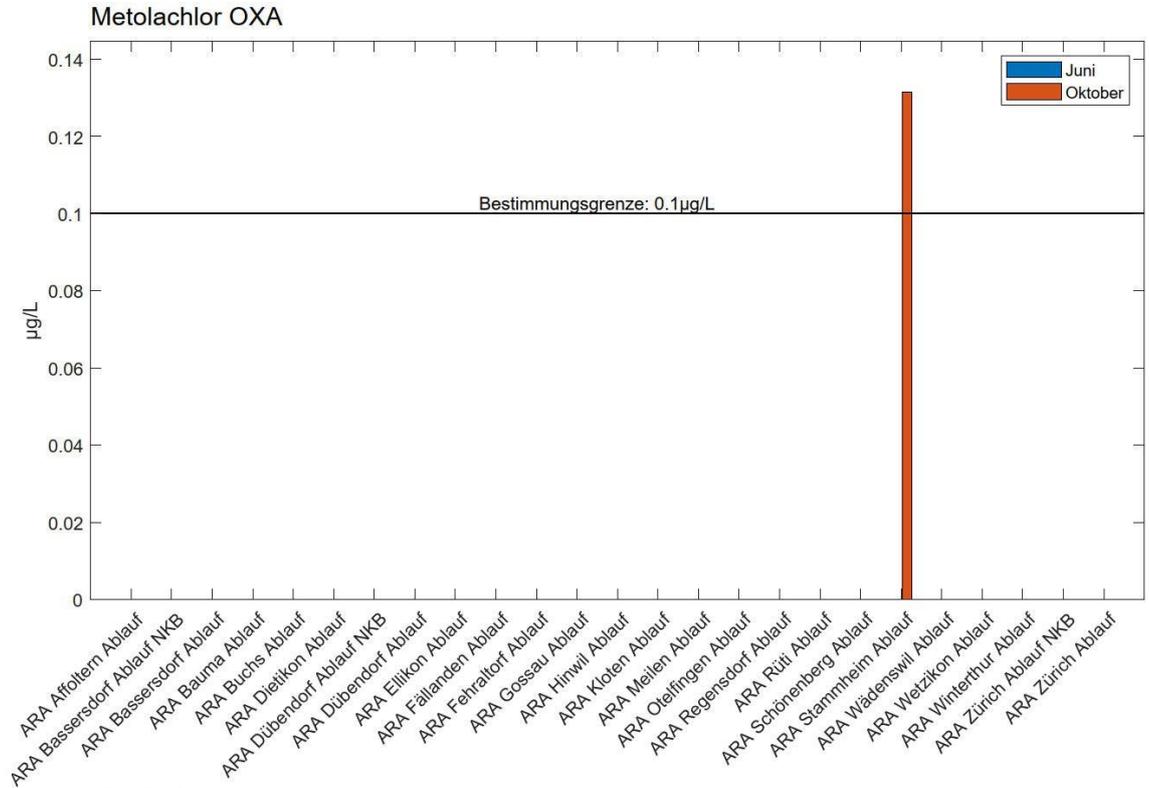


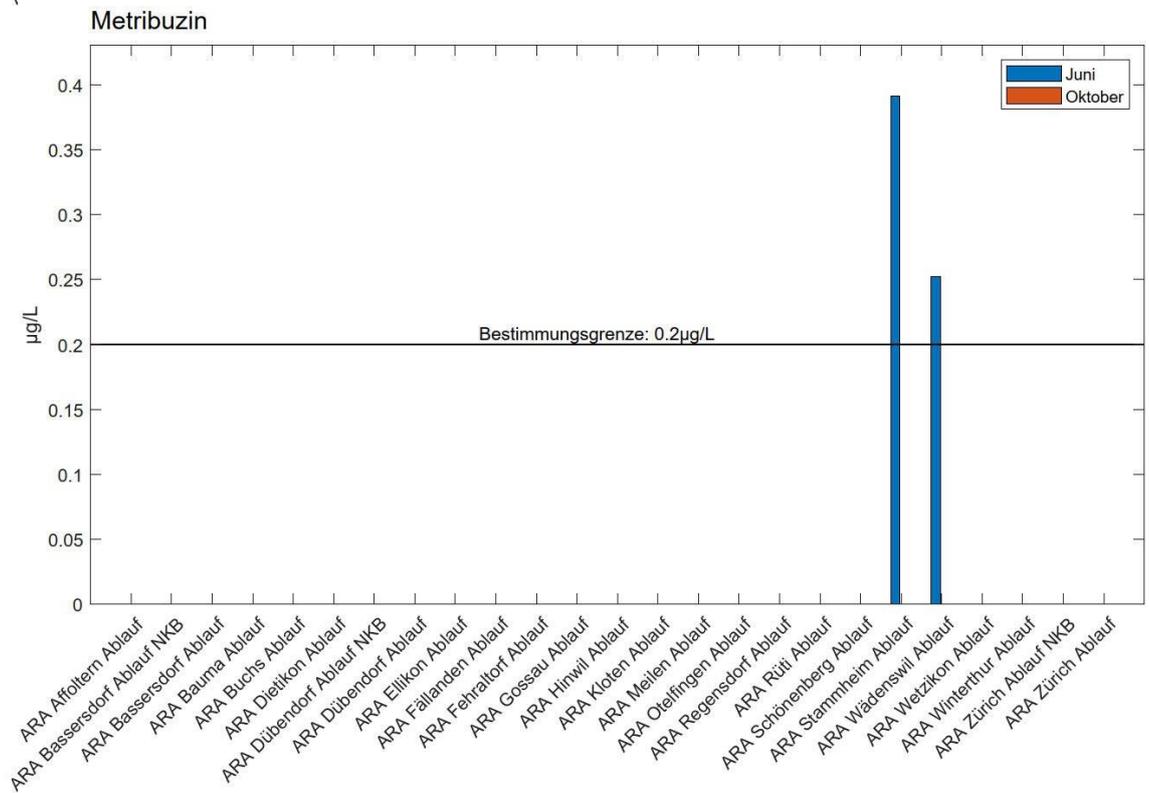
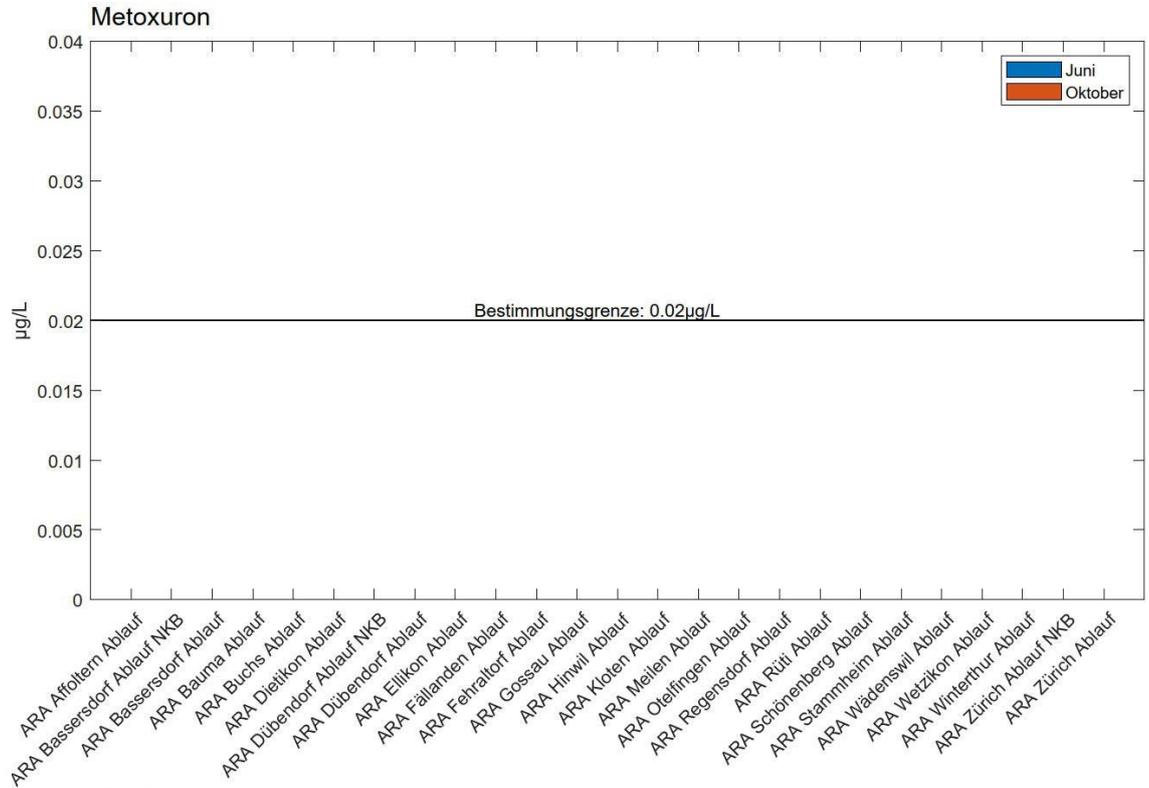


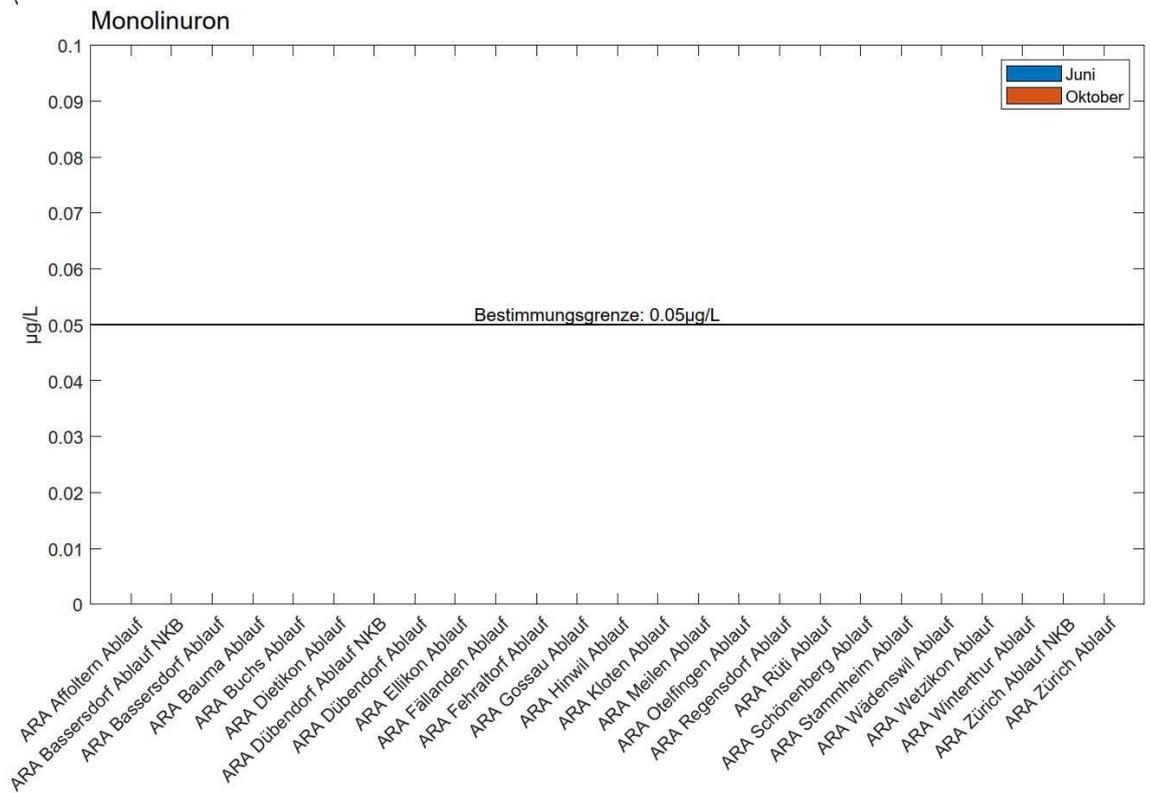
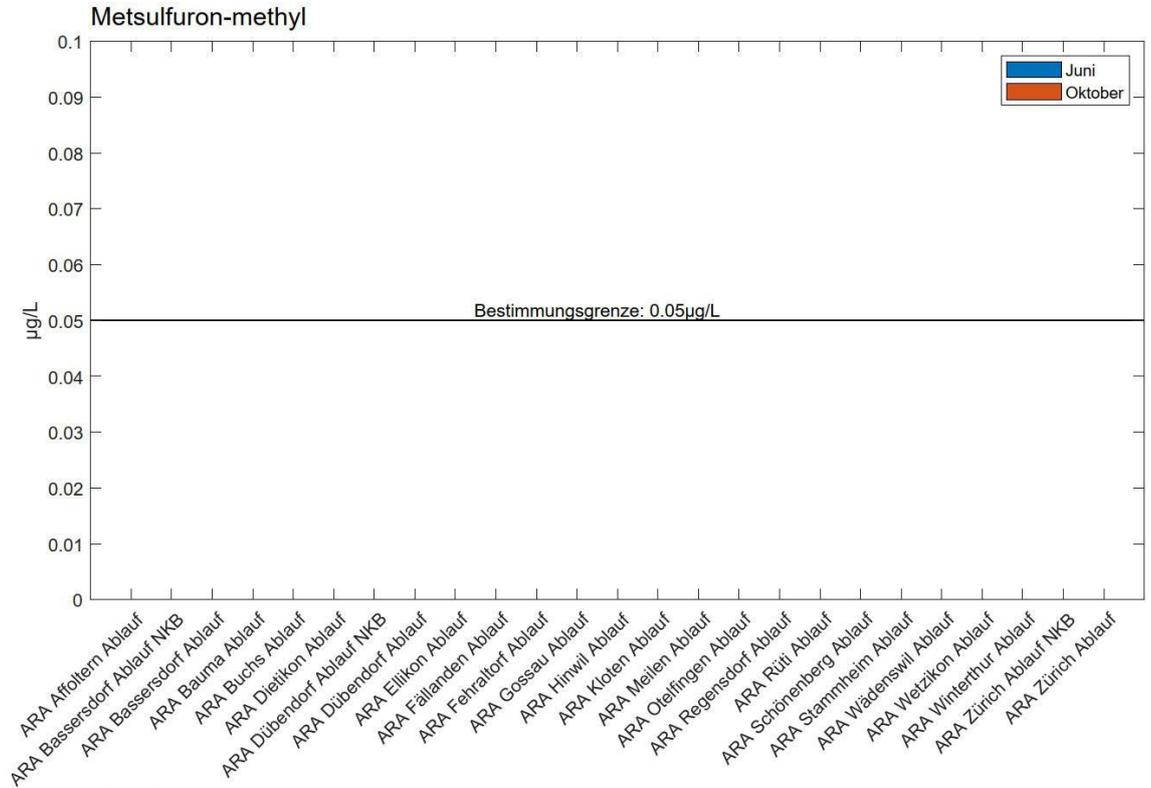


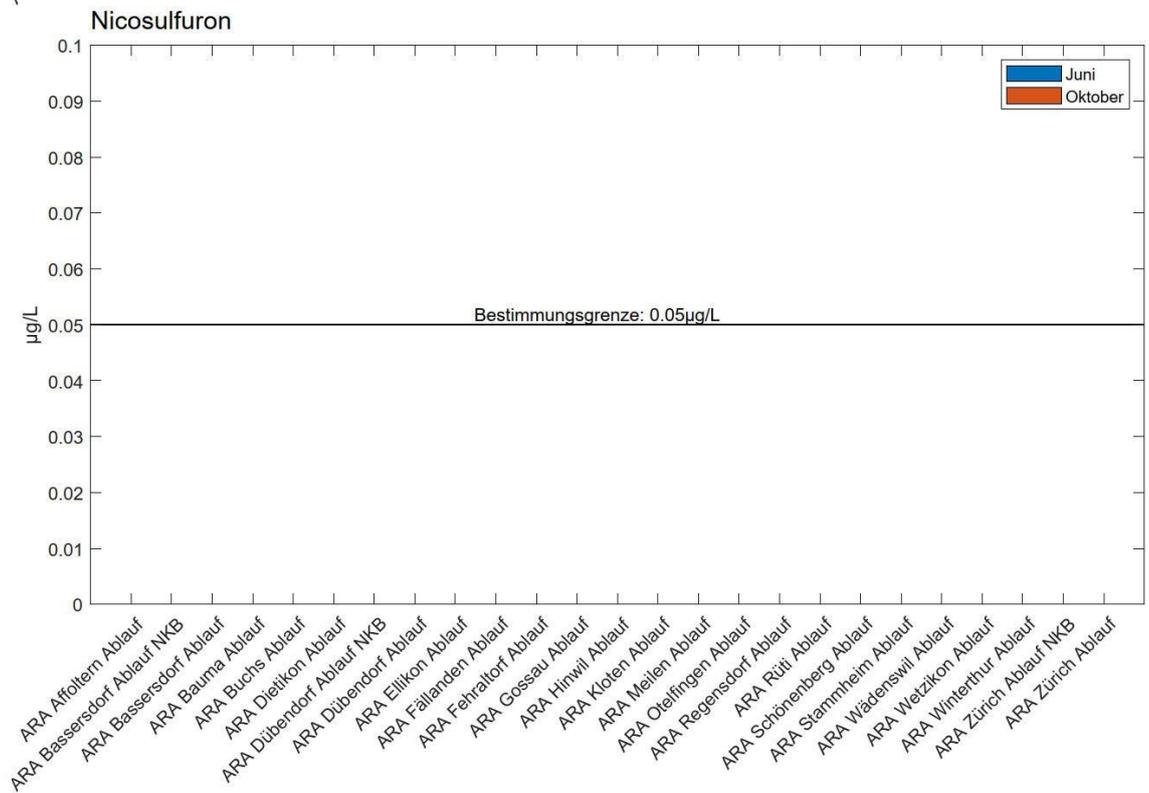
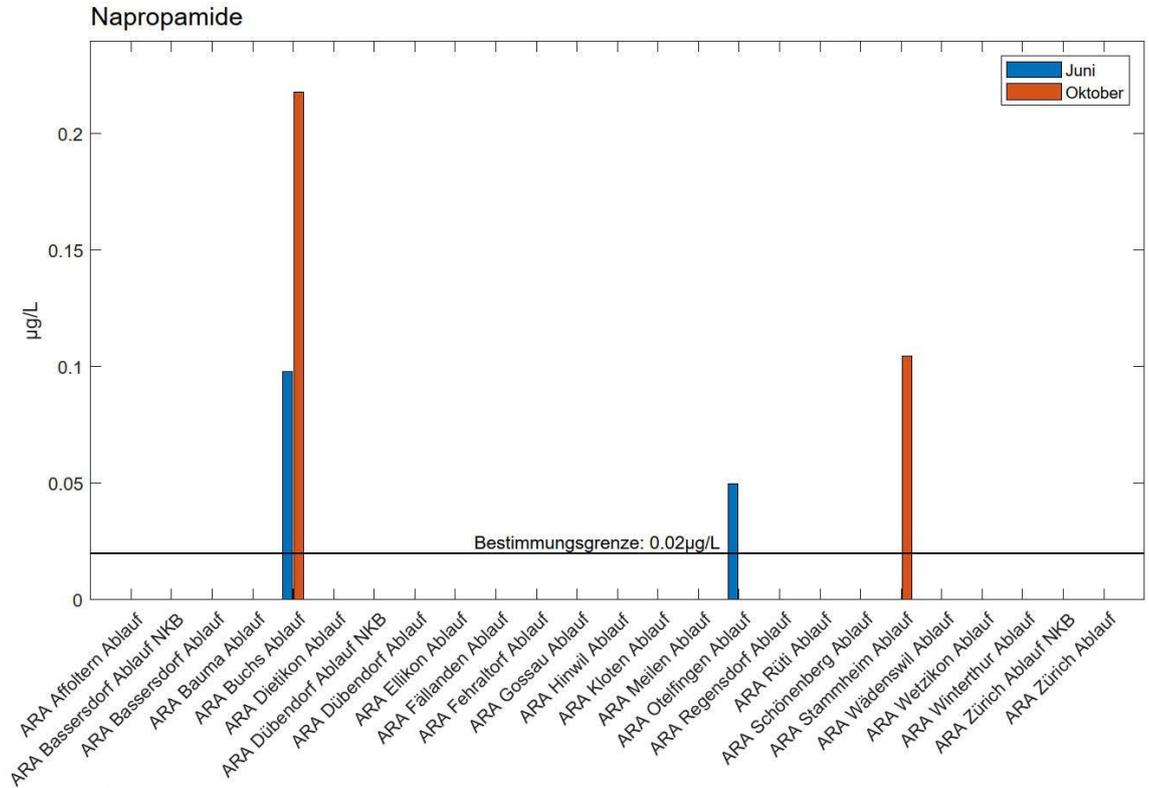


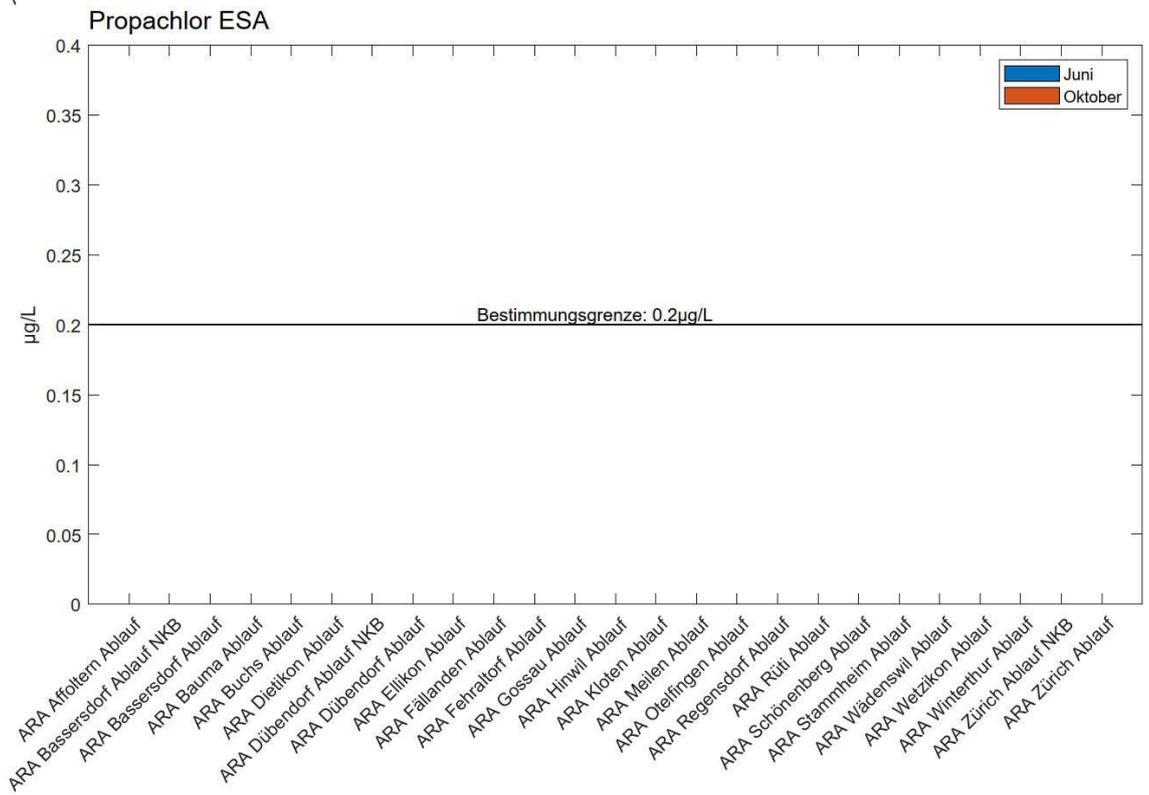
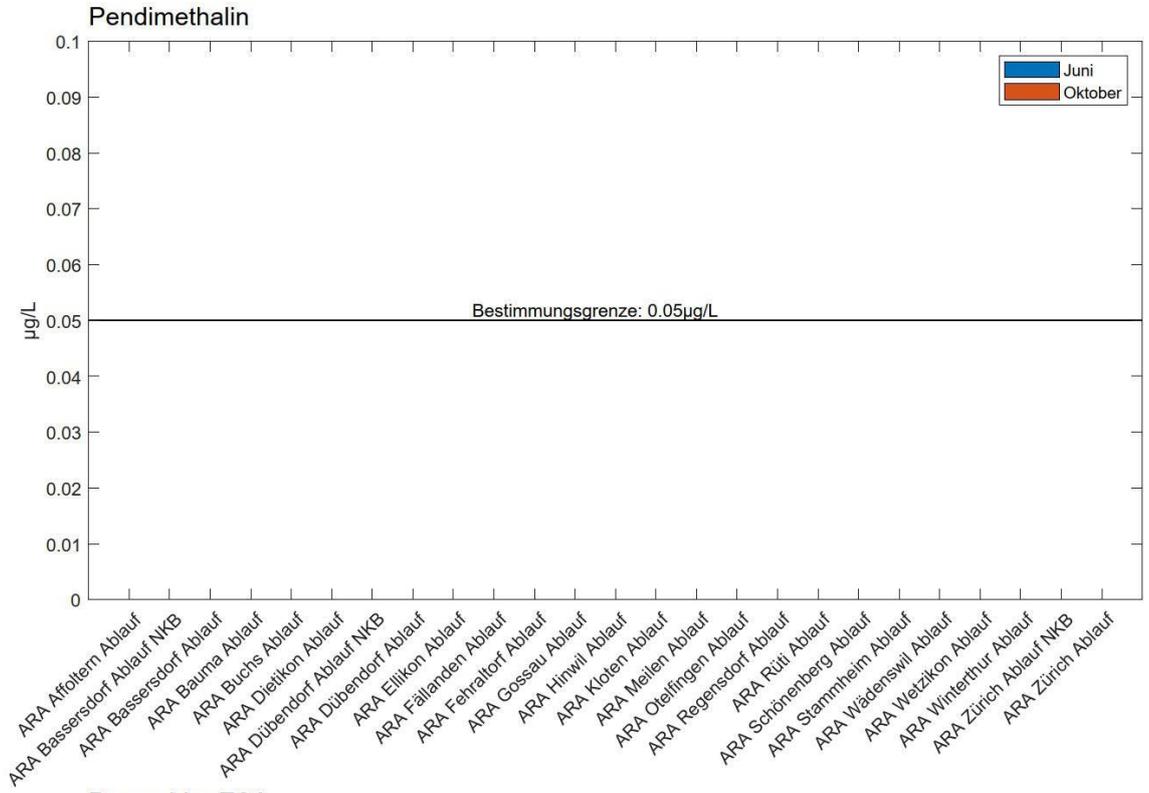


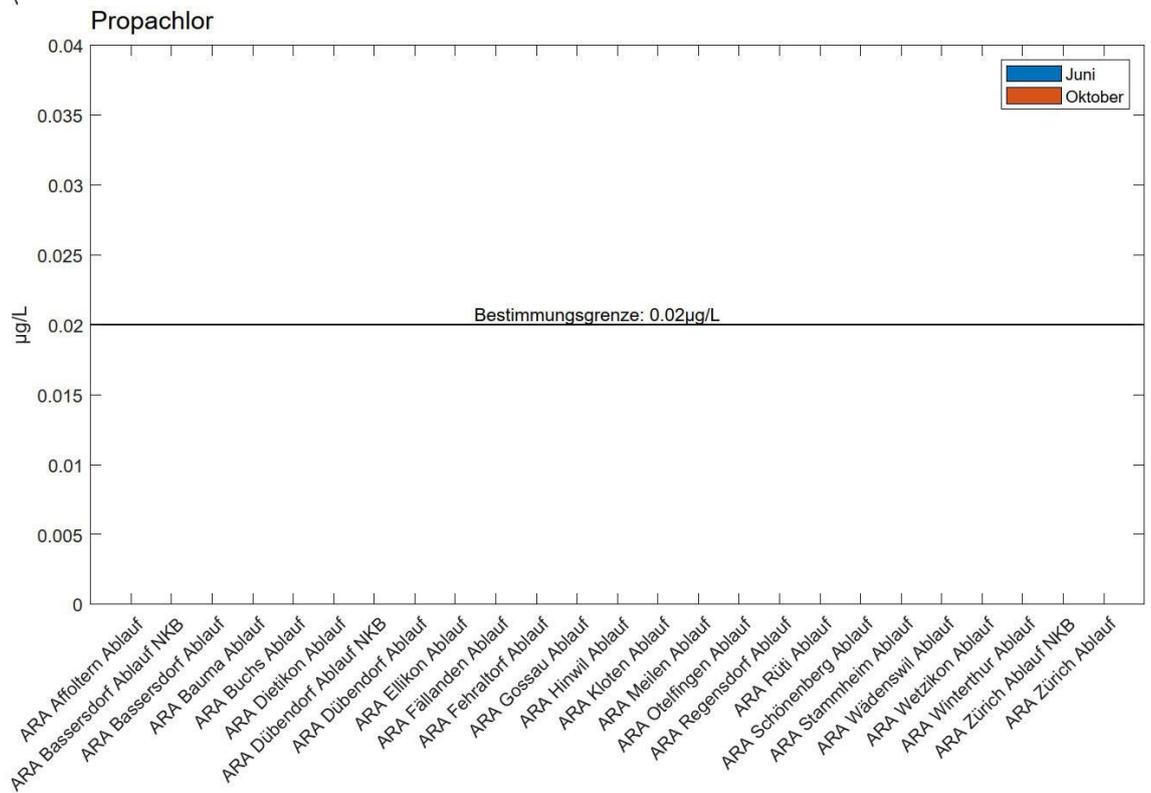
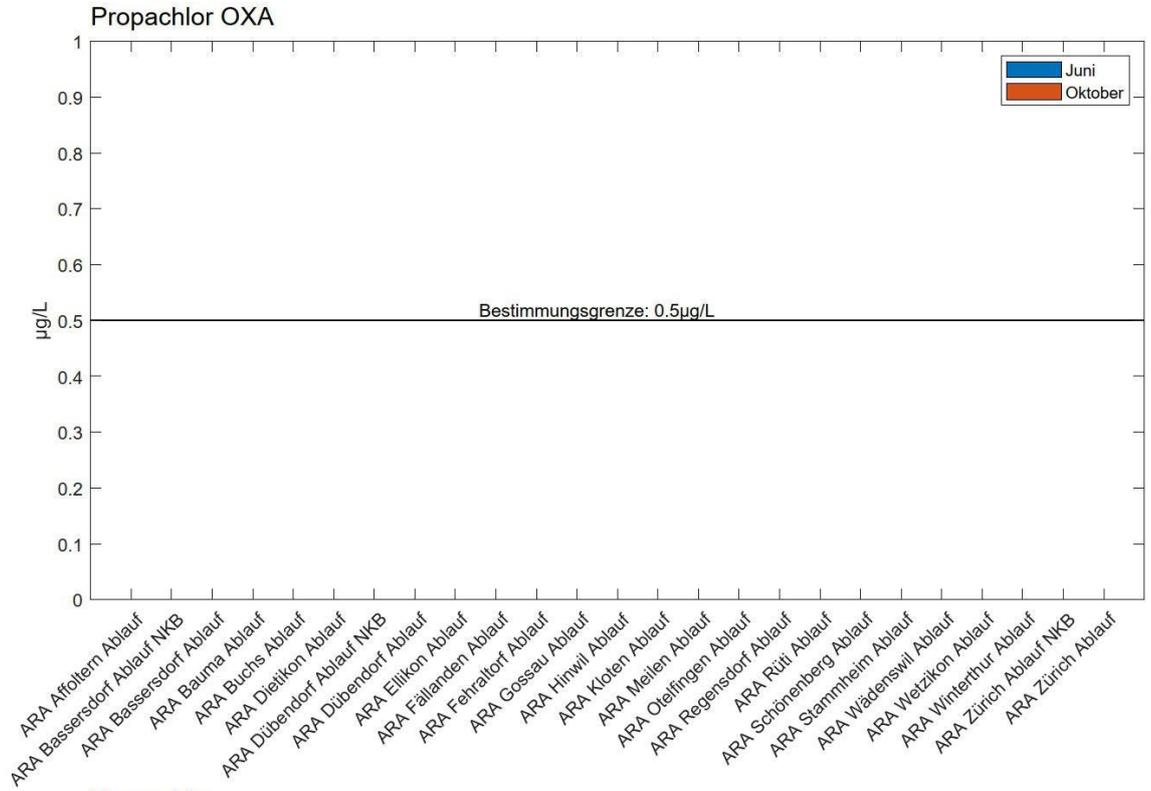


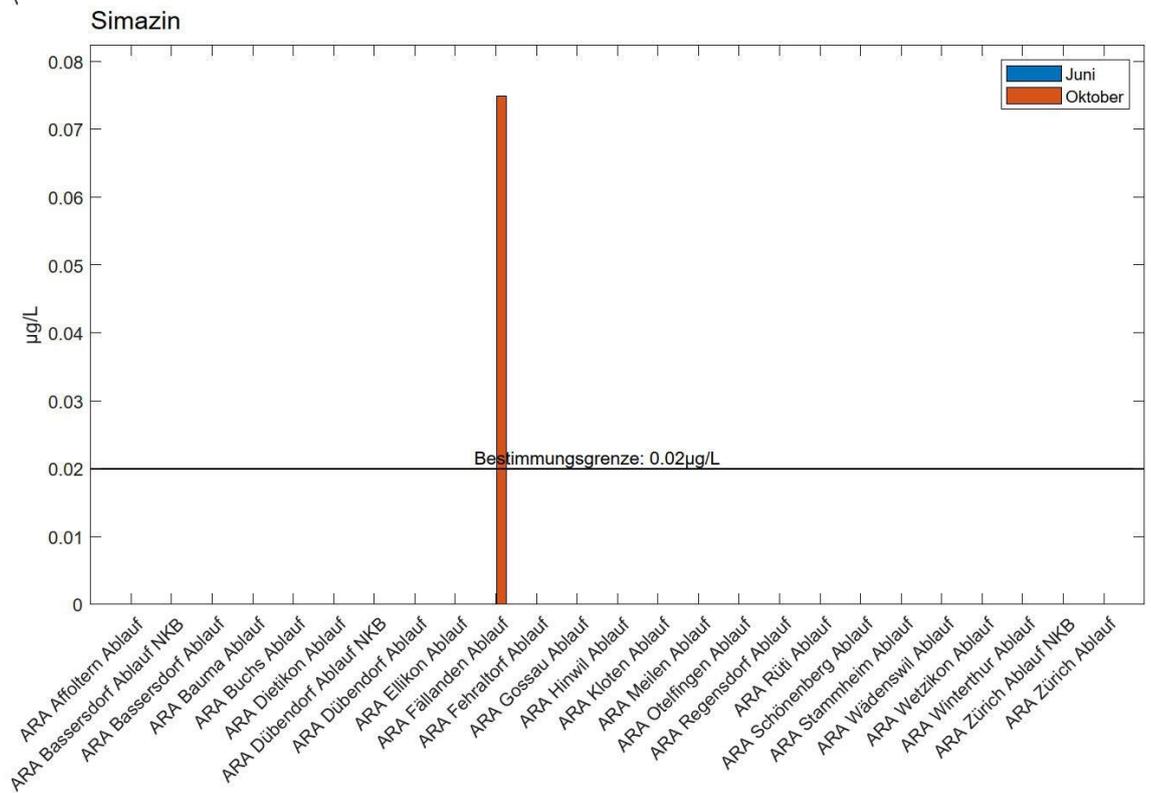
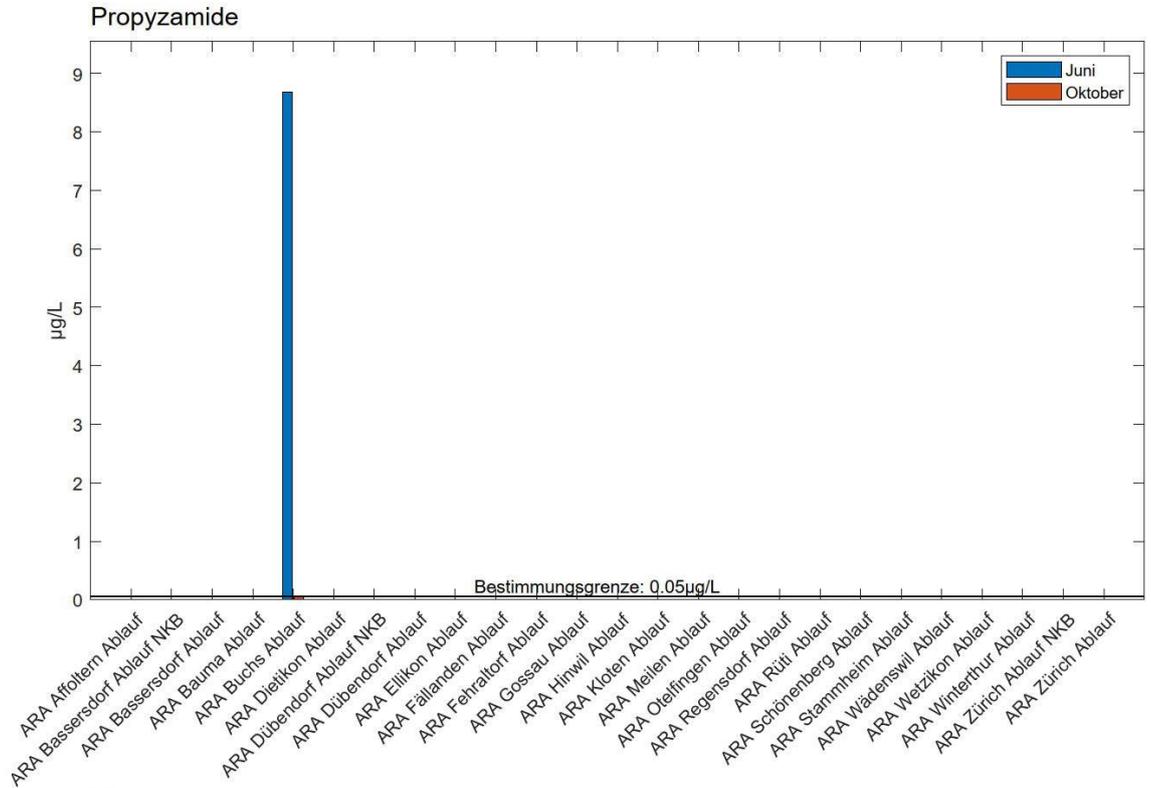


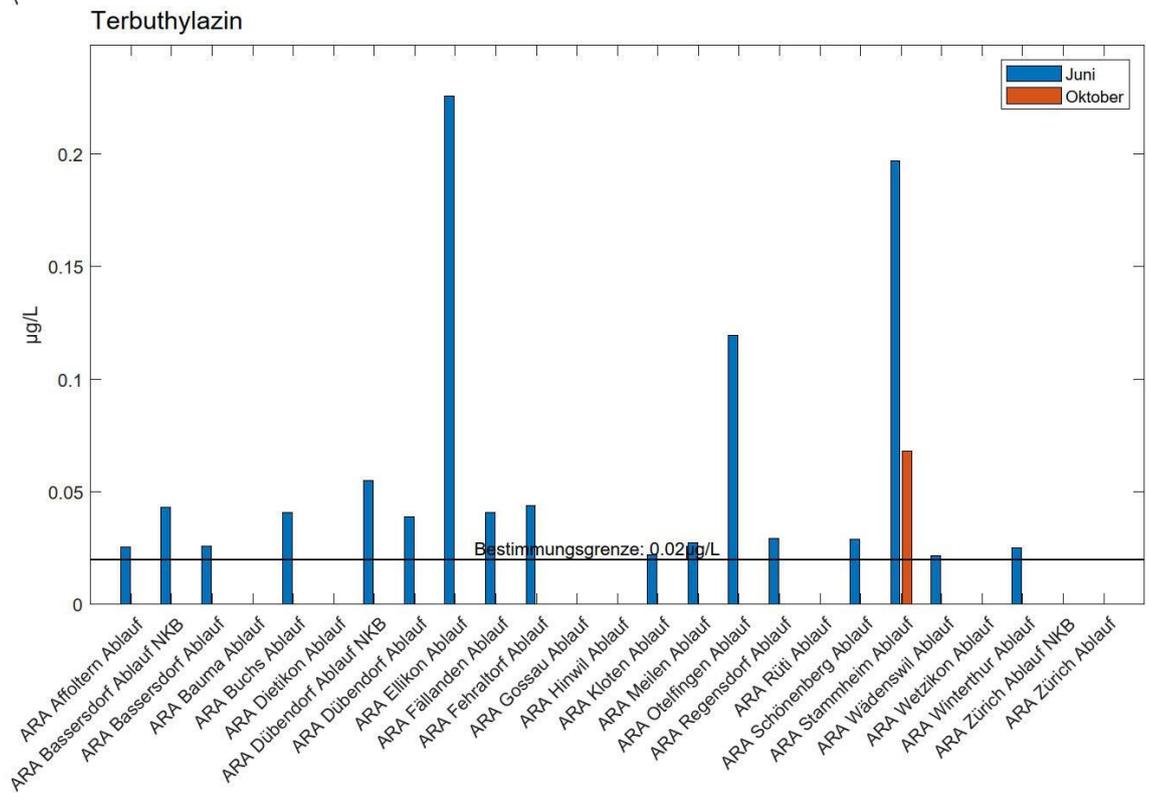
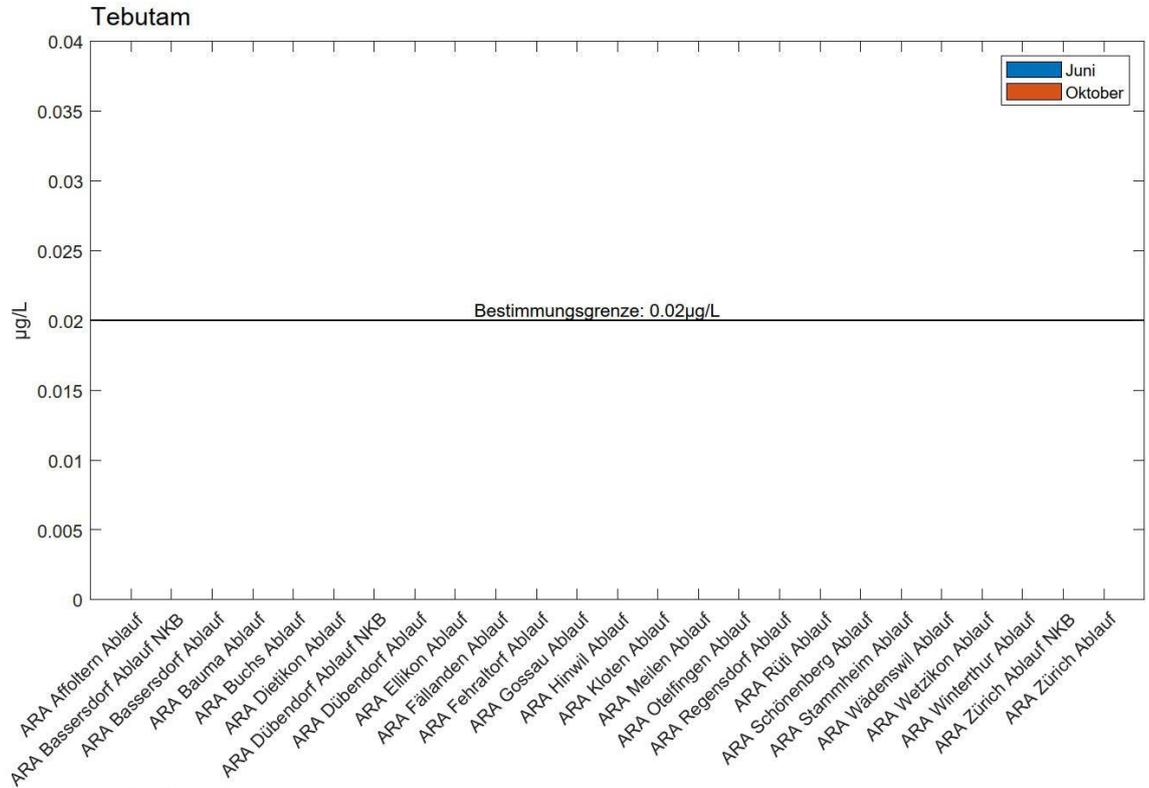


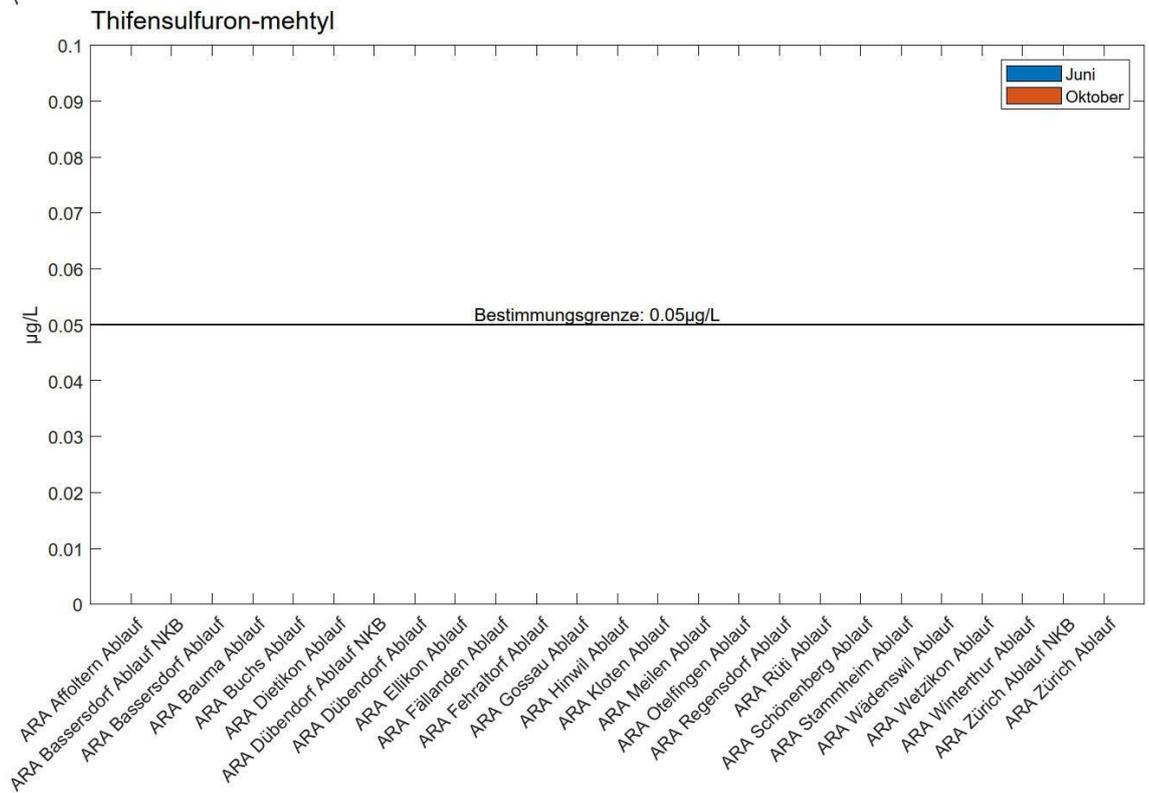
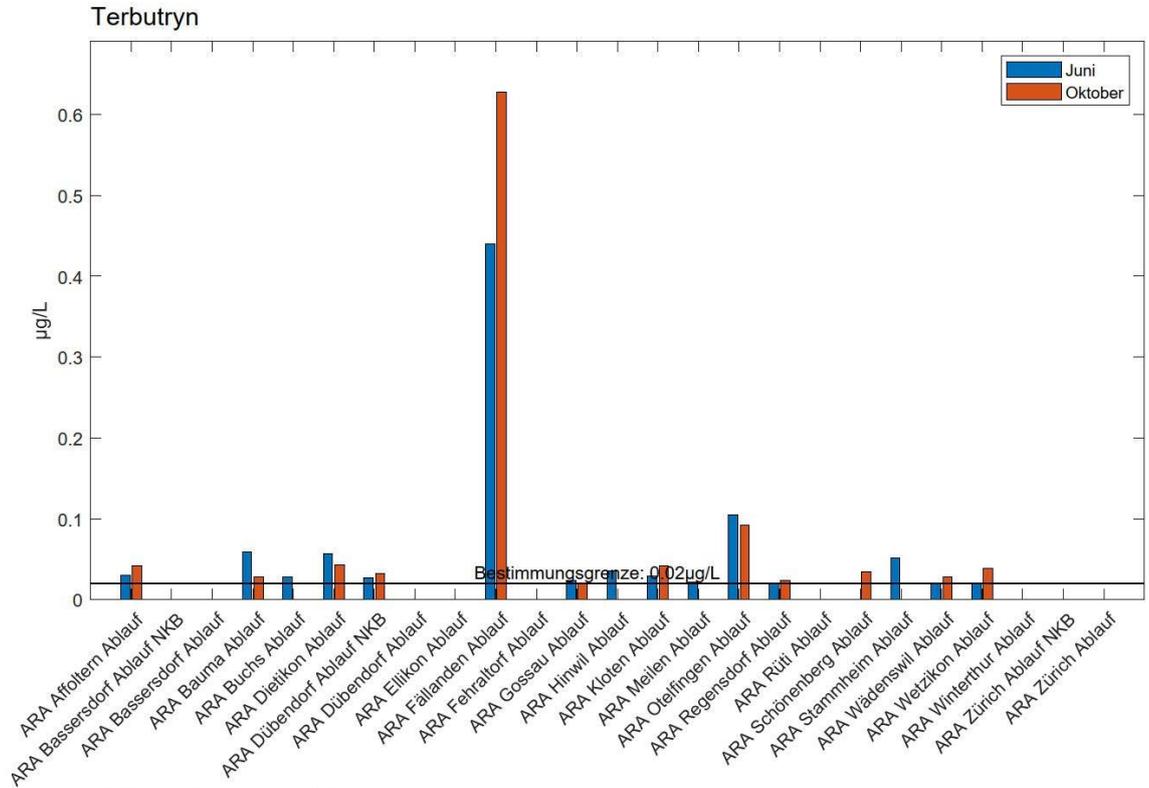


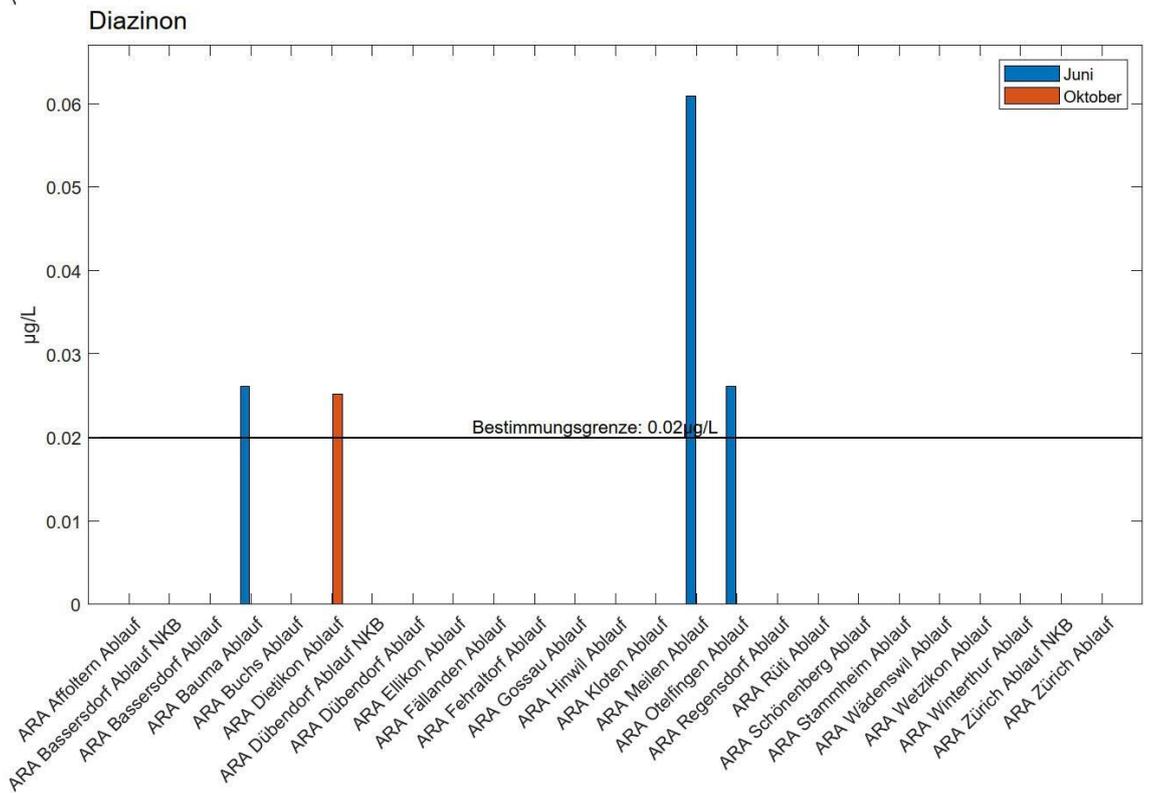
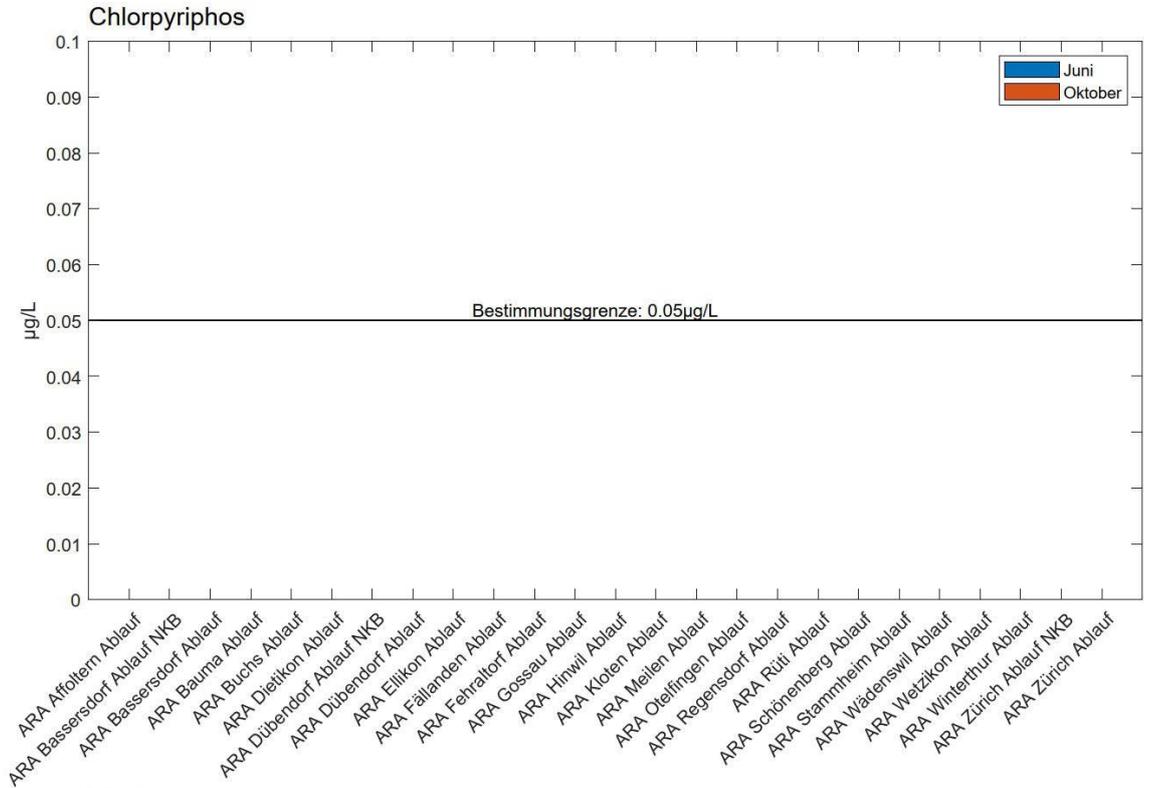


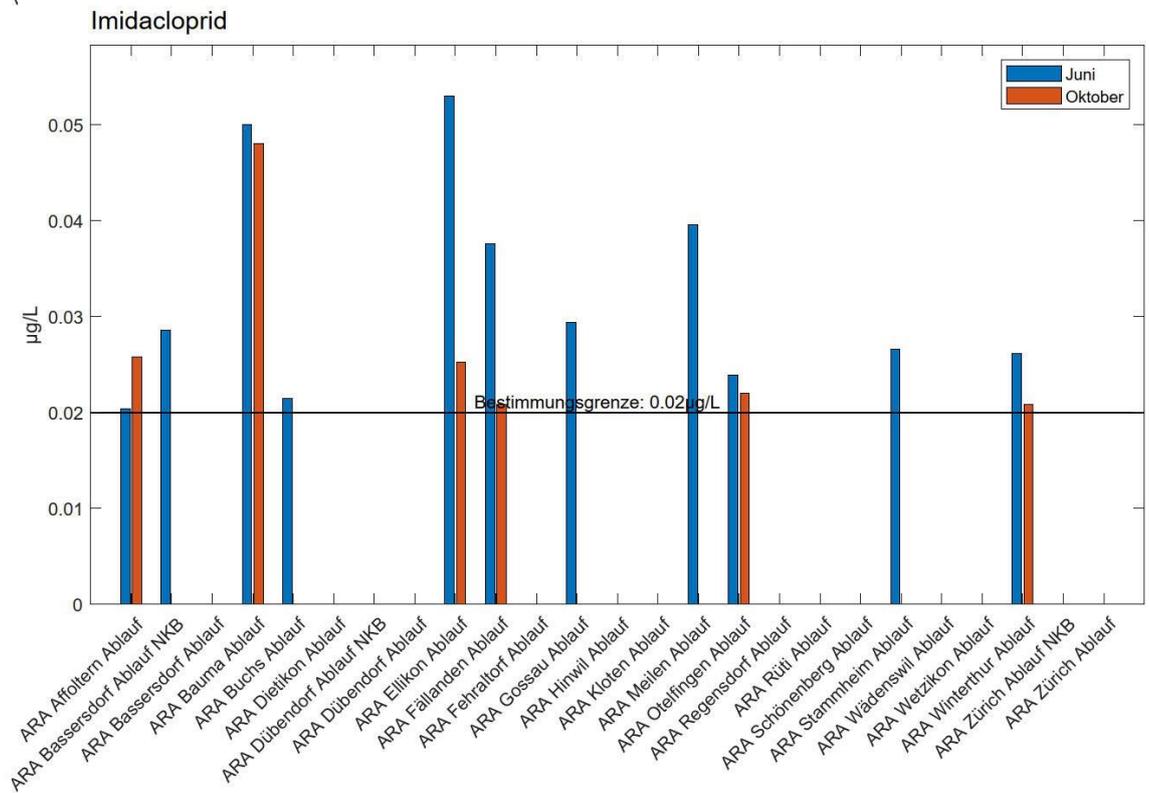
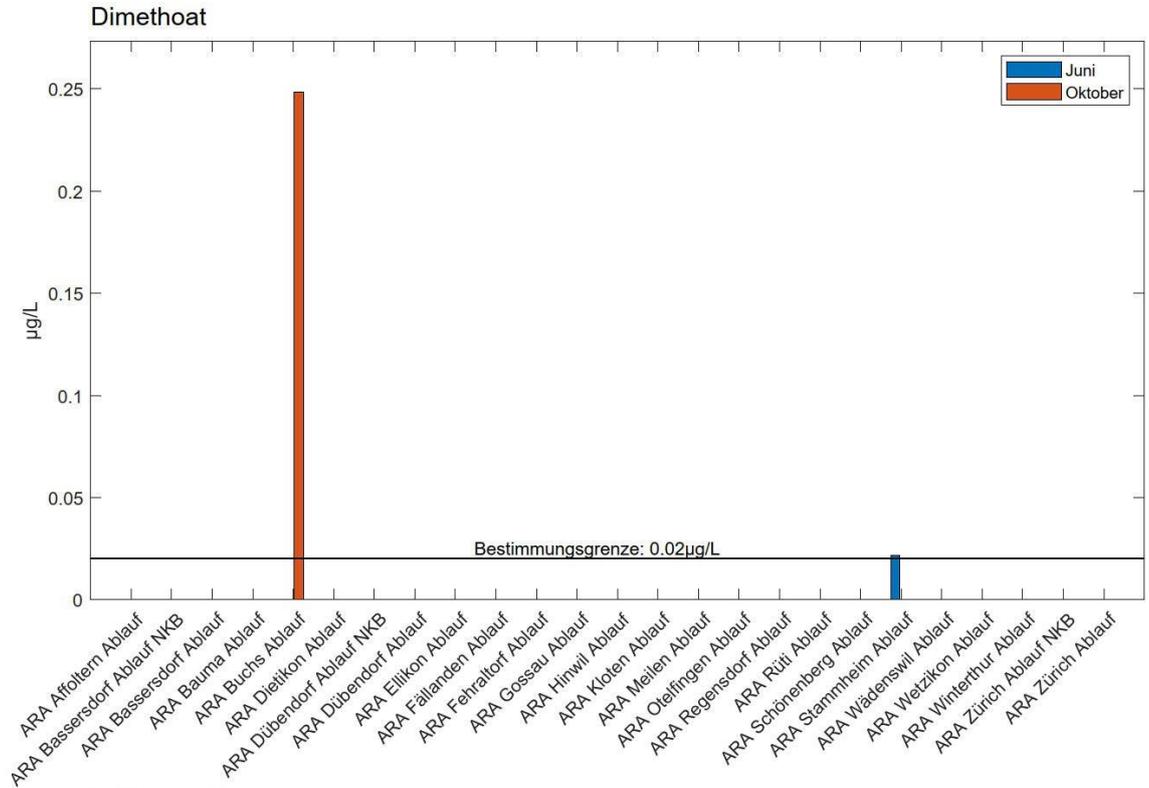


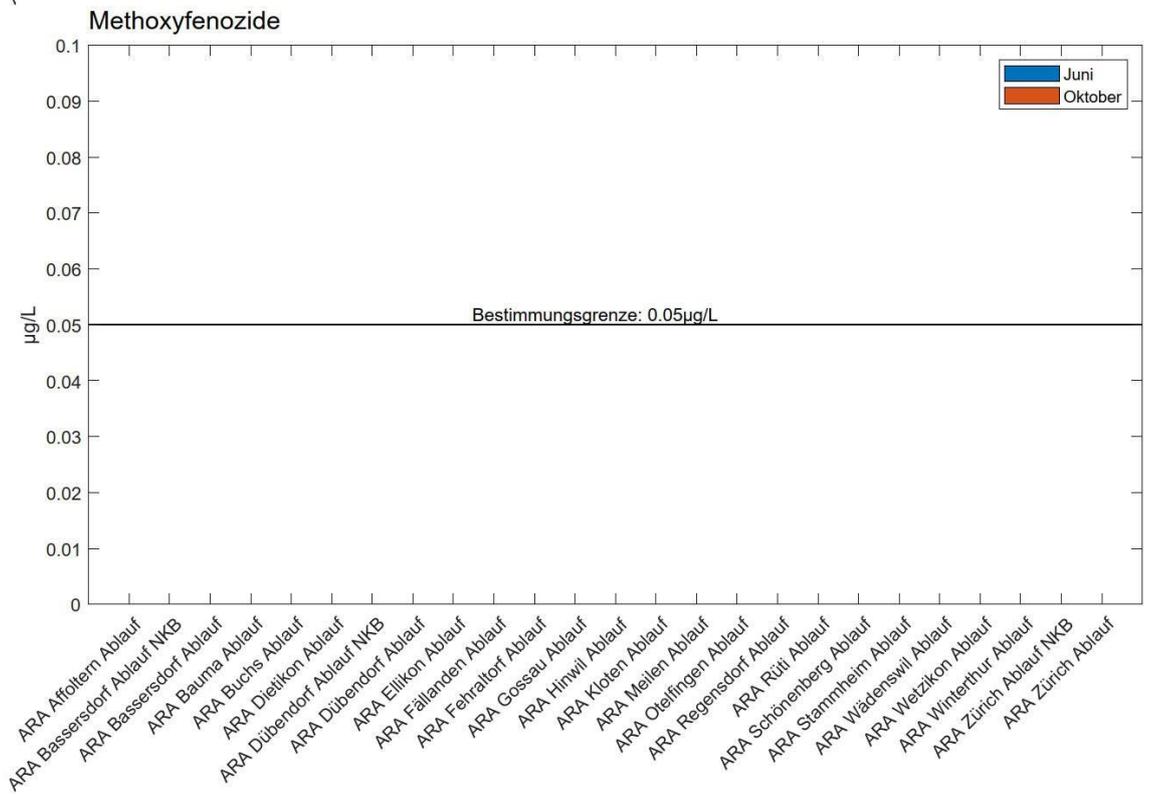
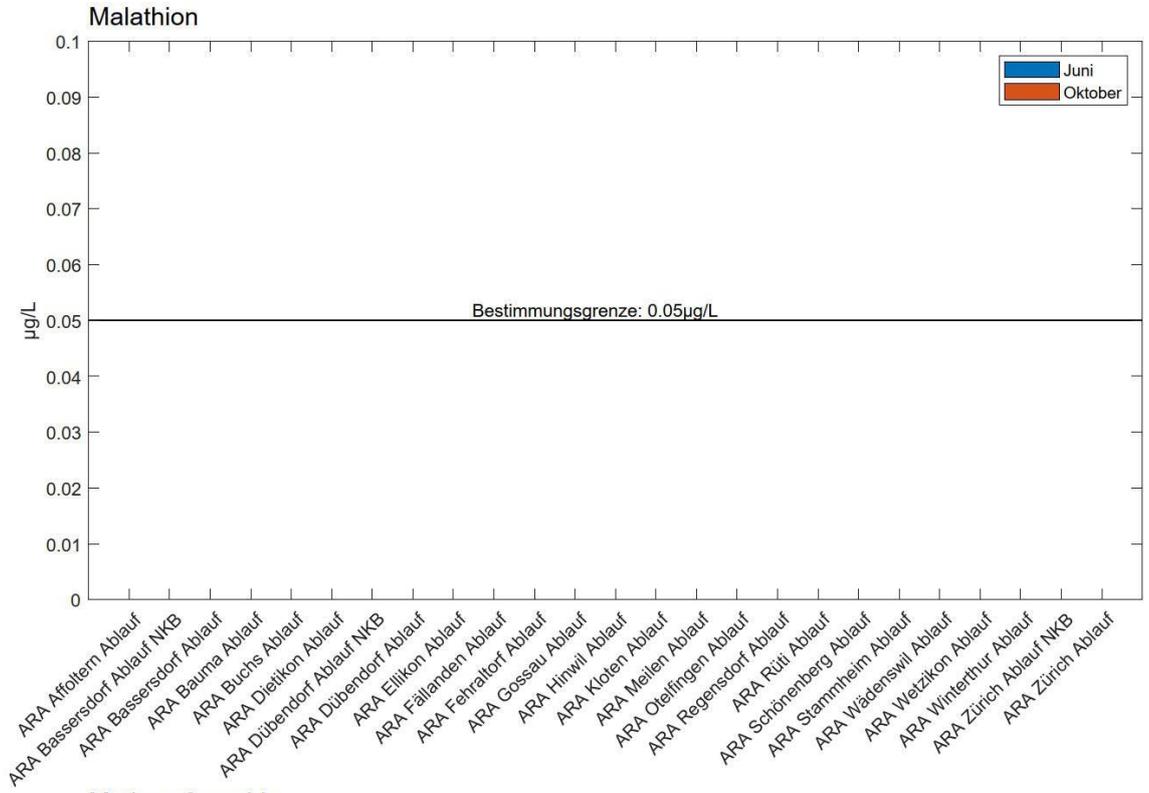


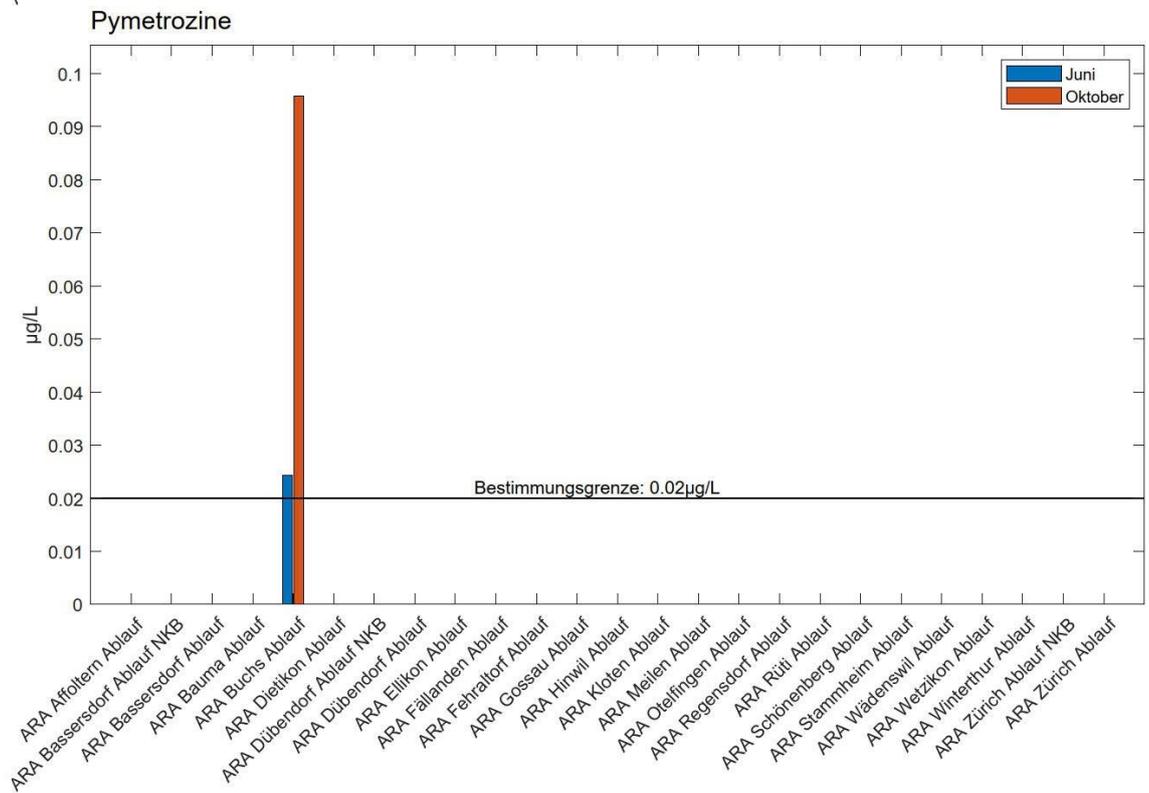
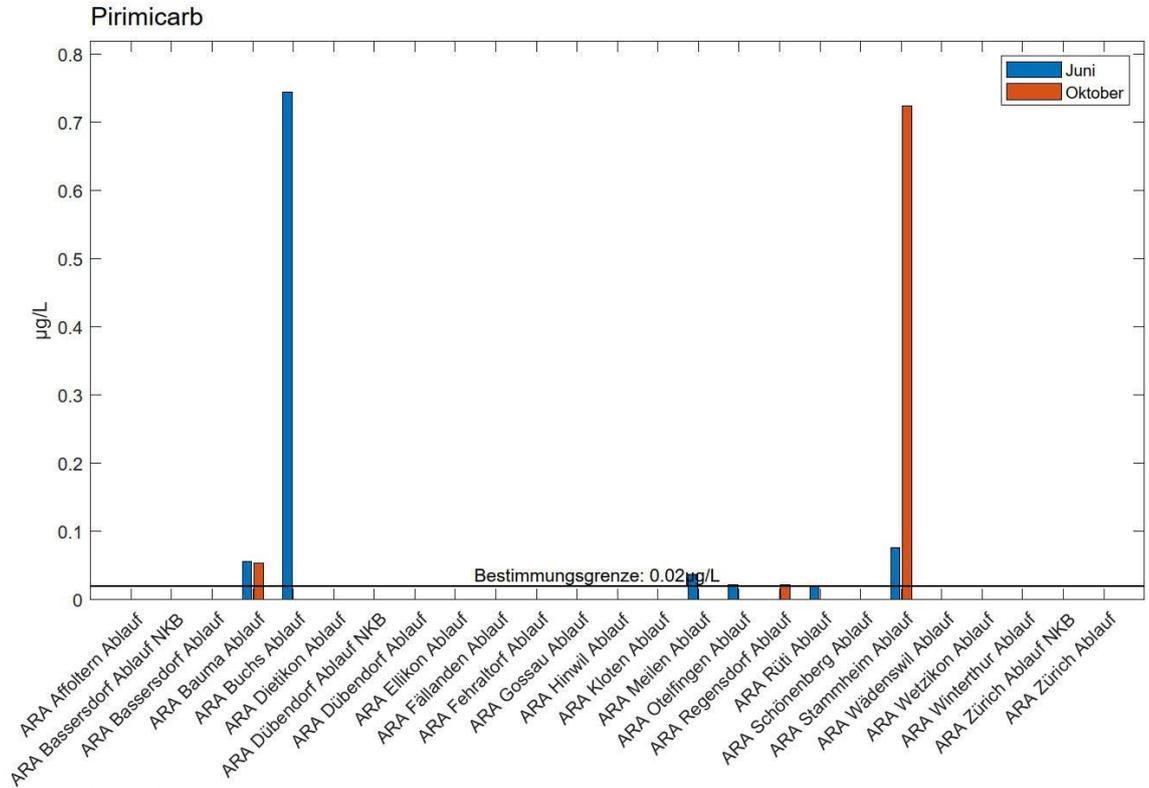


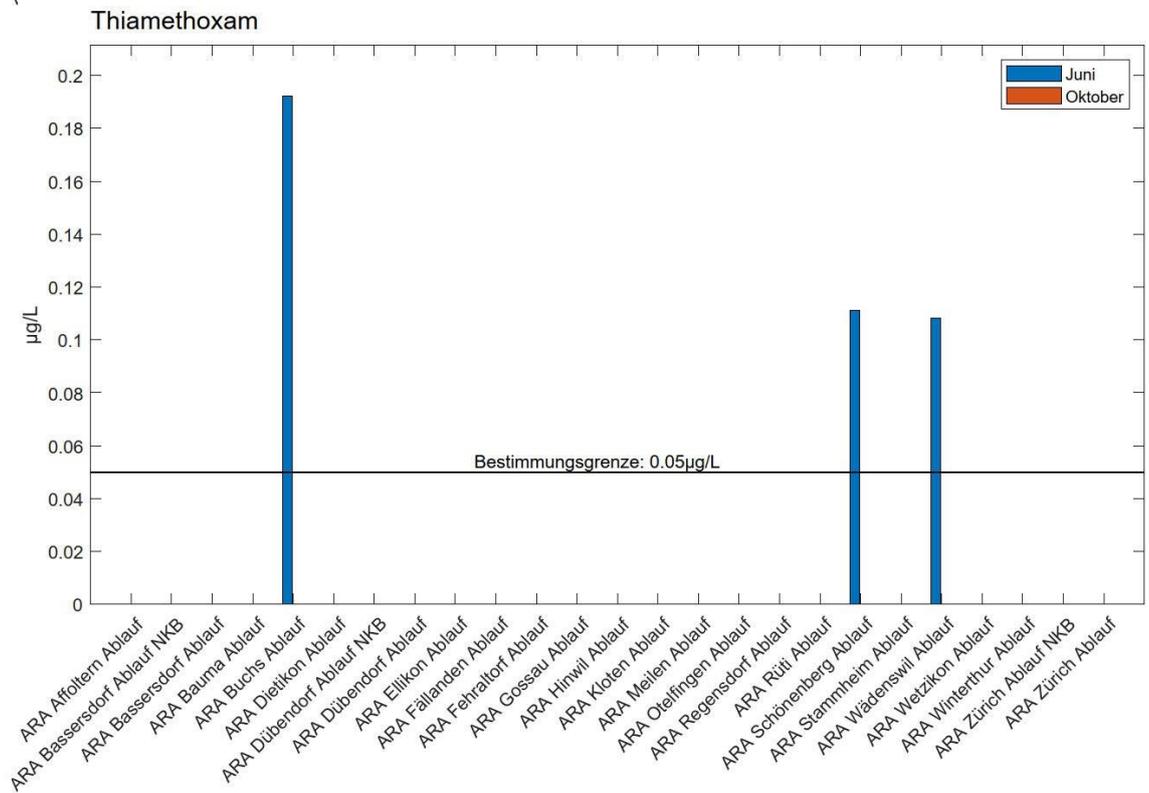
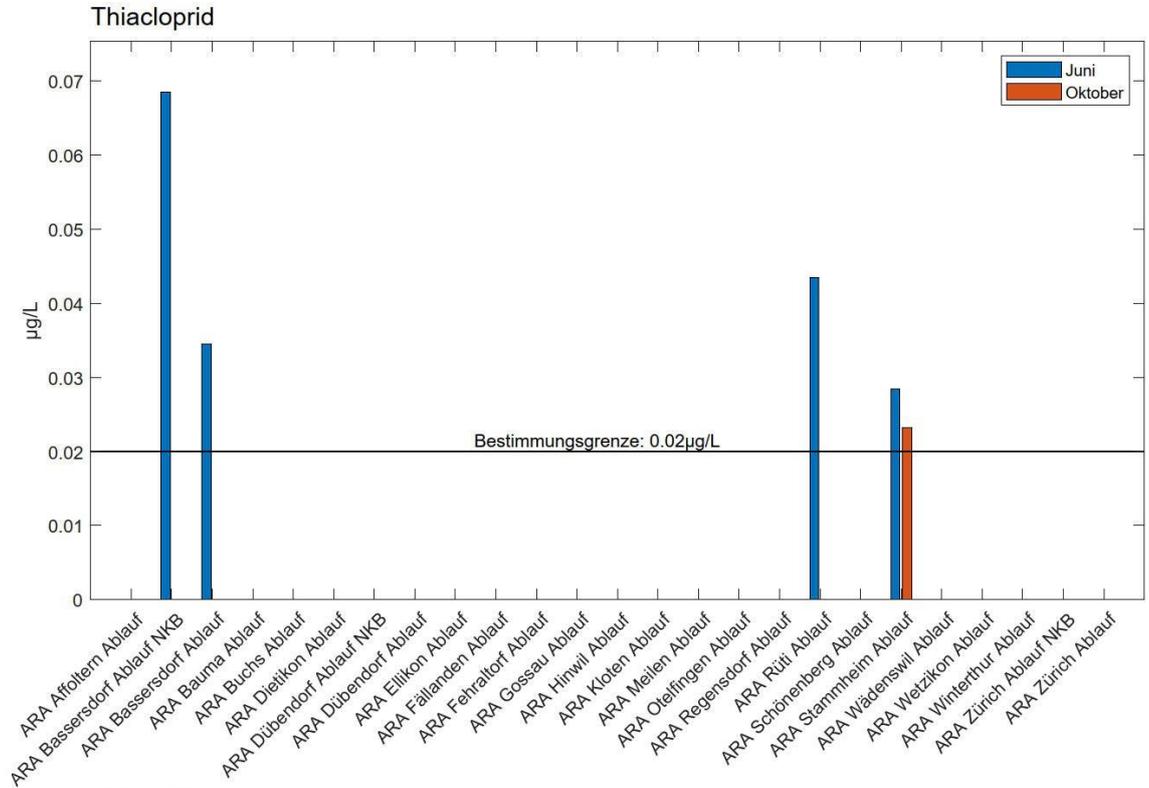




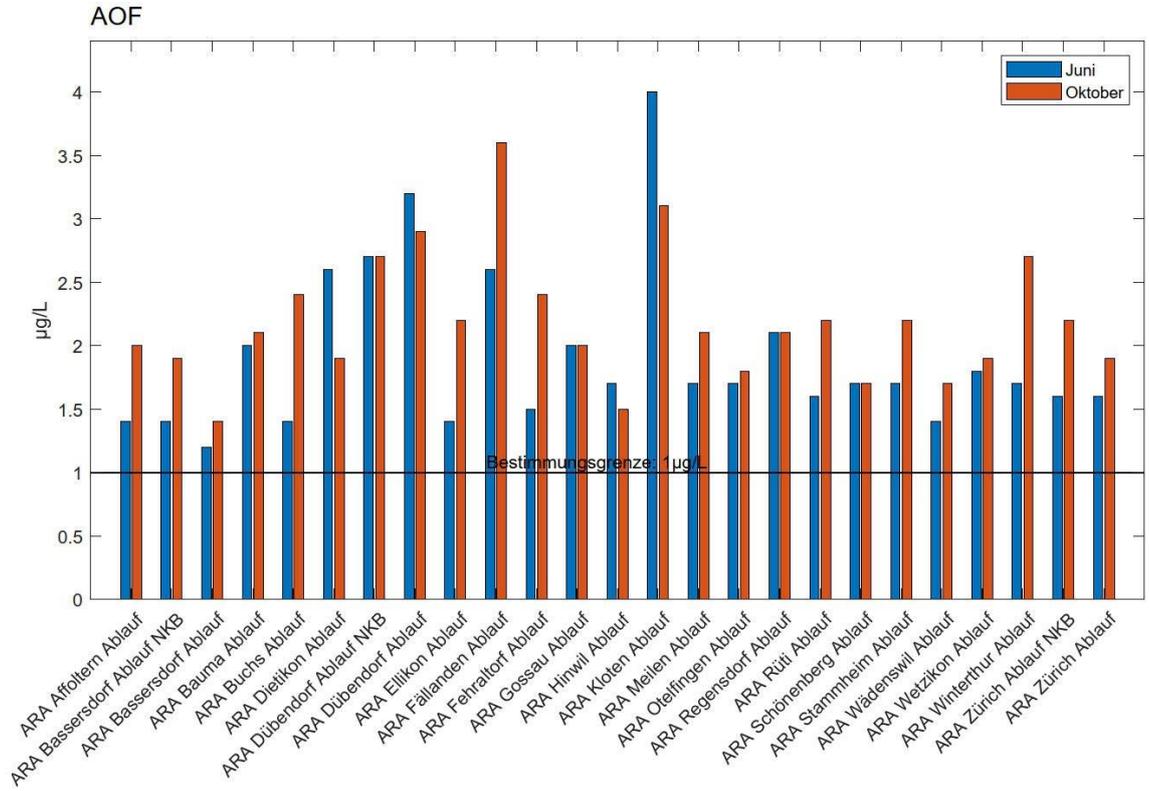




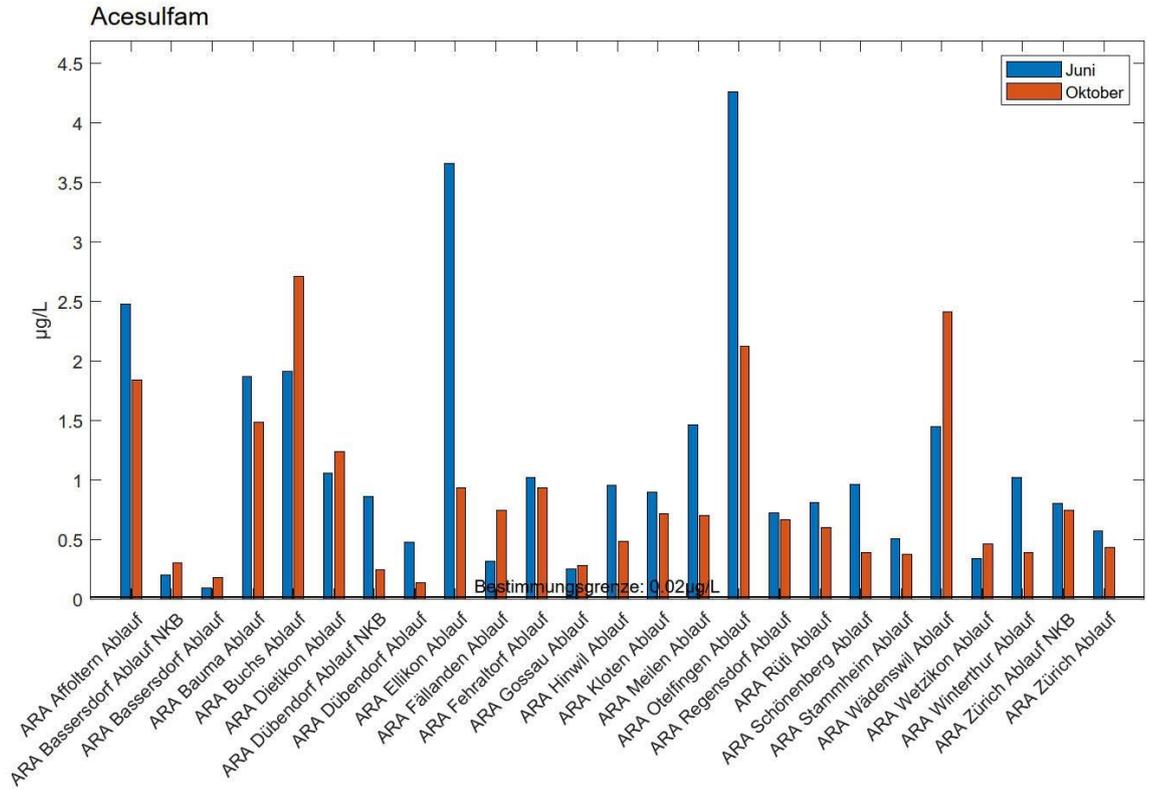


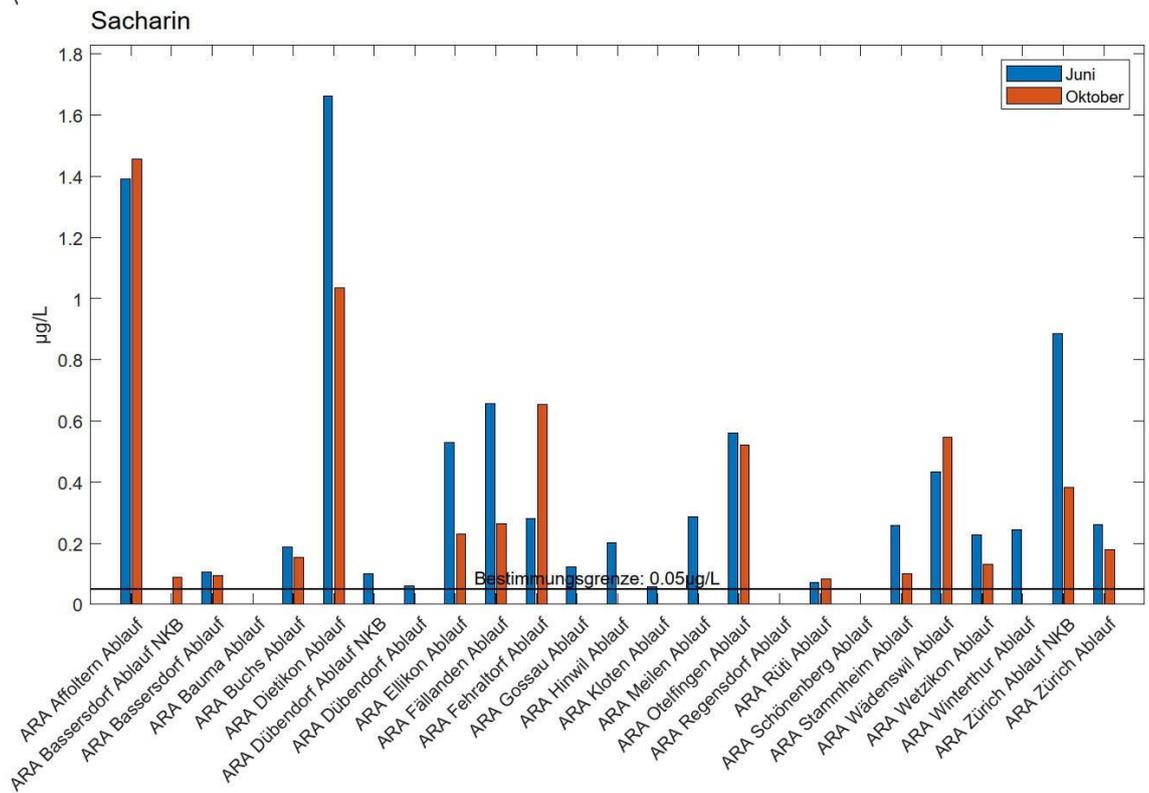
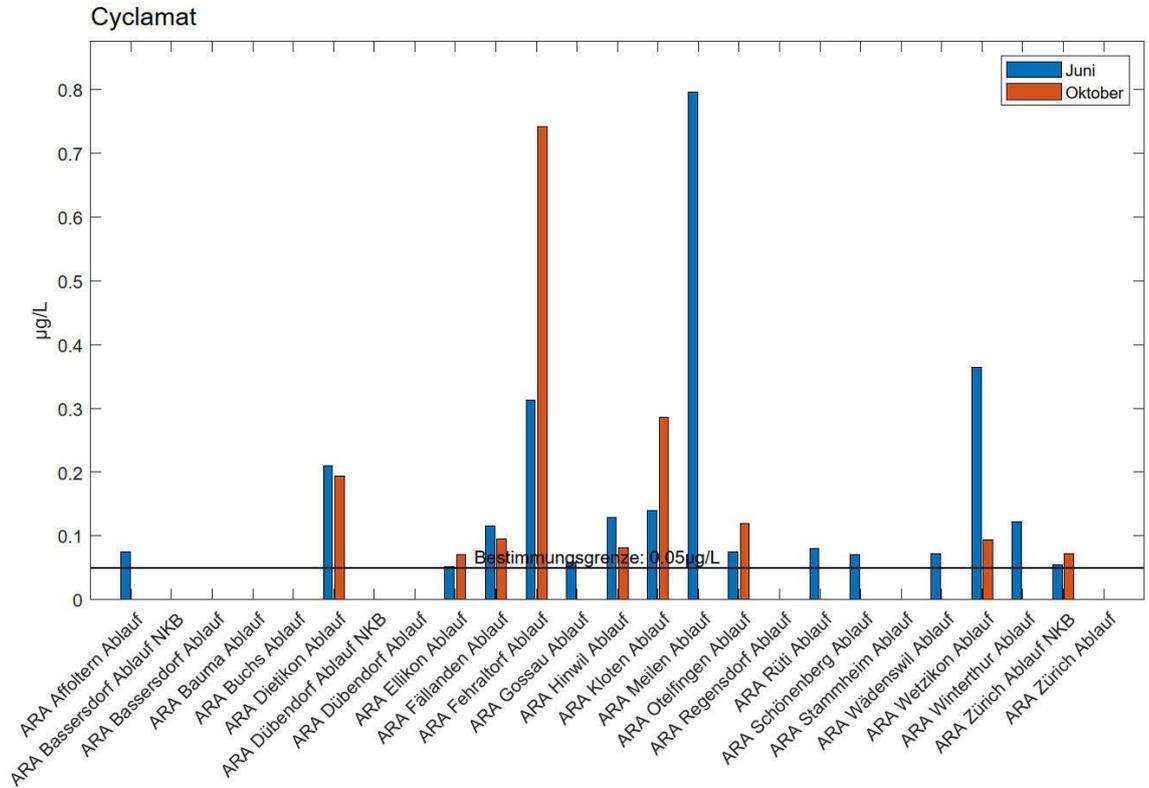


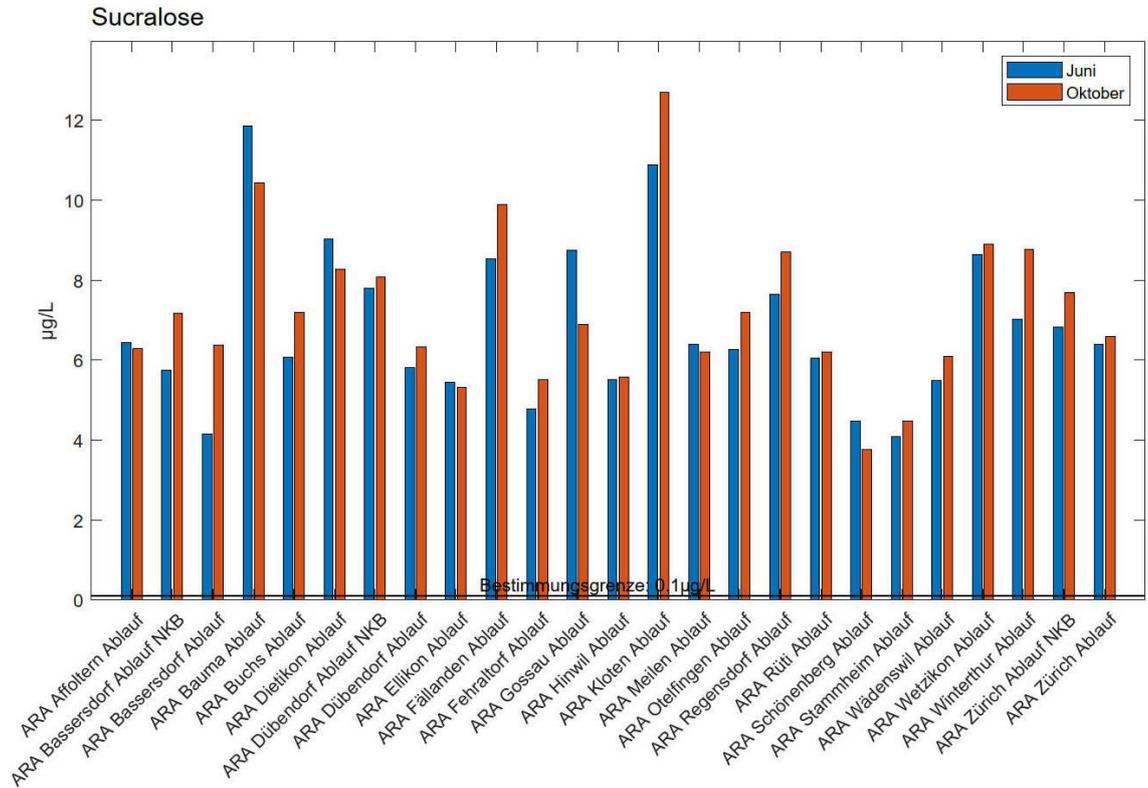
4.10 Organische Summenparameter



4.11 Süsstoffe

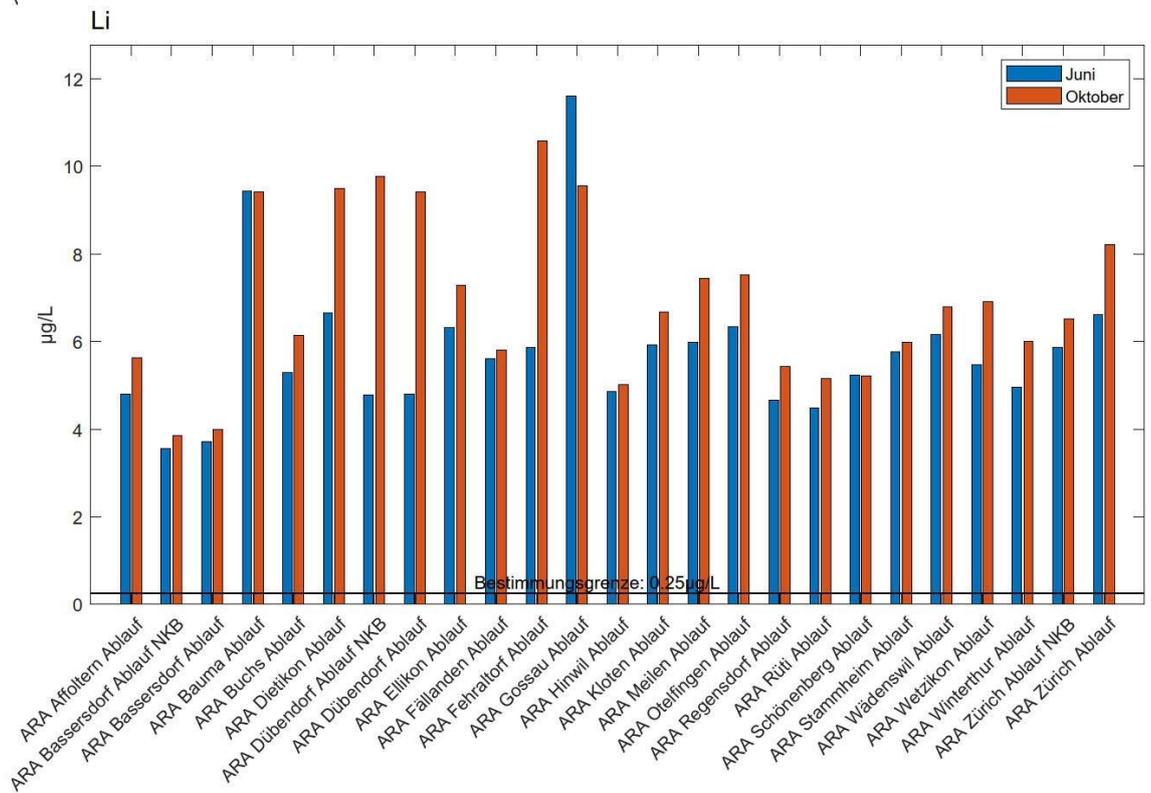
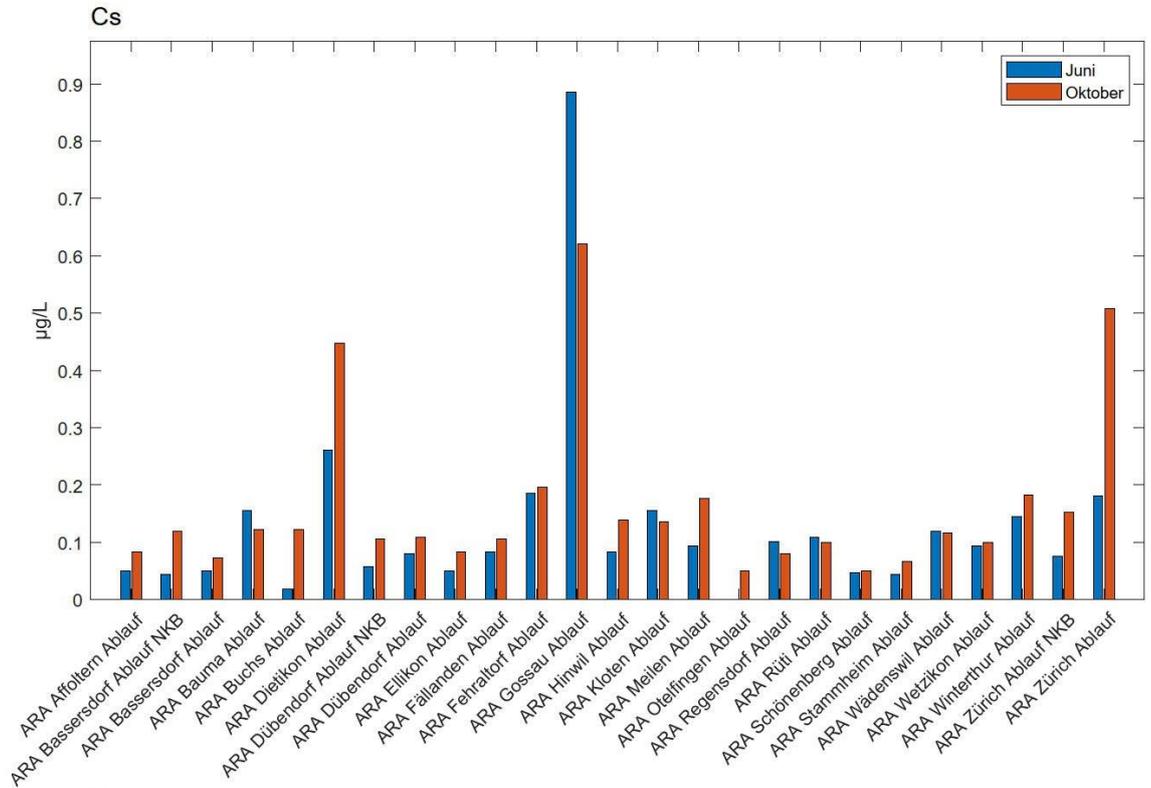


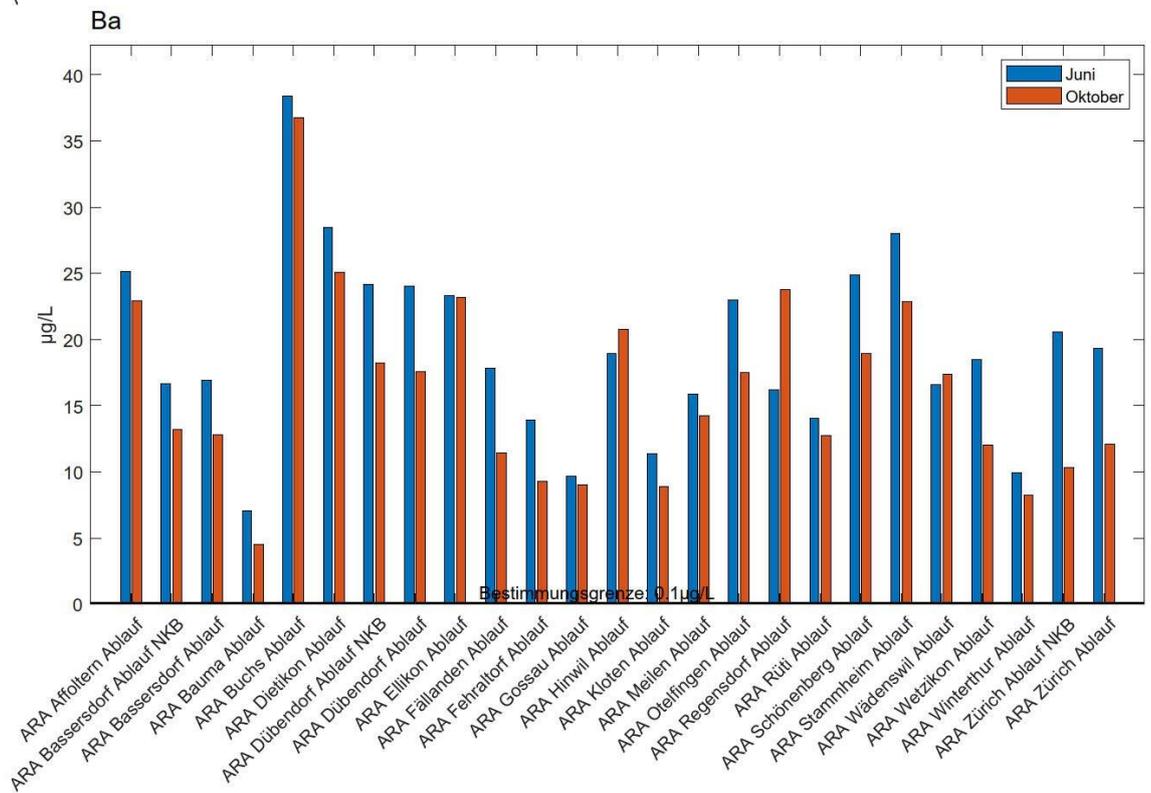
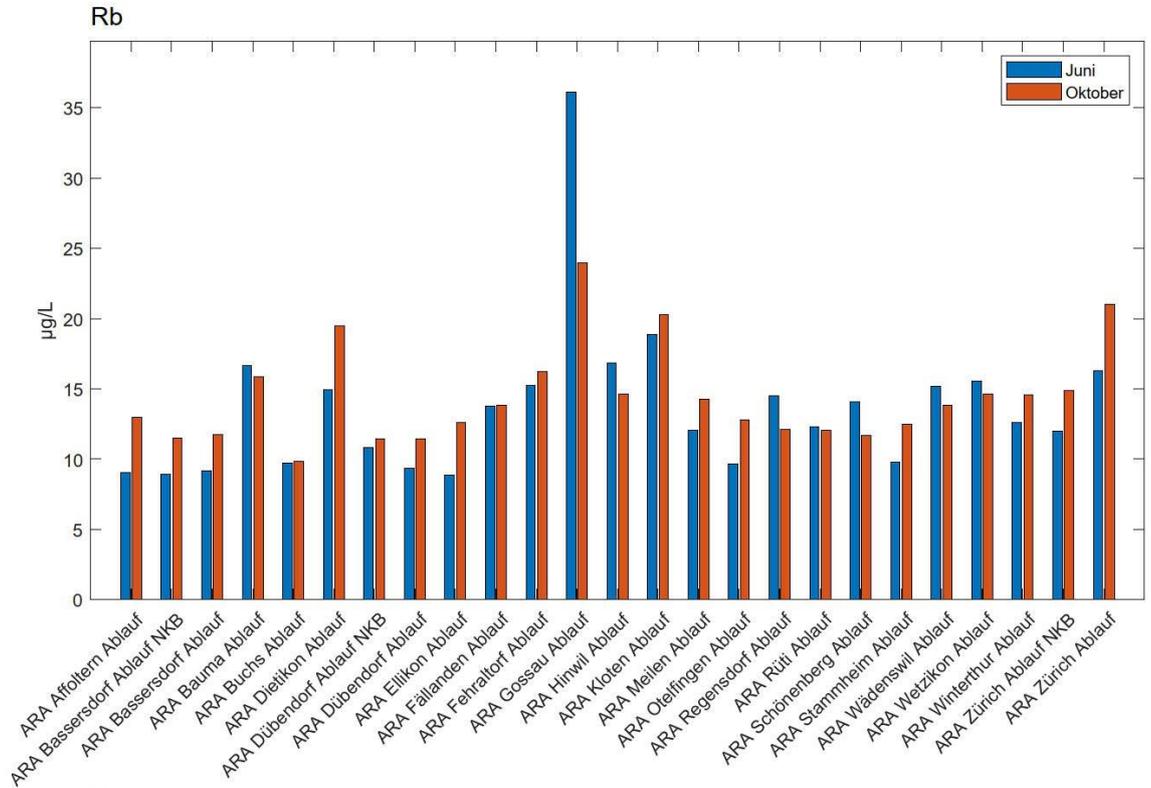


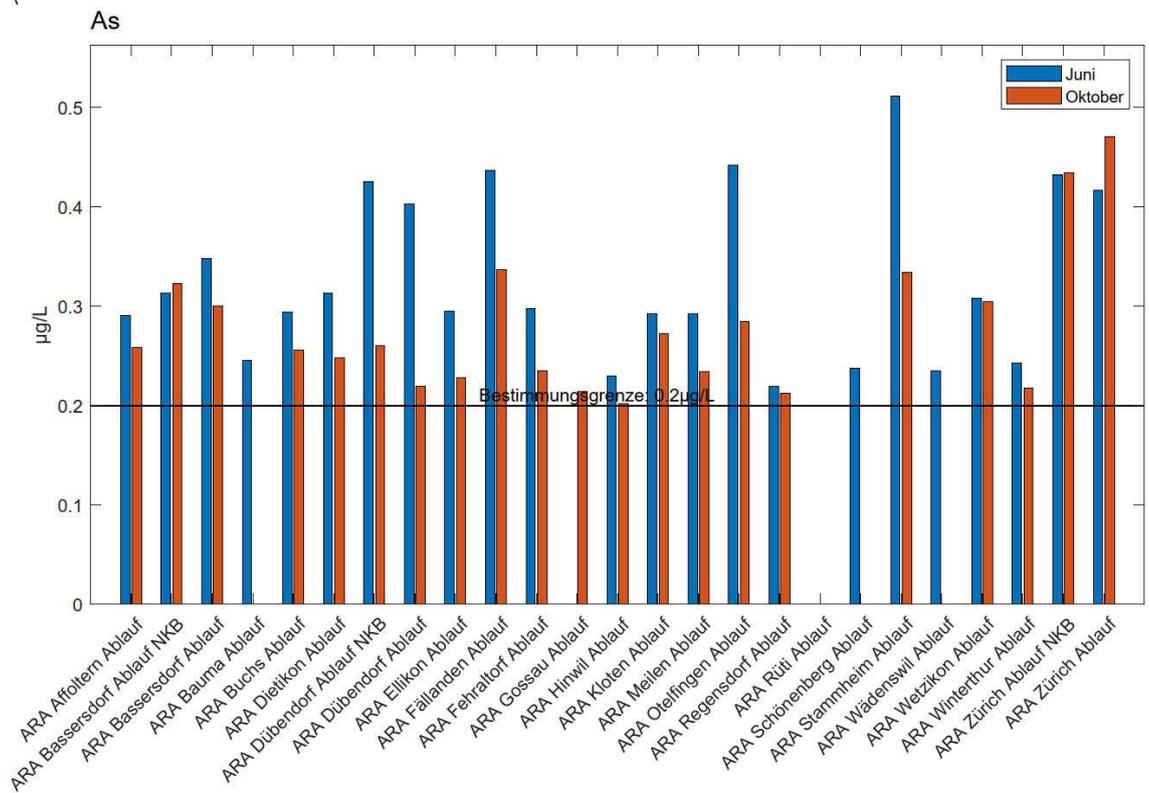
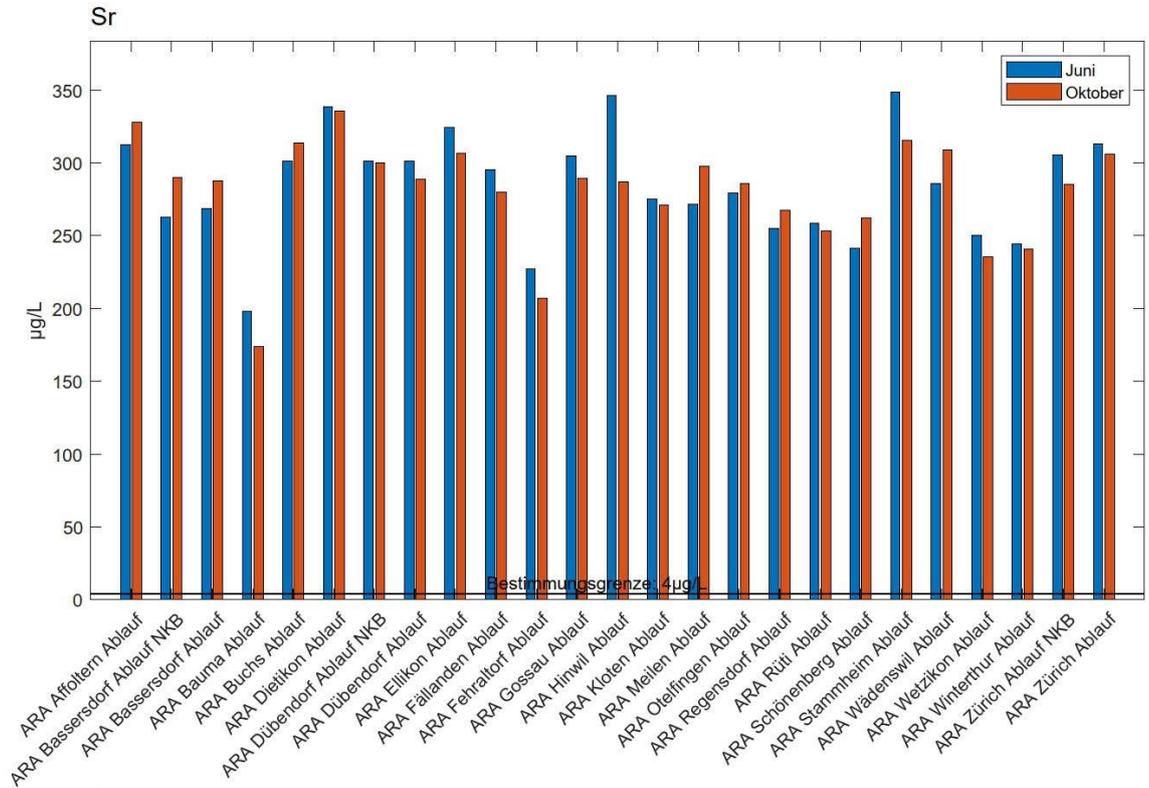


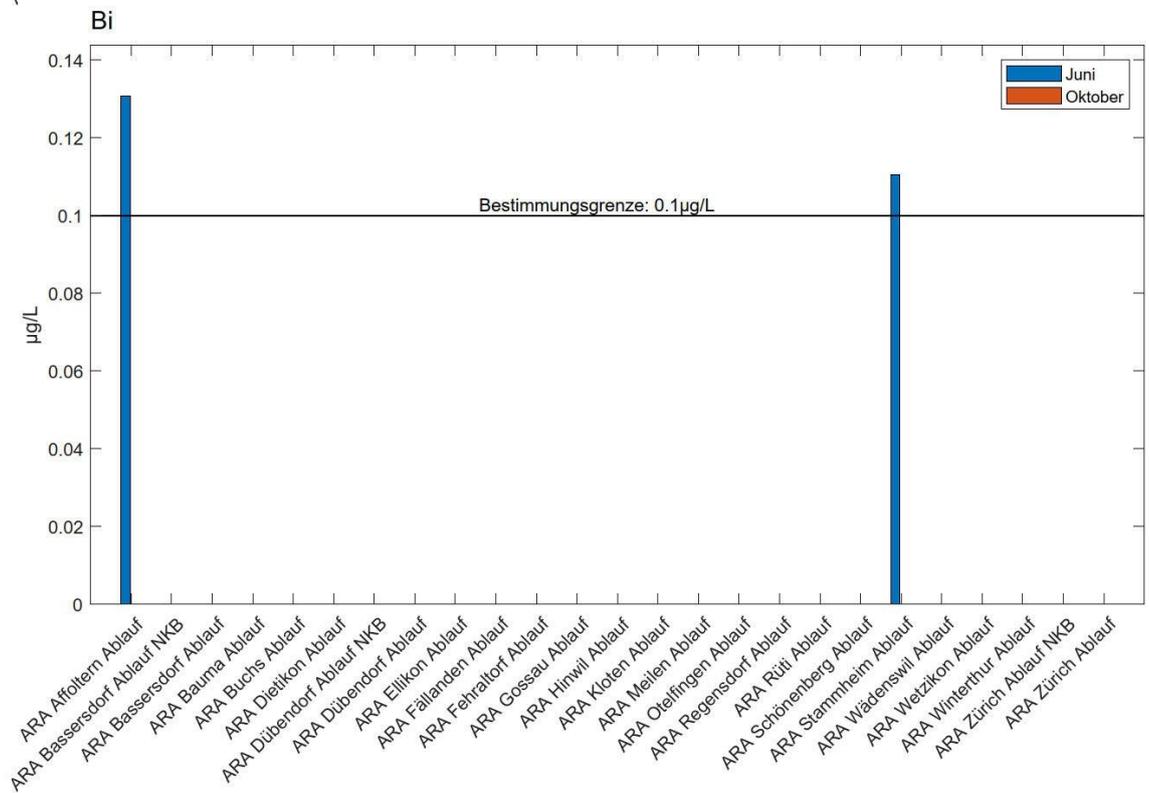
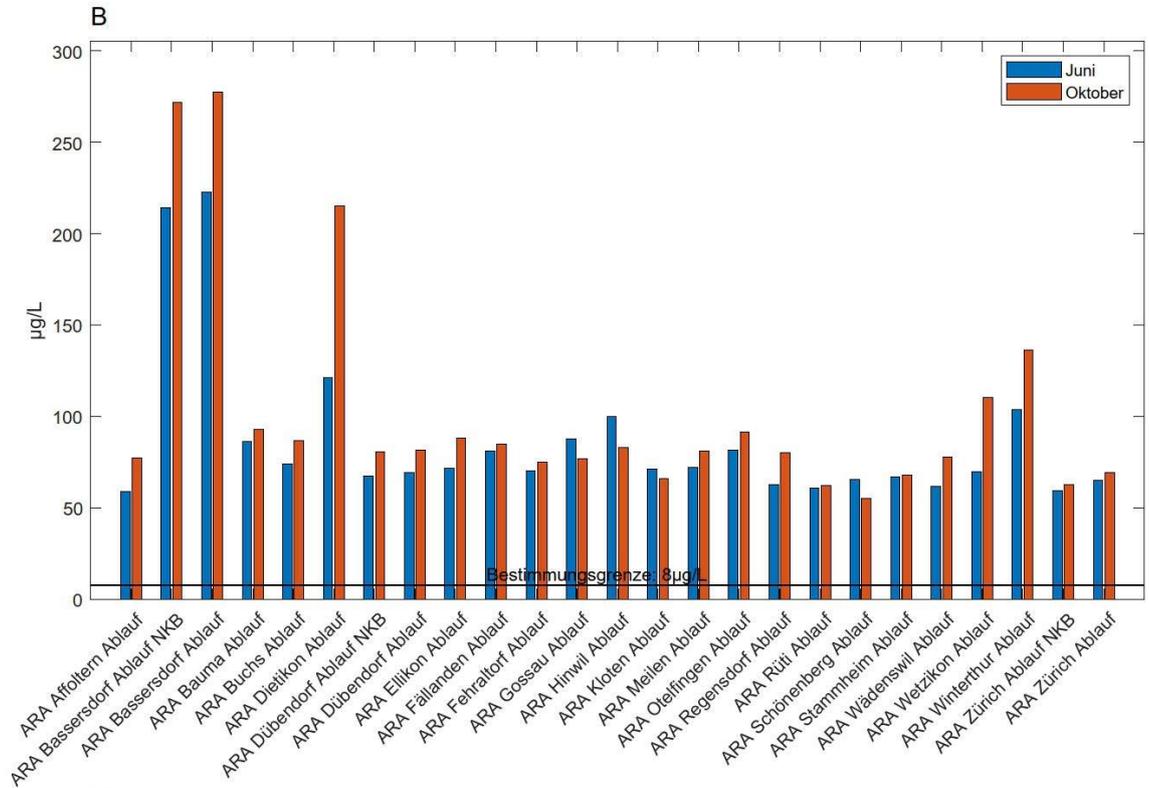
4.12 Elemente

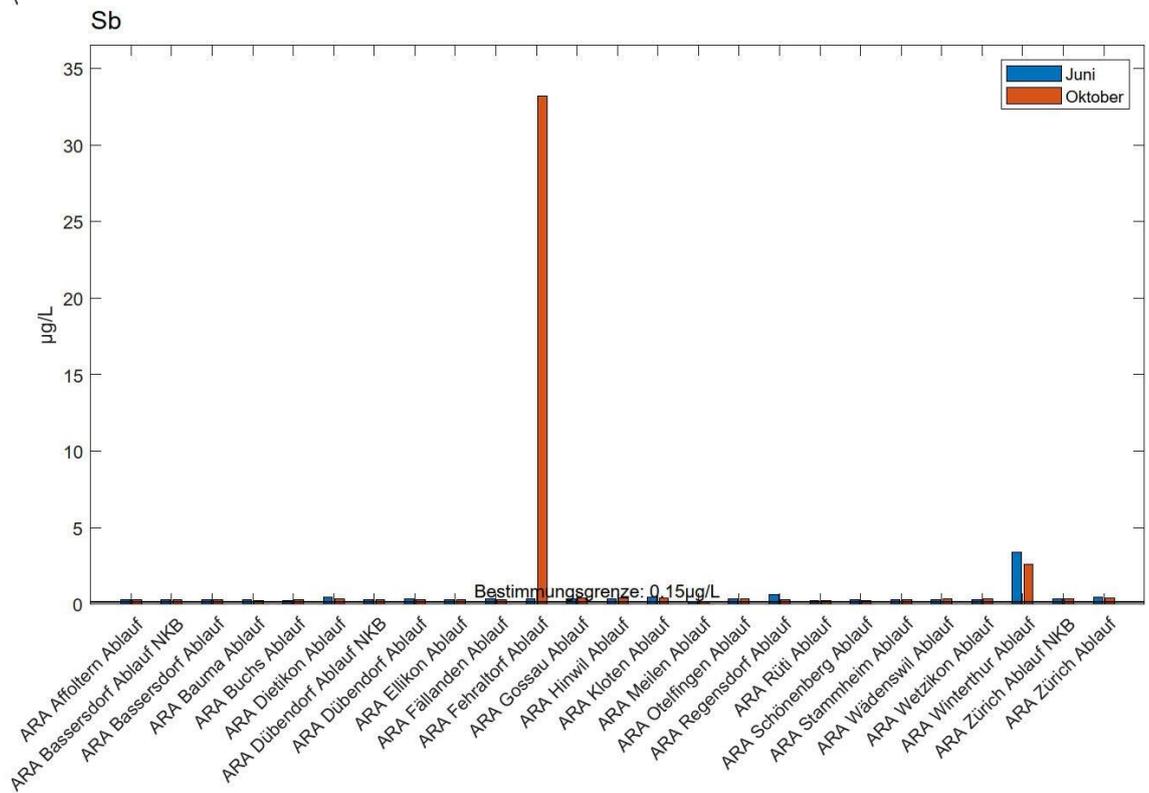
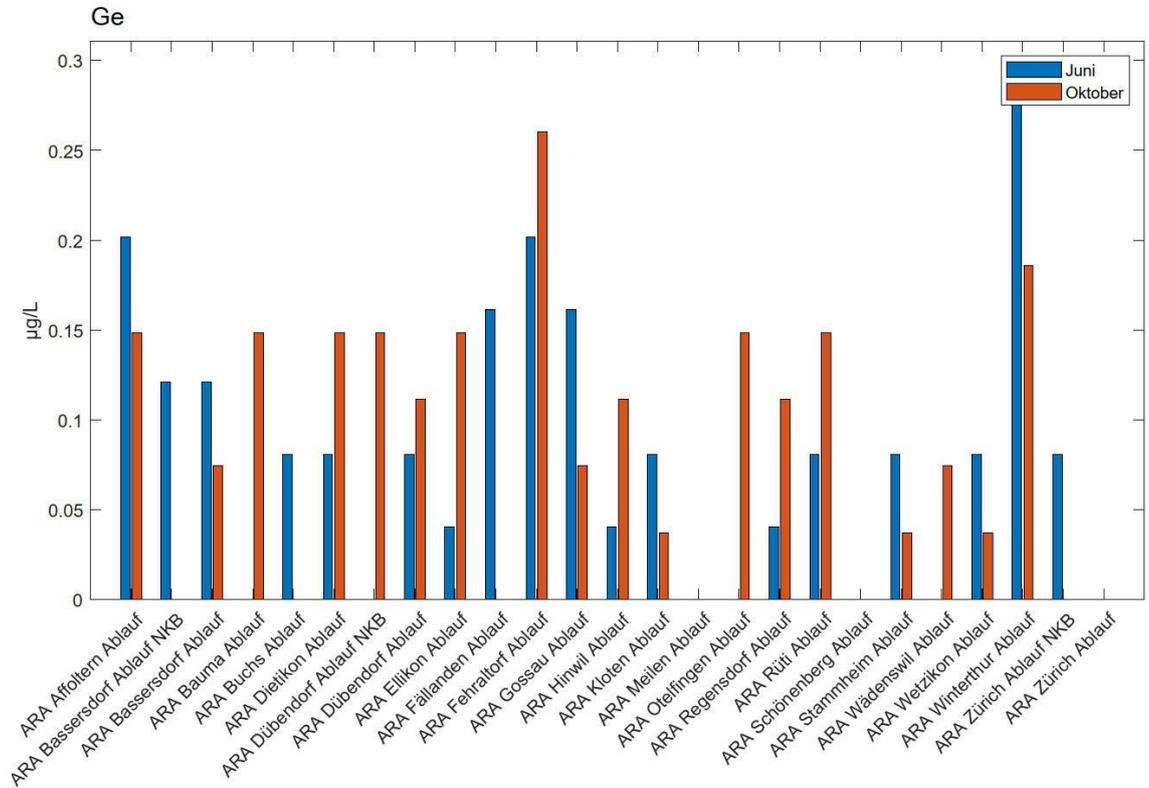
Für Elemente mit halbquantitativer Bestimmung lässt sich keine Bestimmungsgrenze angeben.

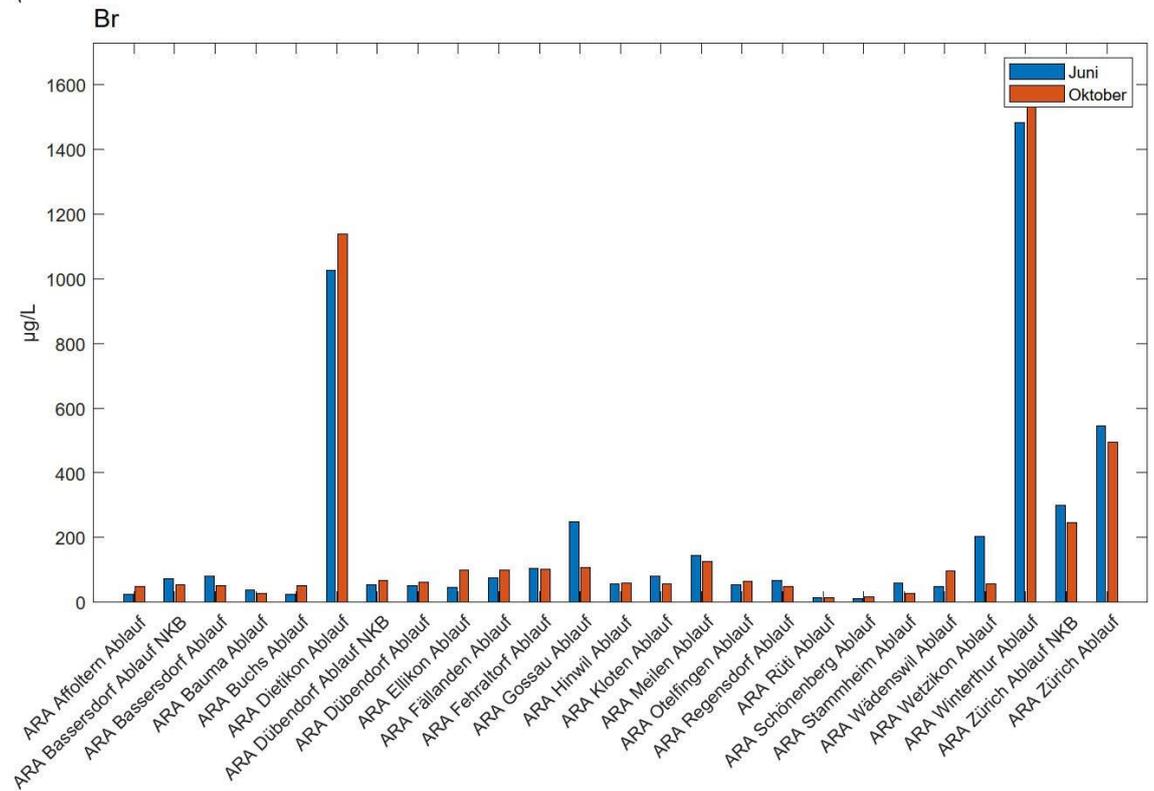
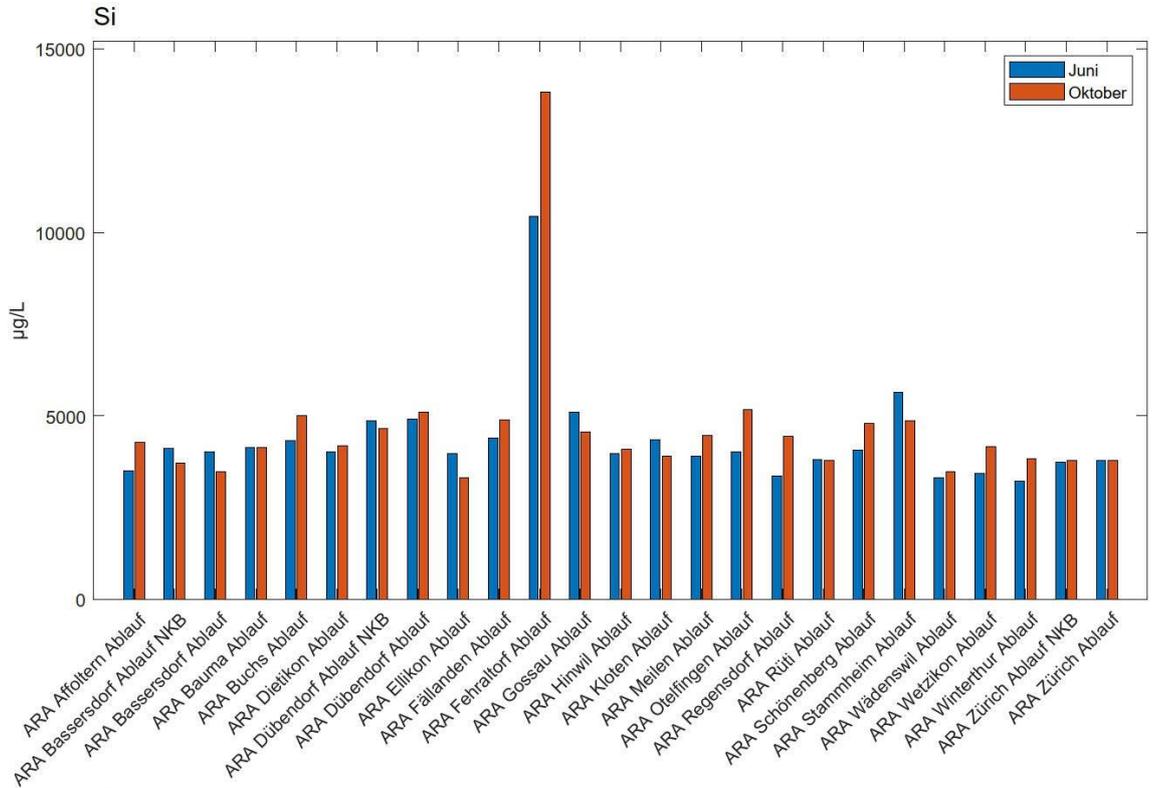


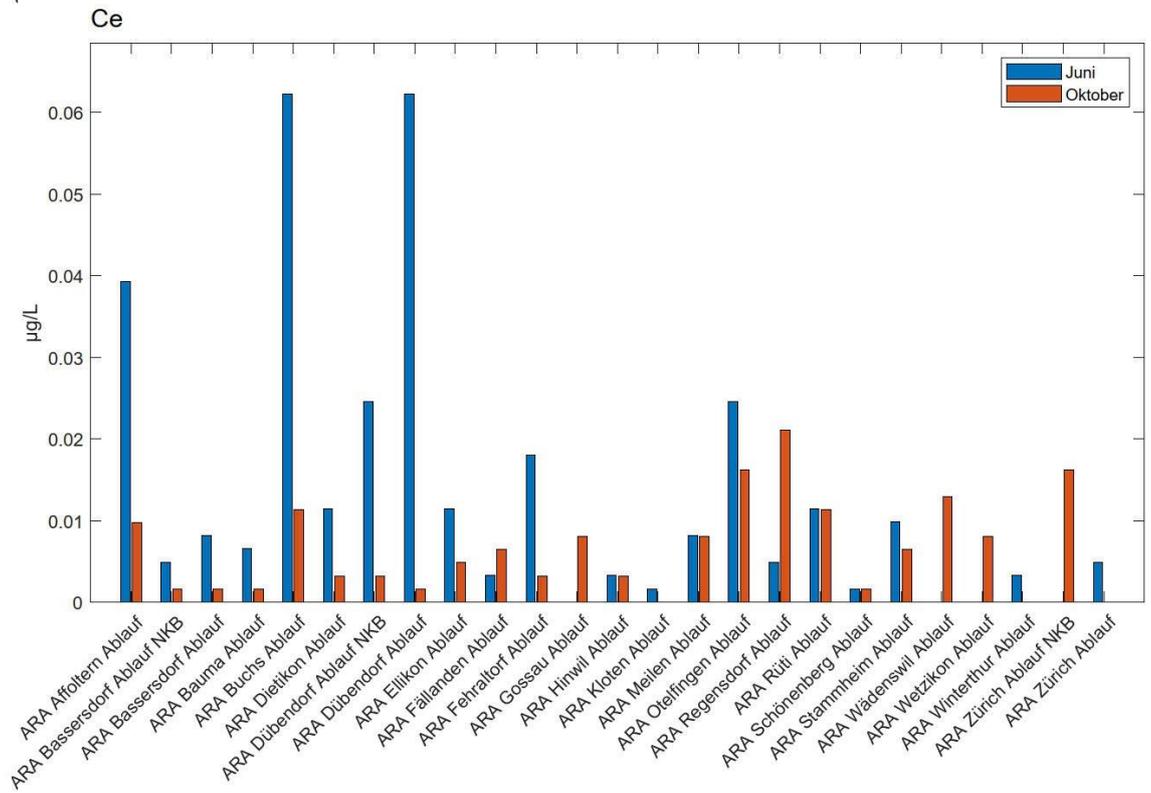
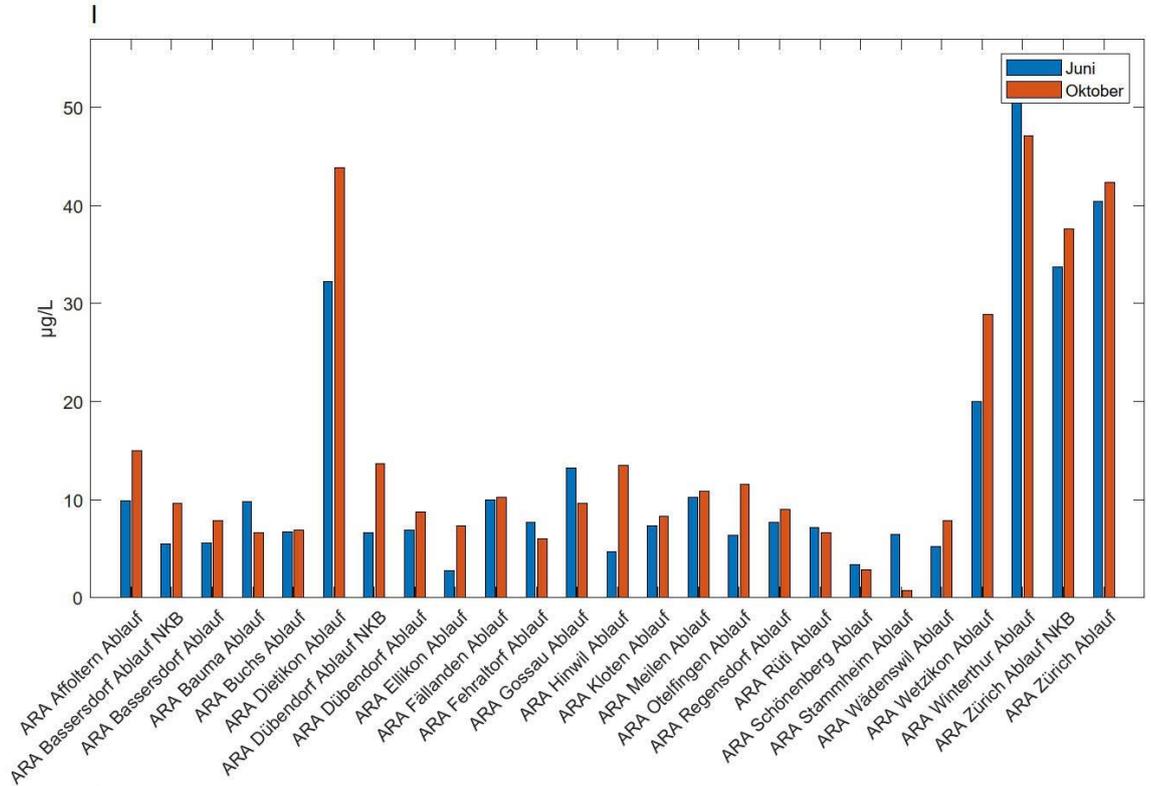


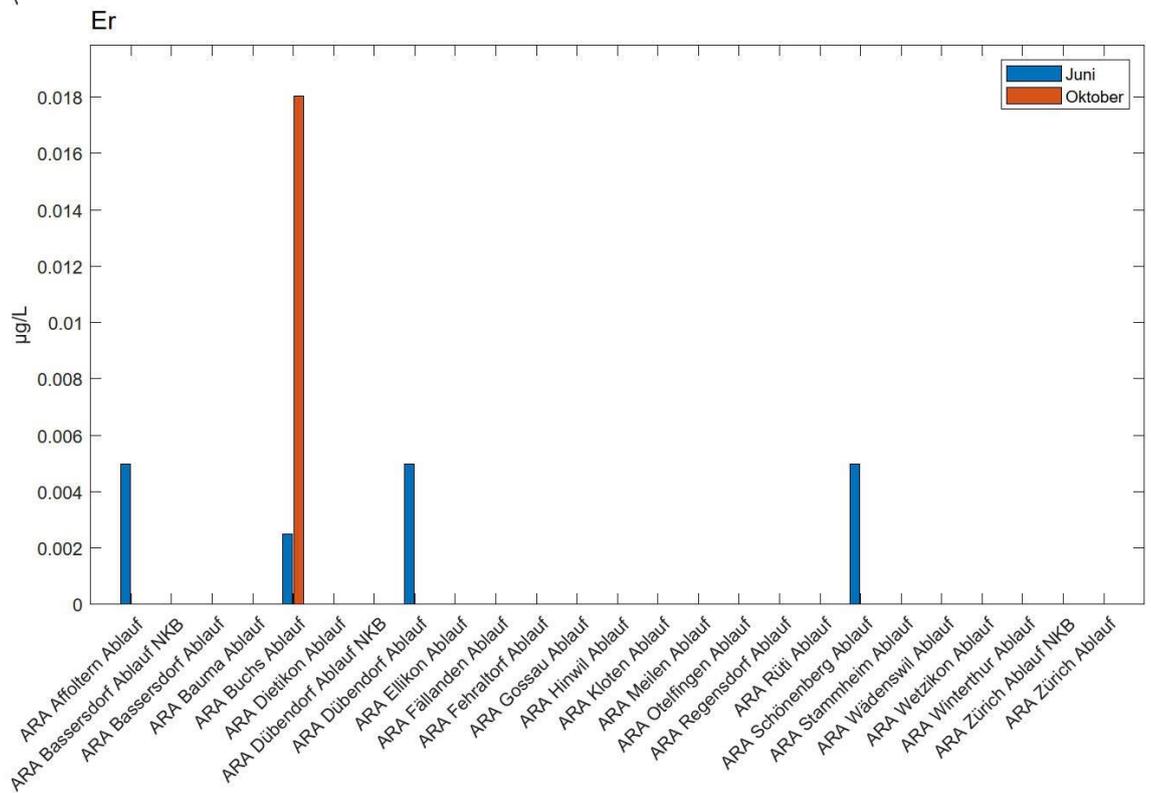
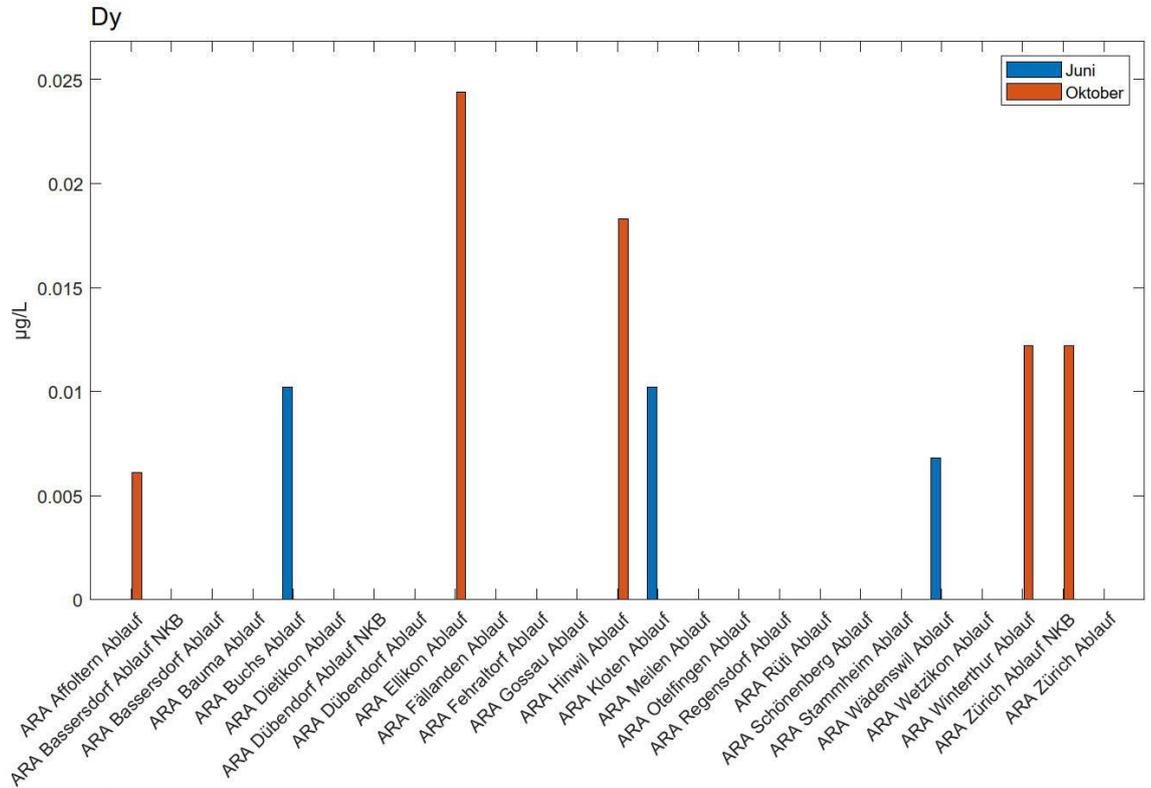


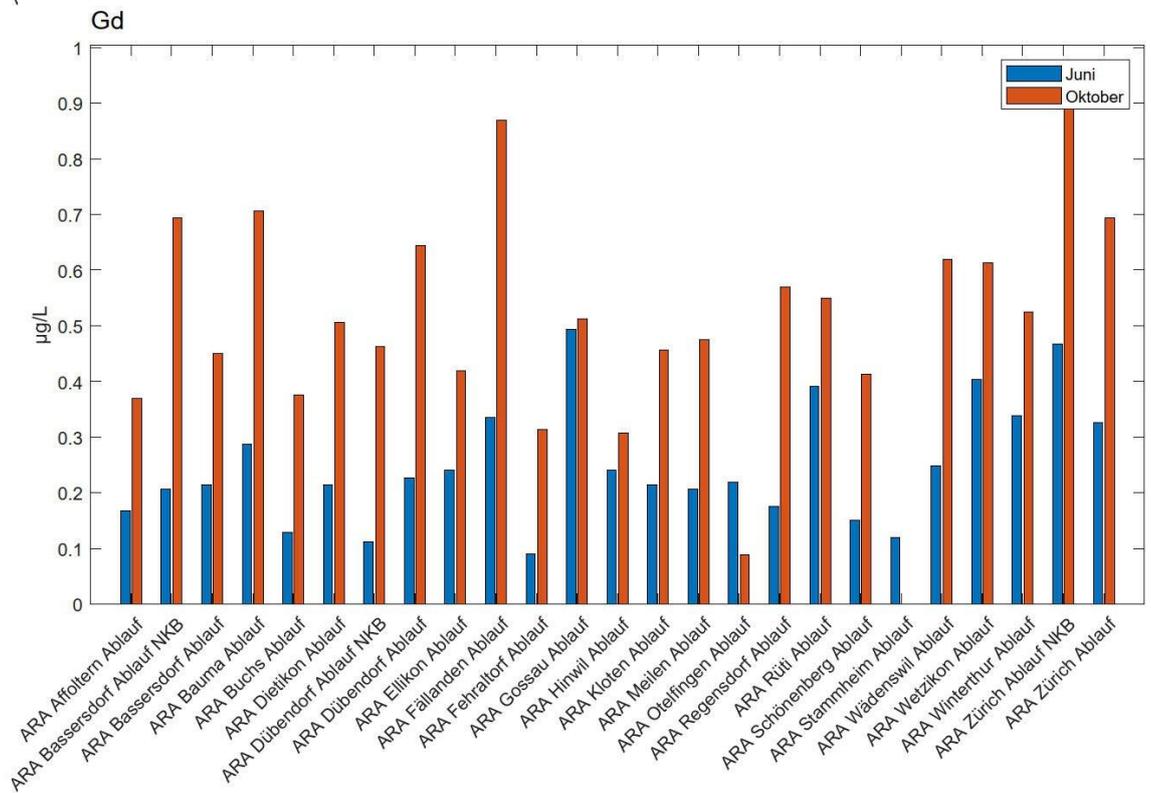
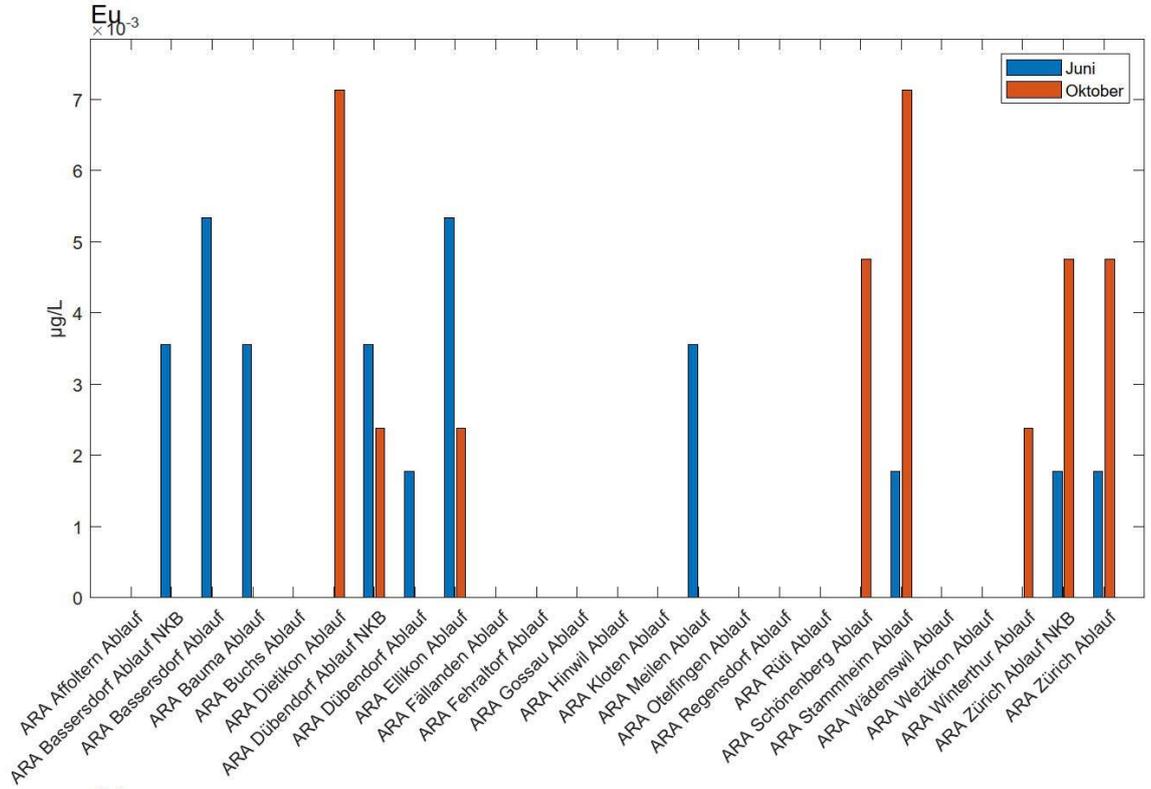


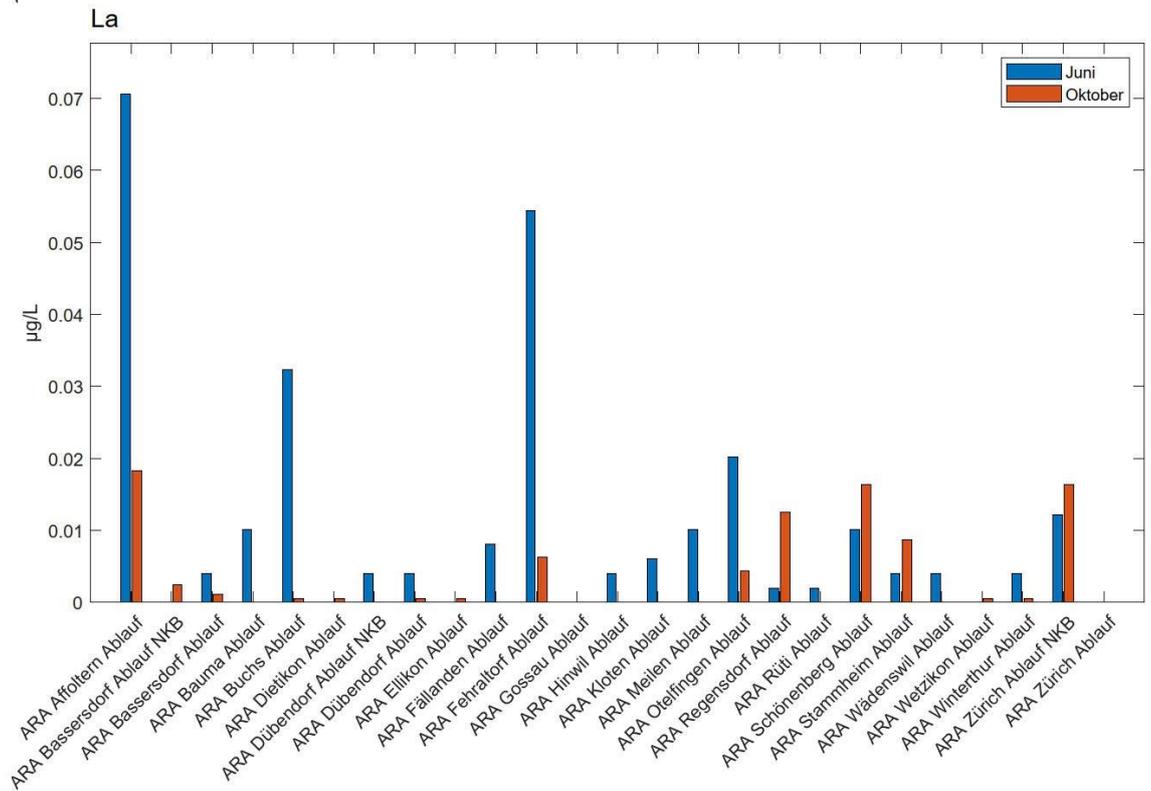
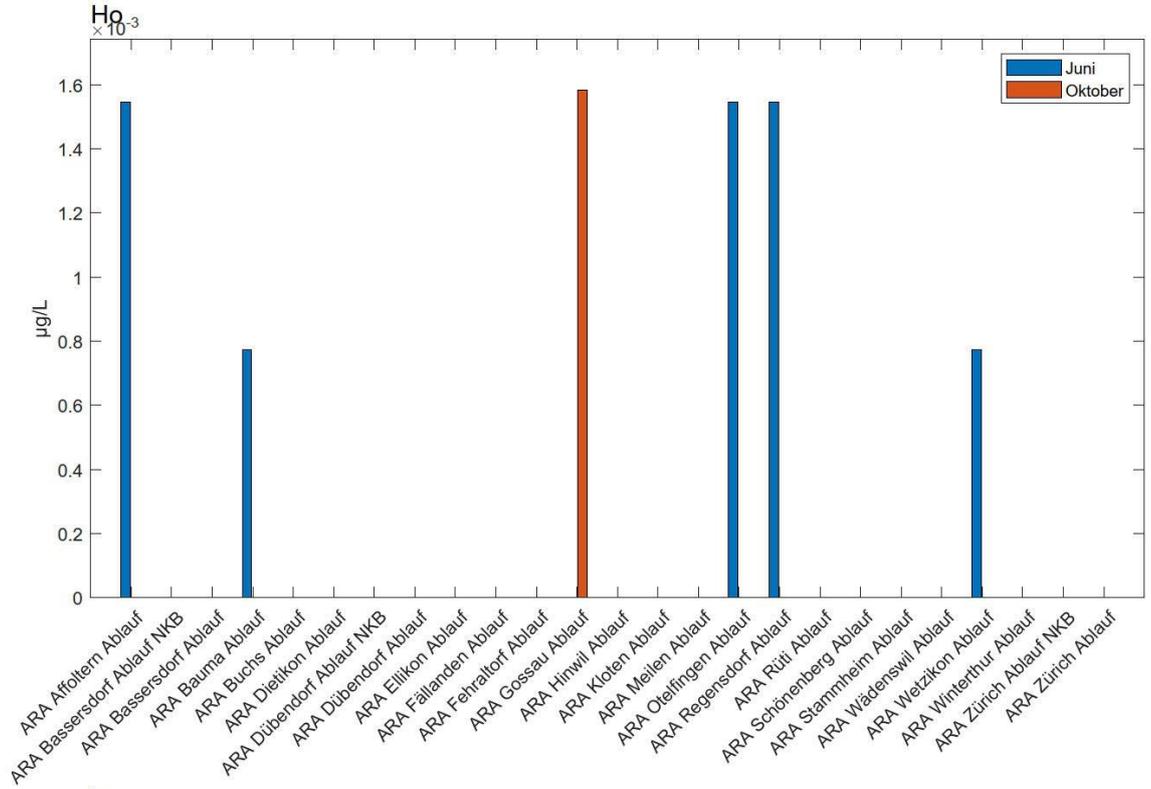


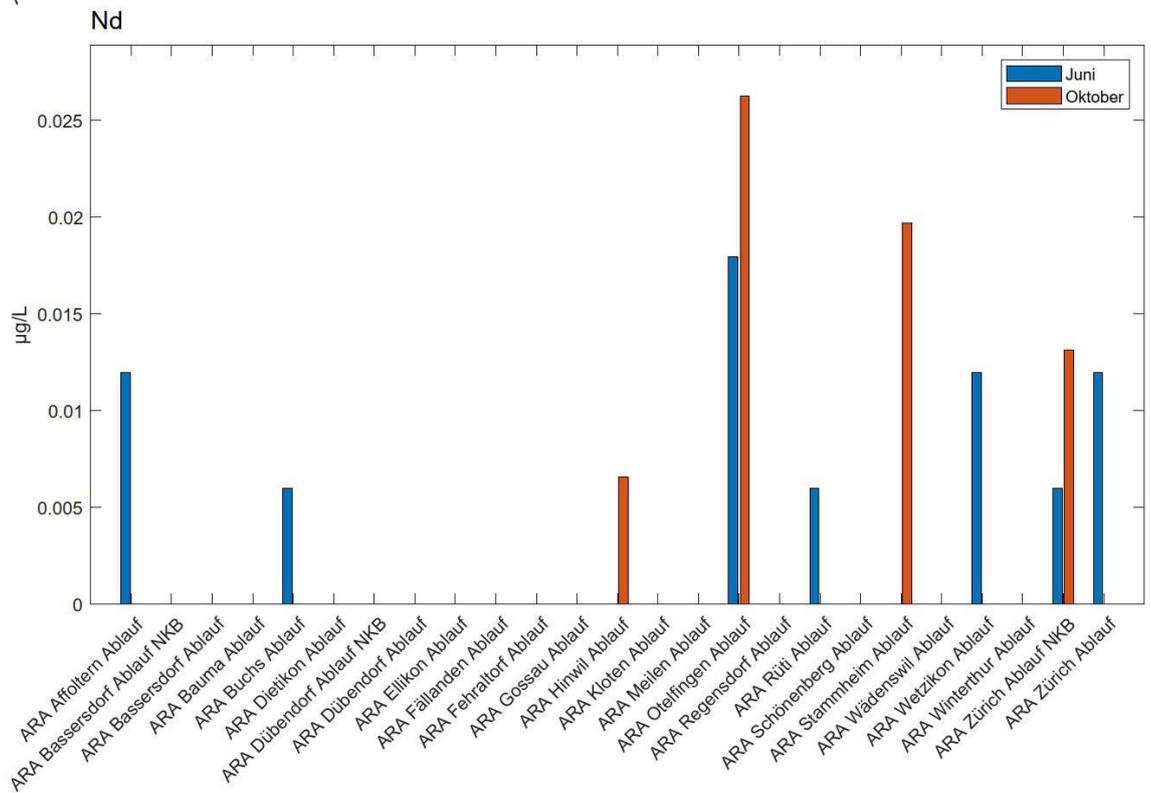
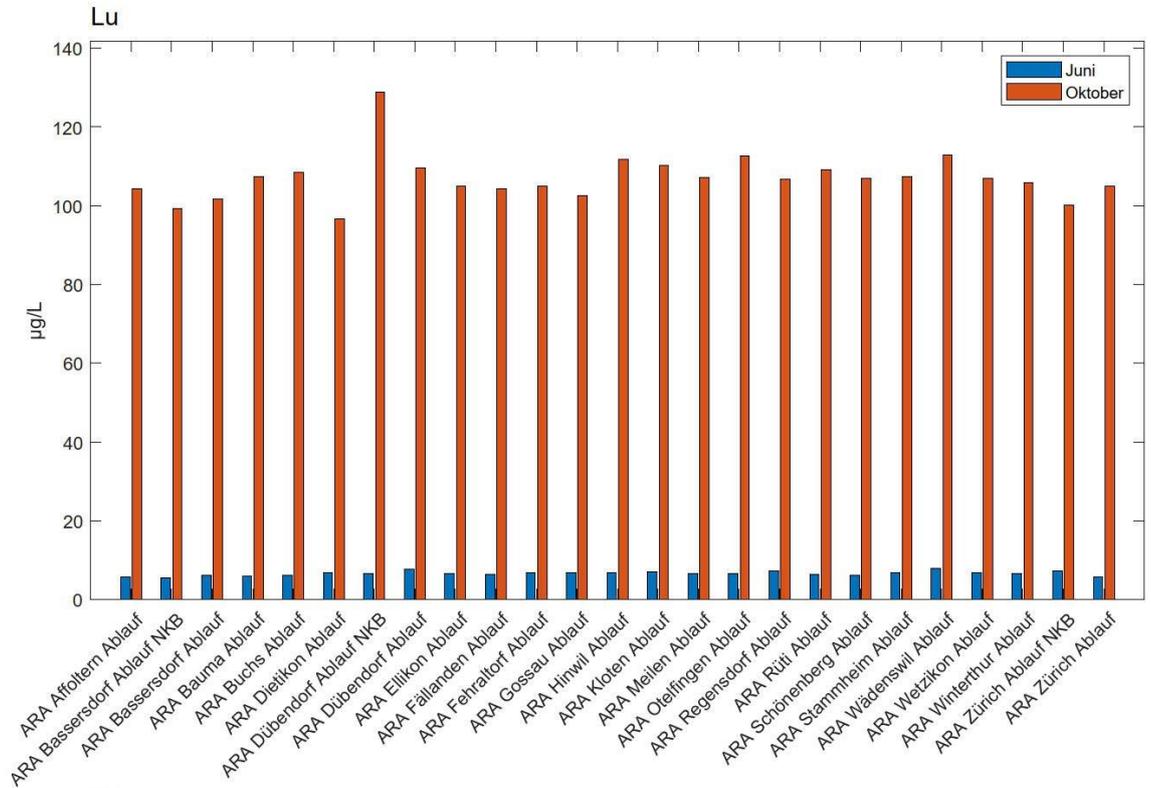


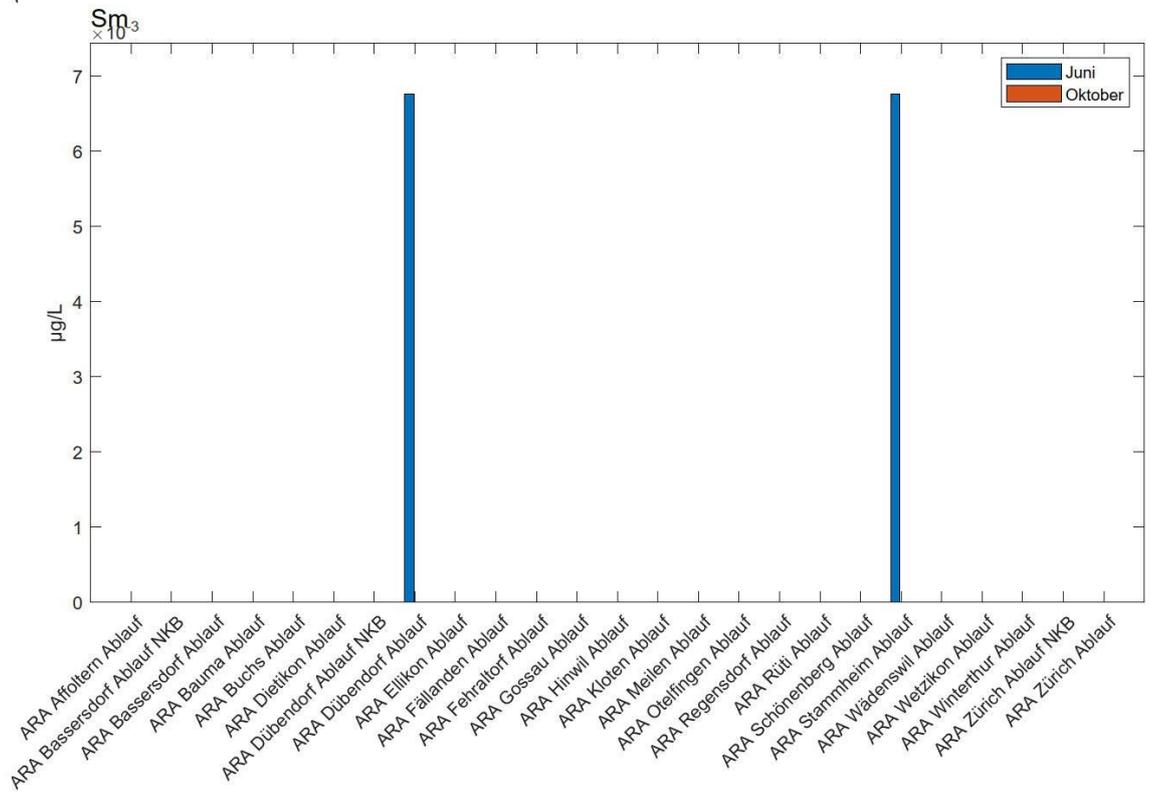
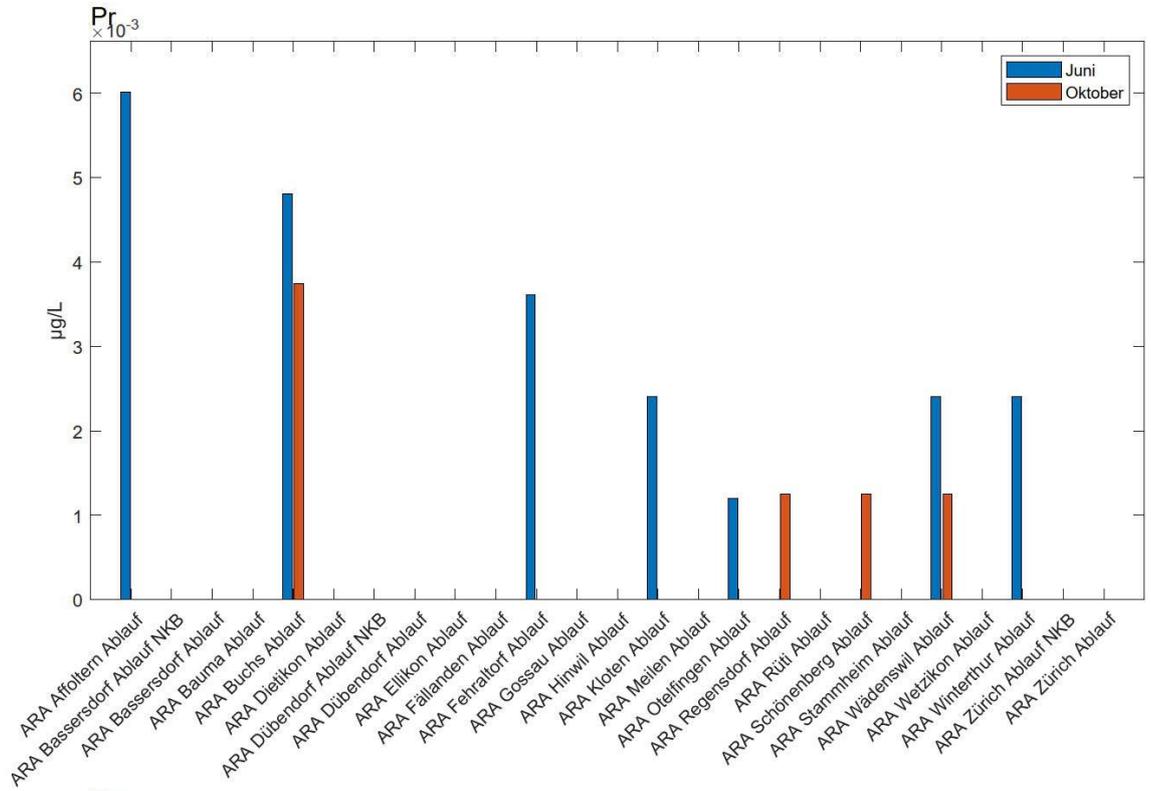


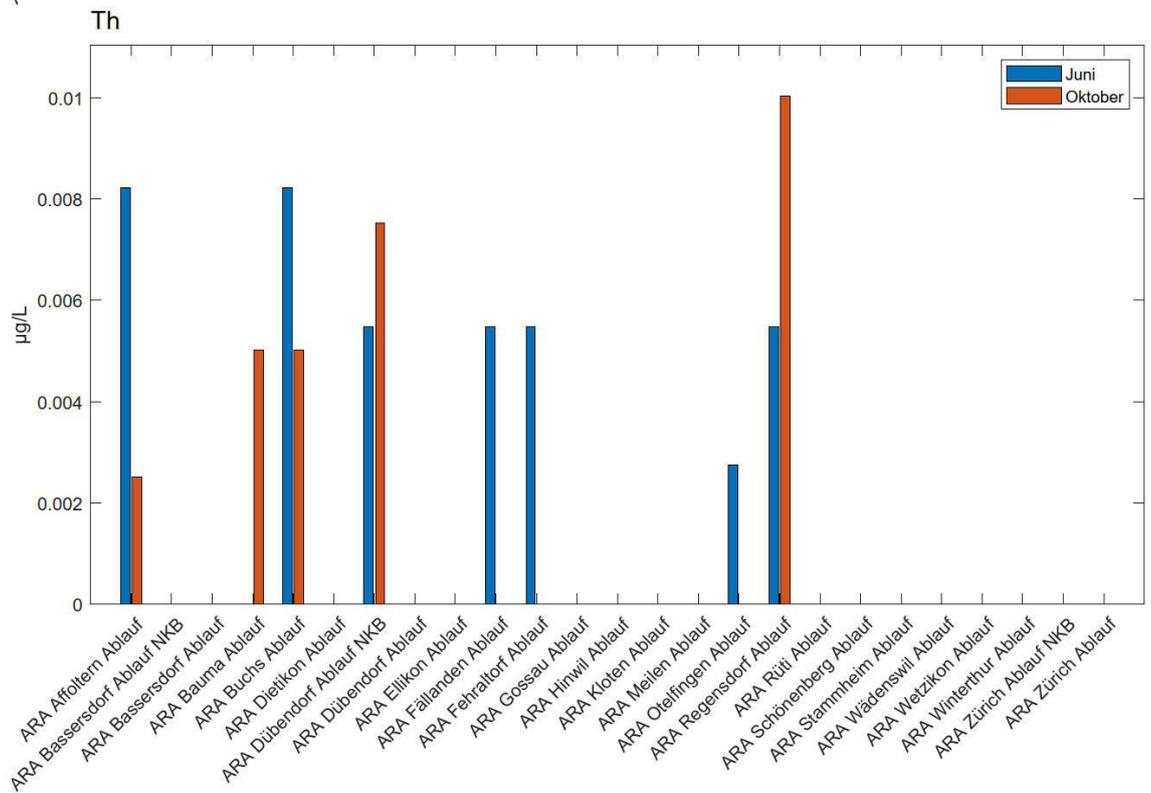
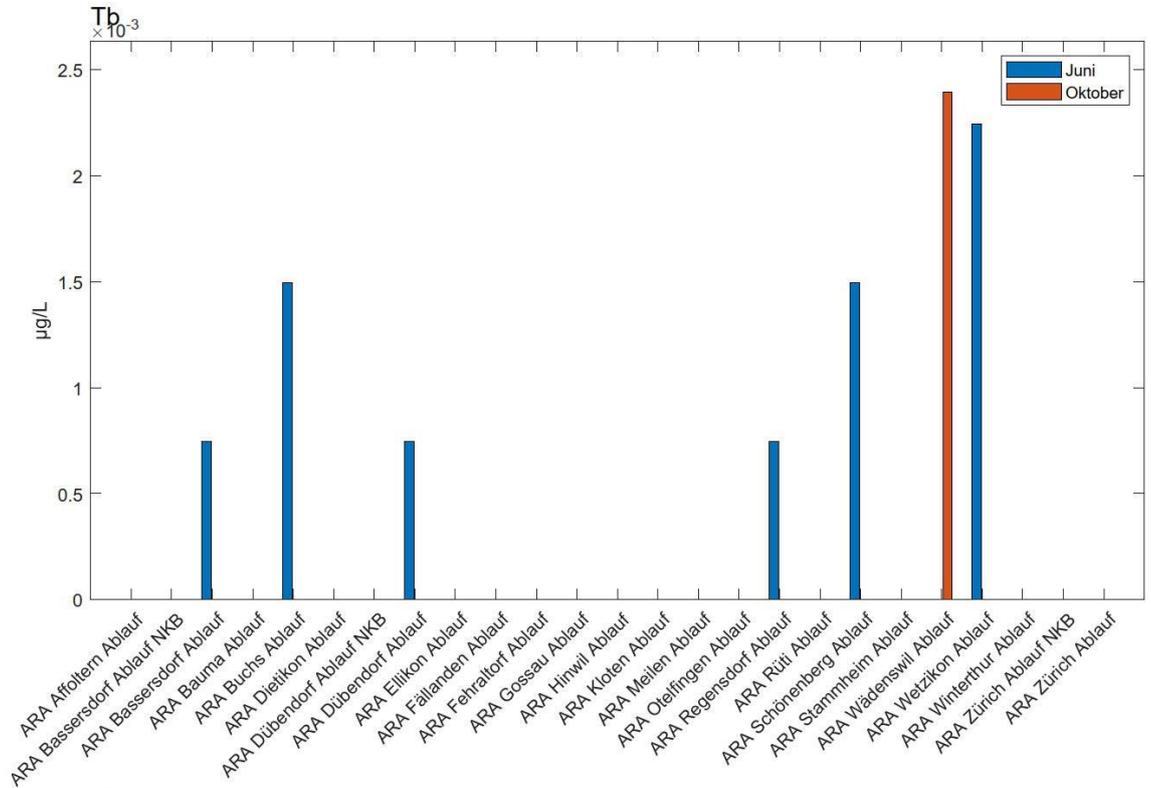


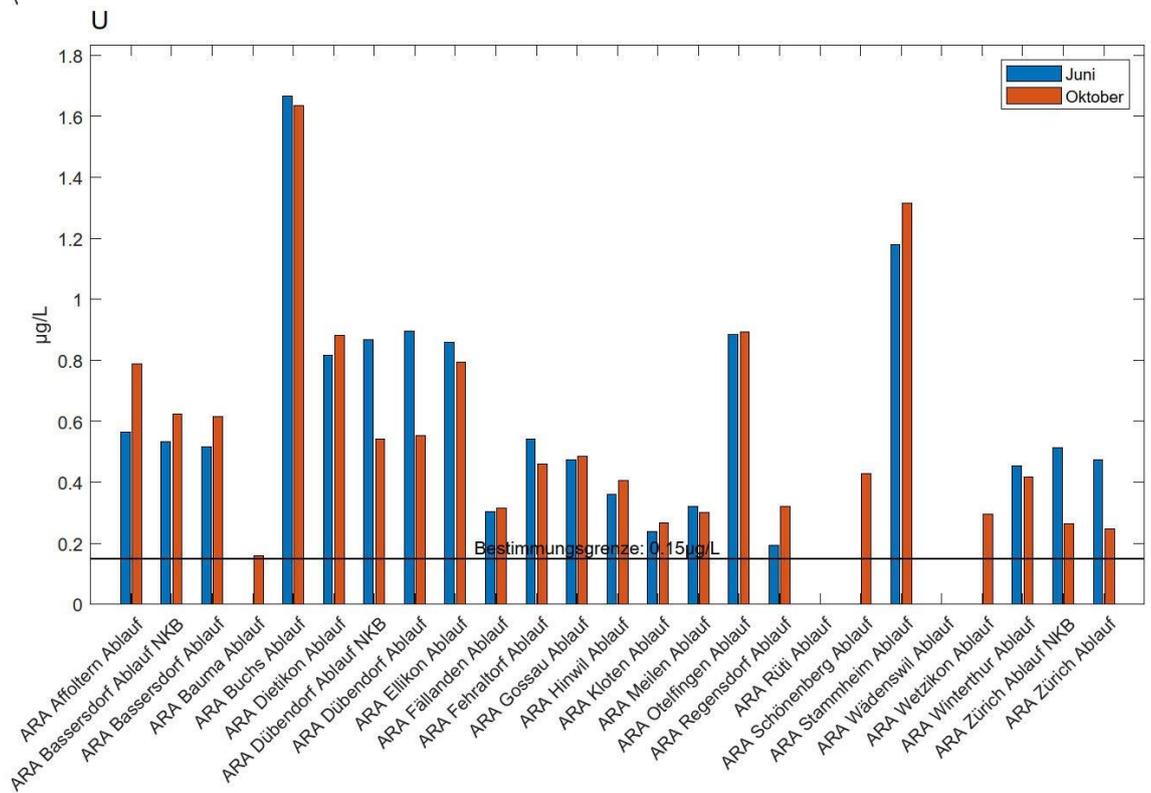
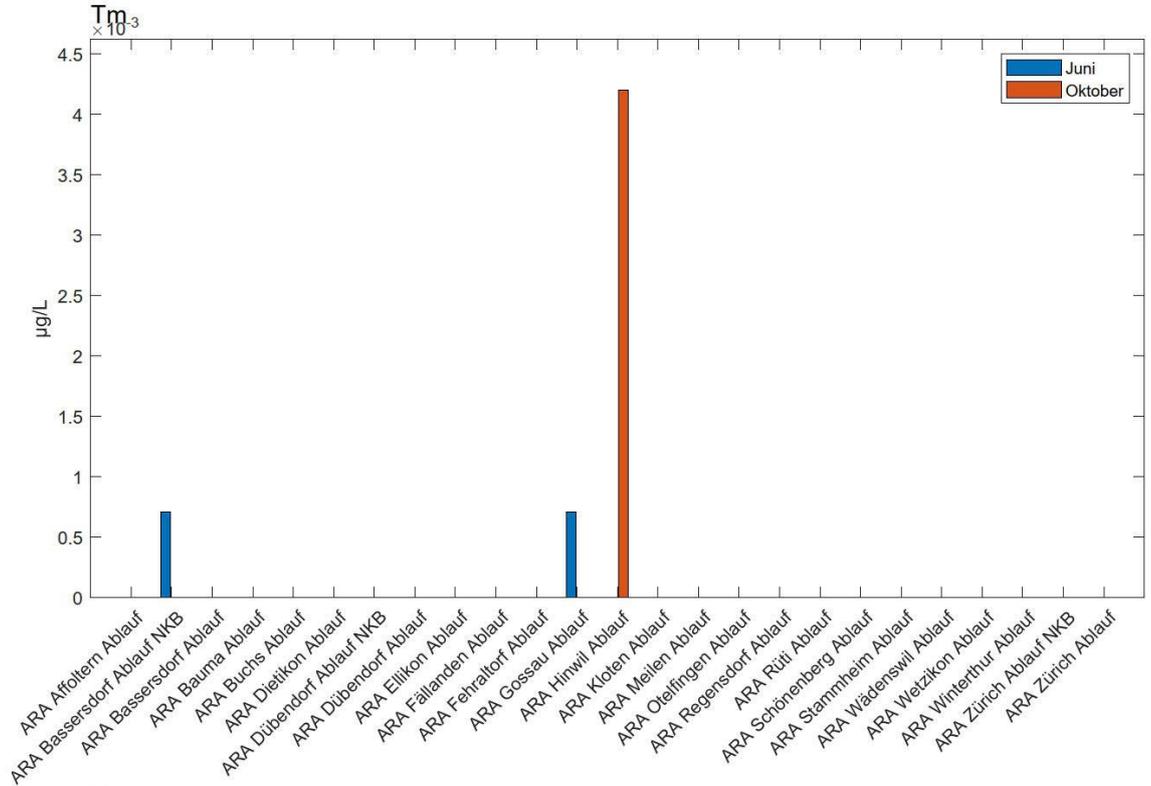


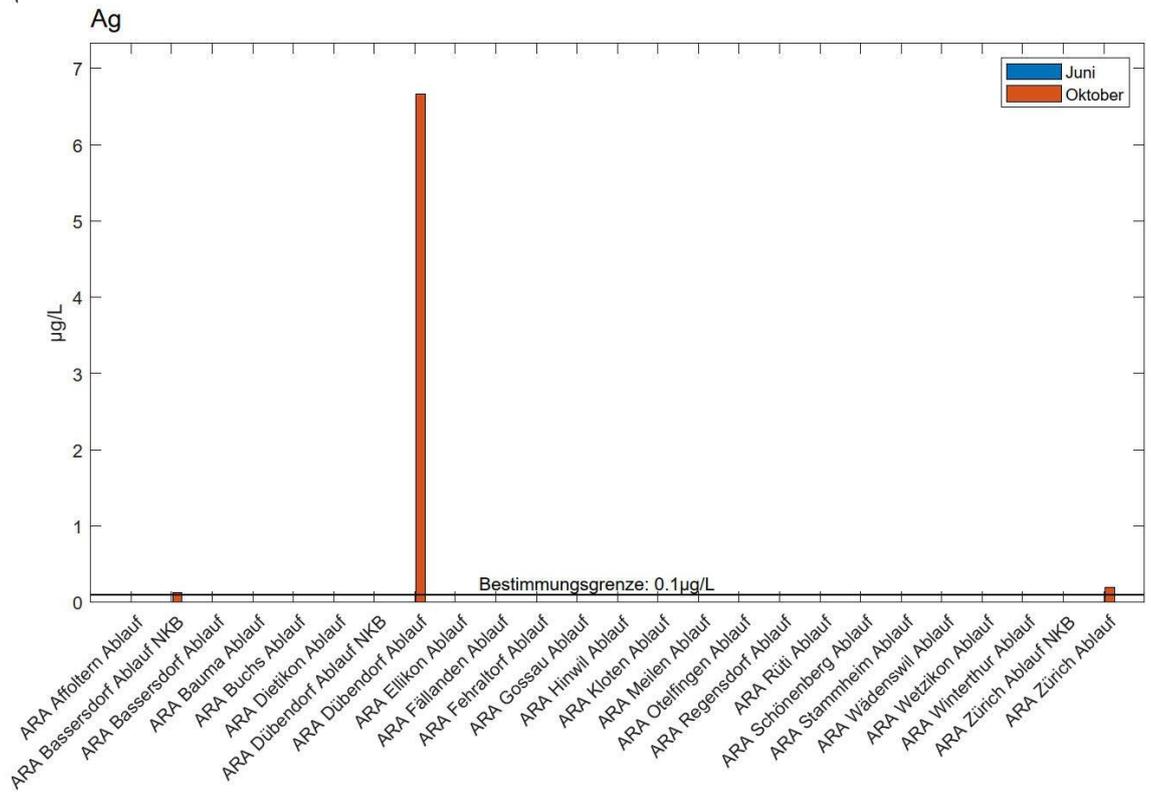
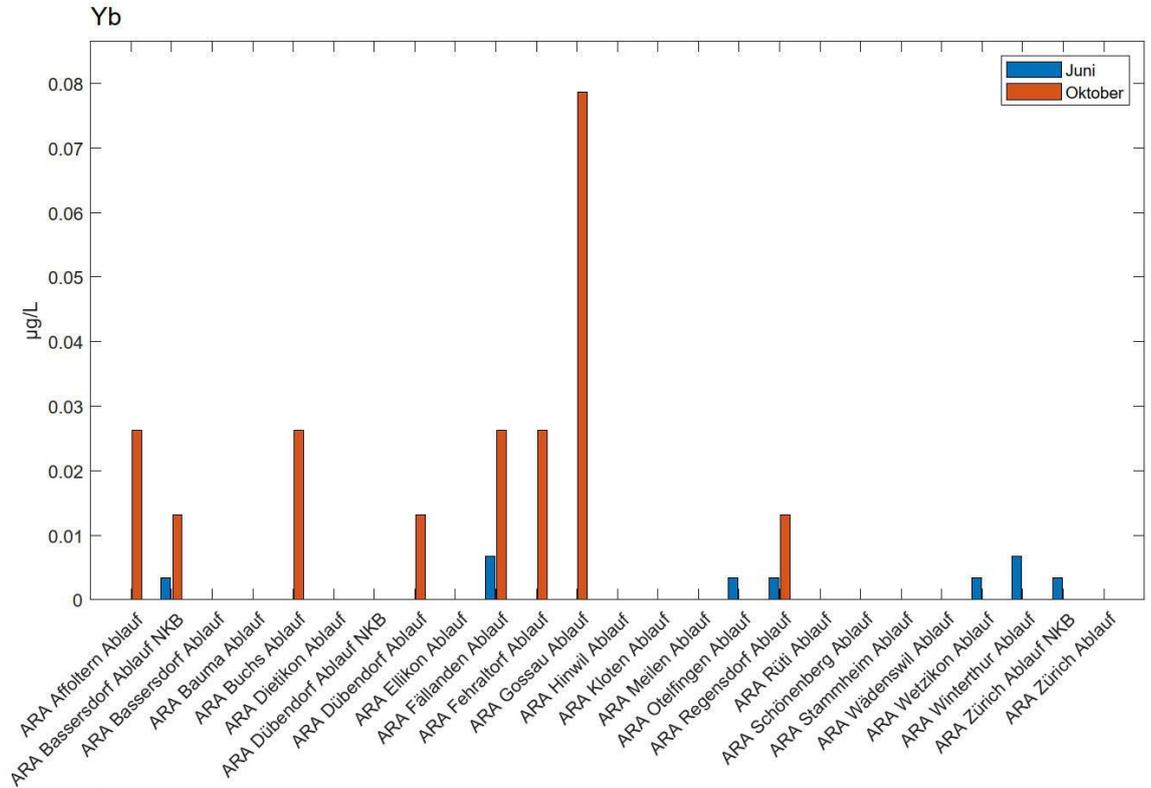


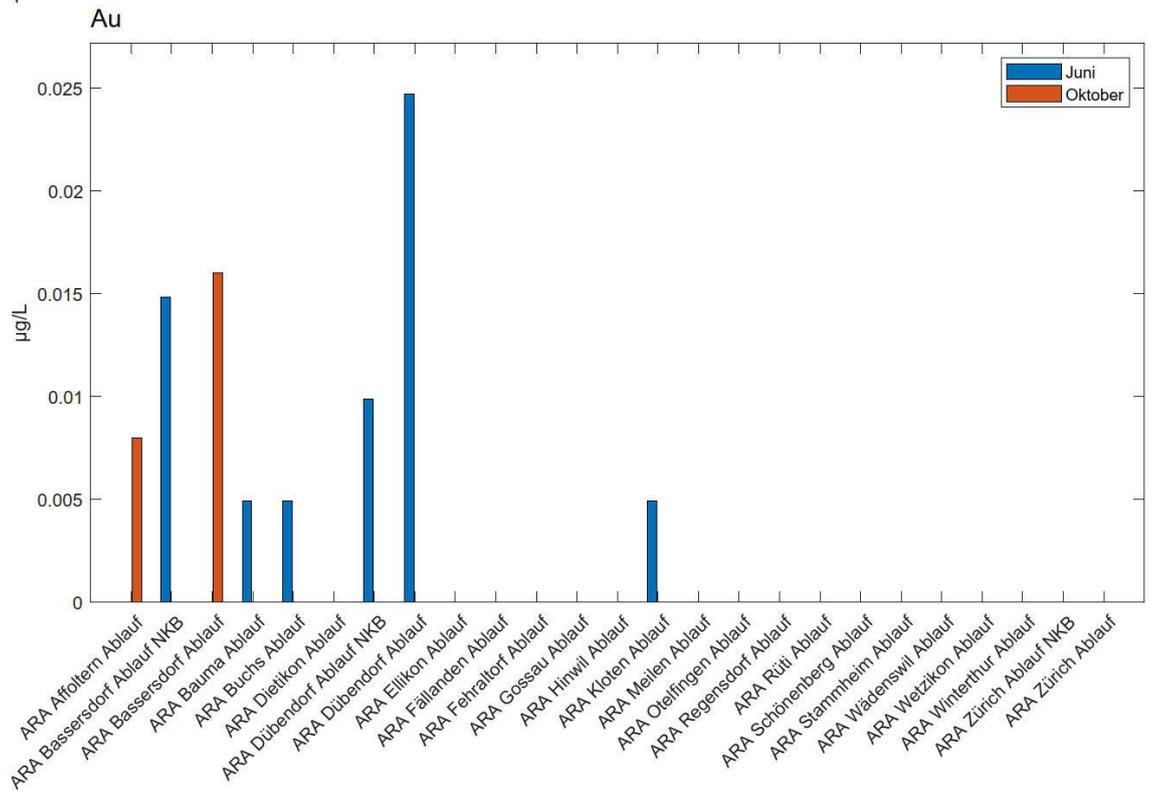
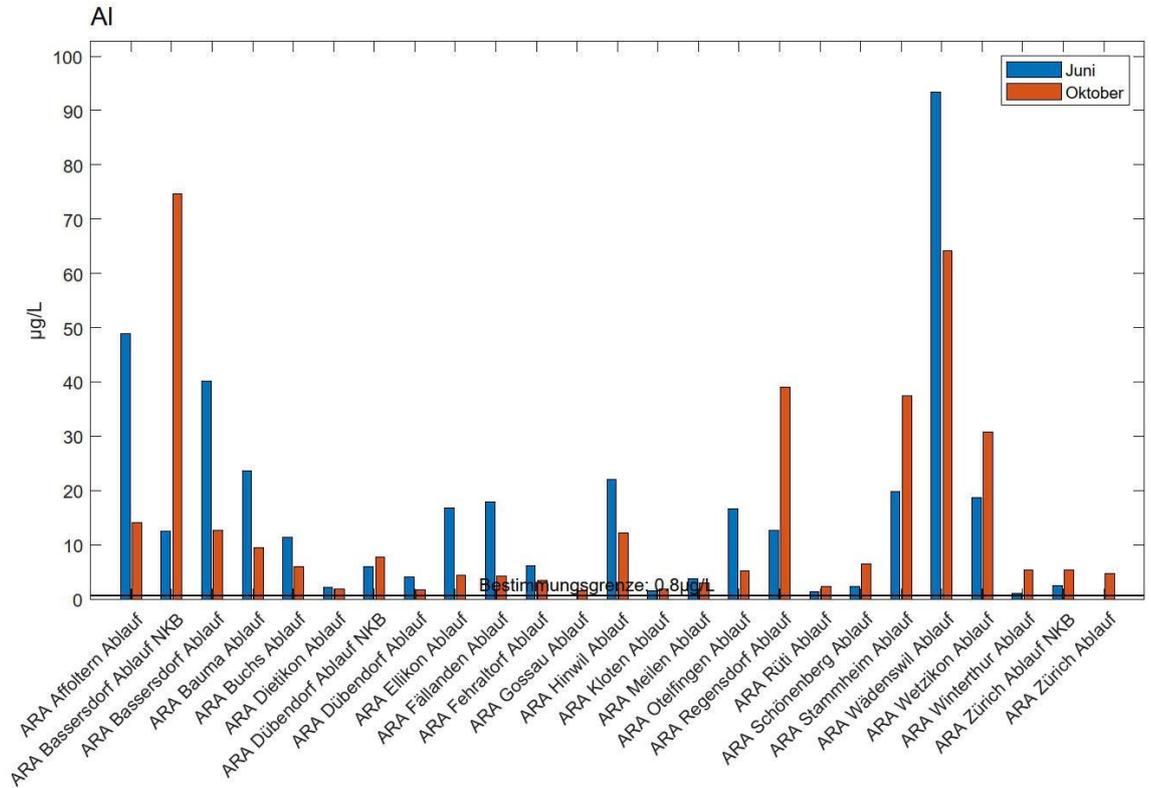


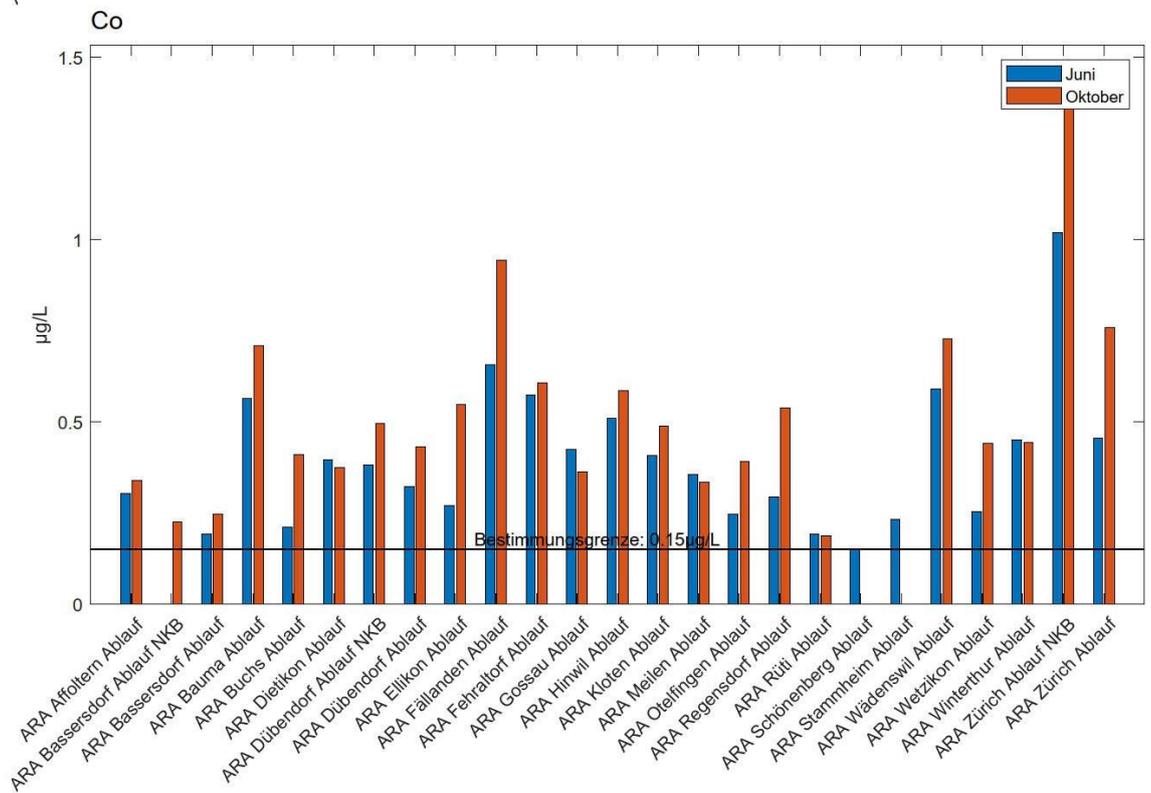
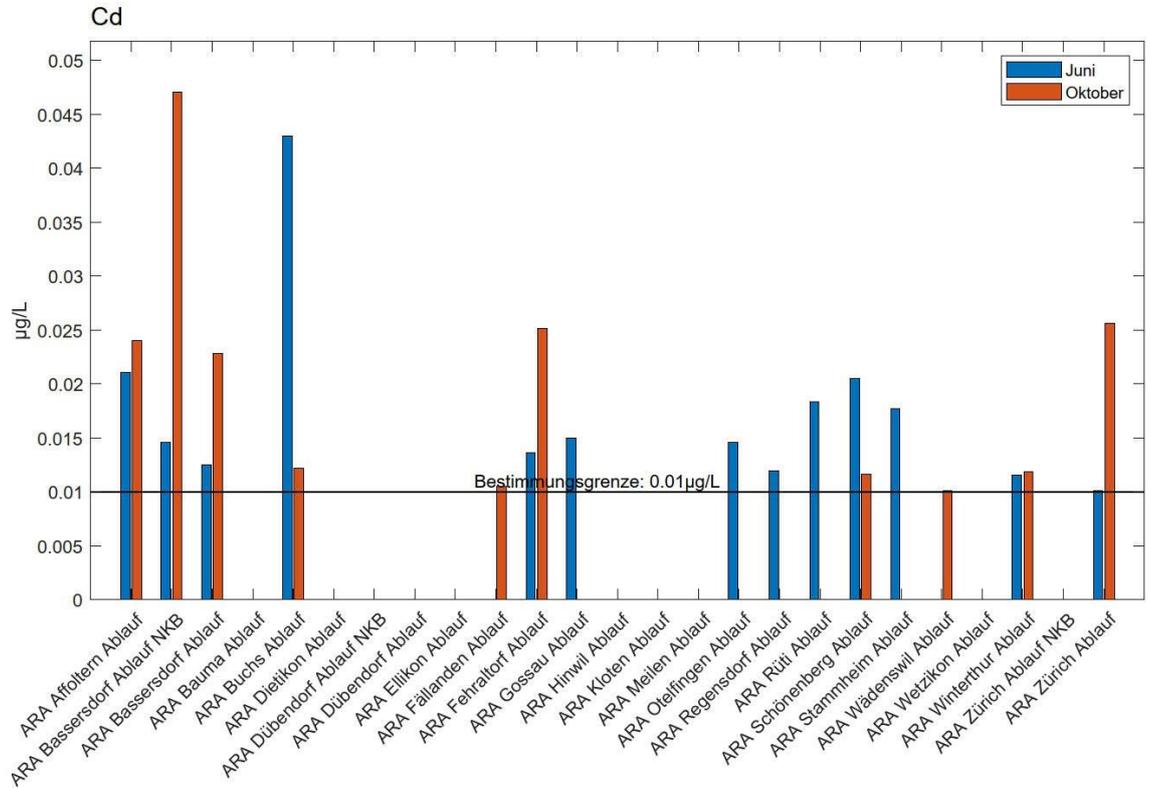


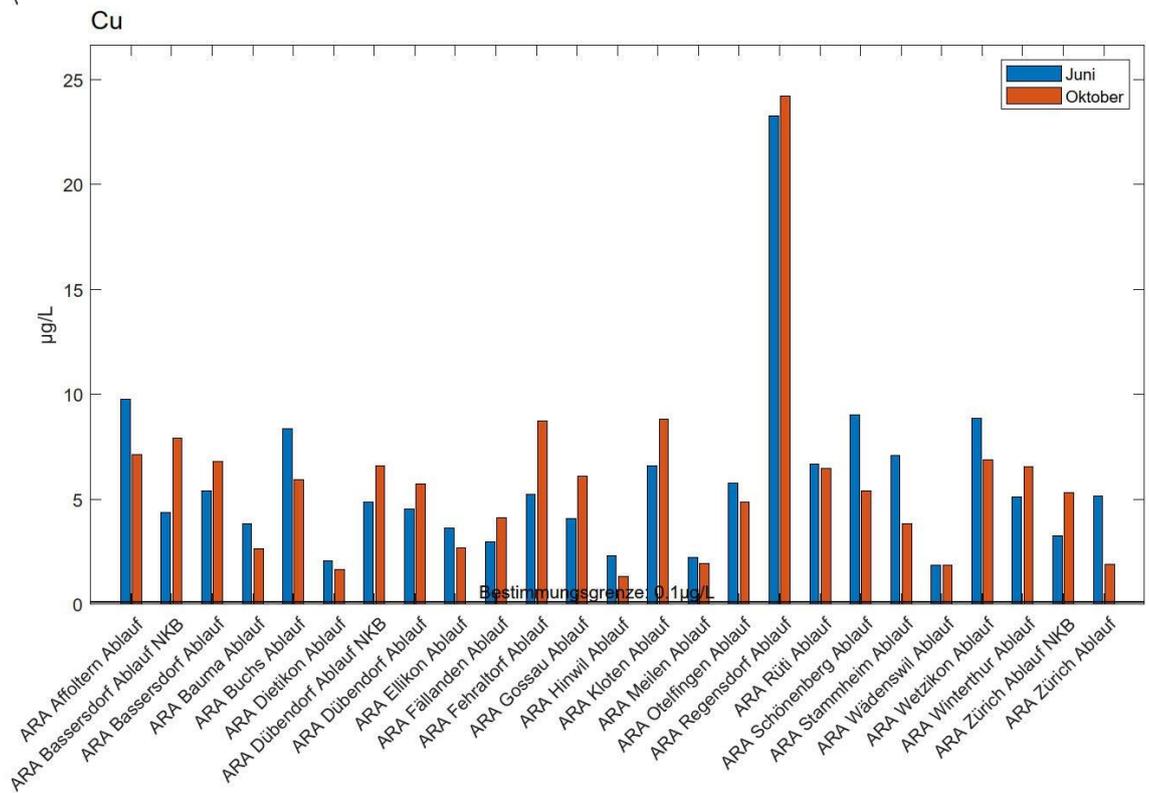
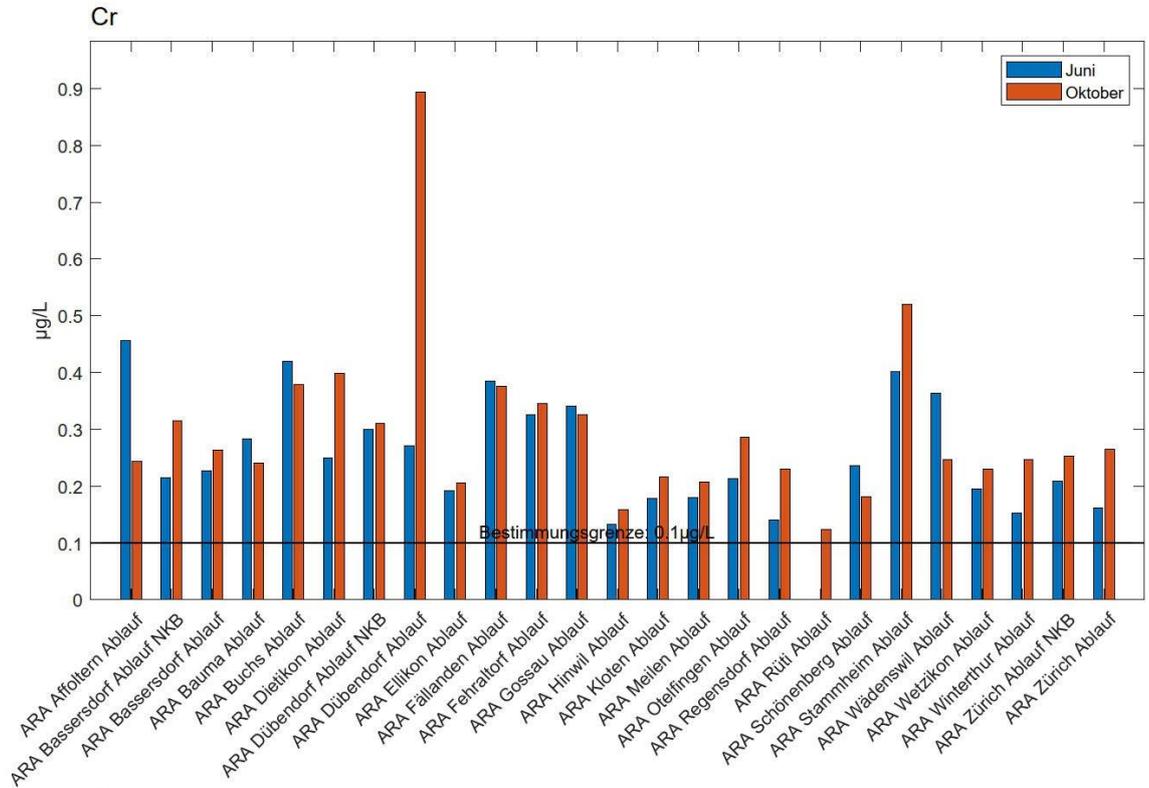


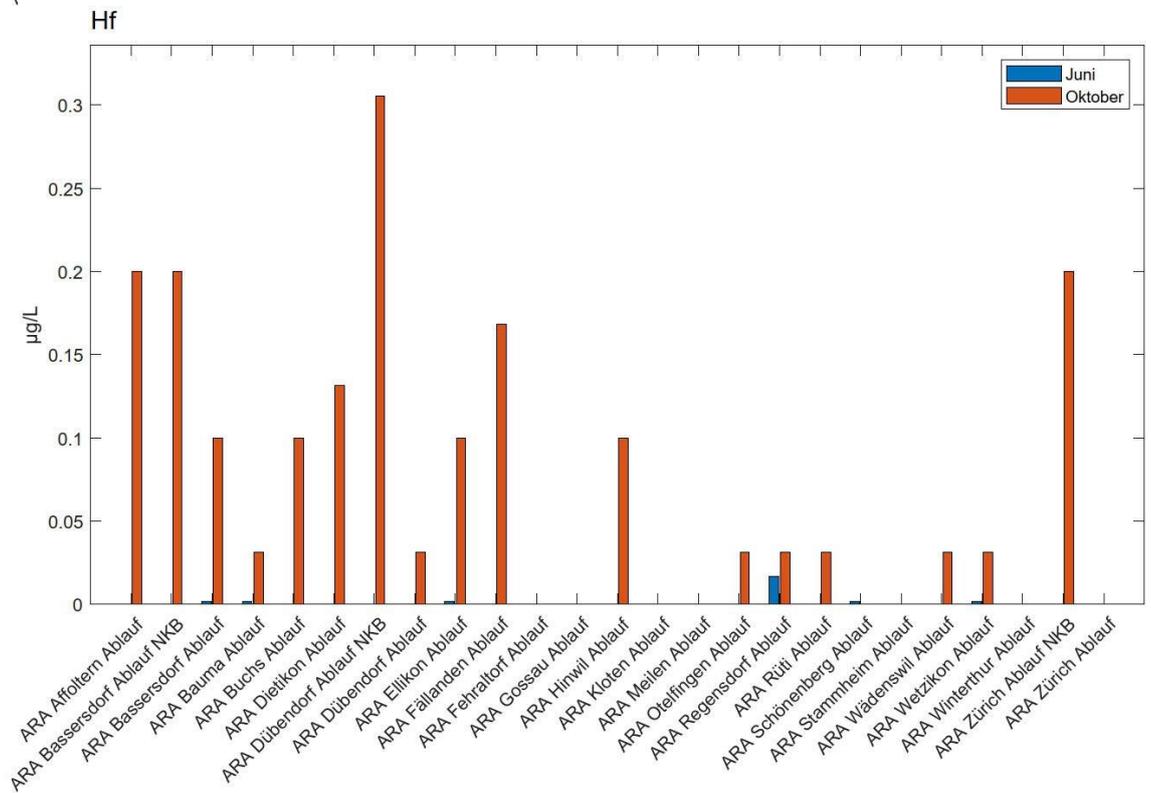
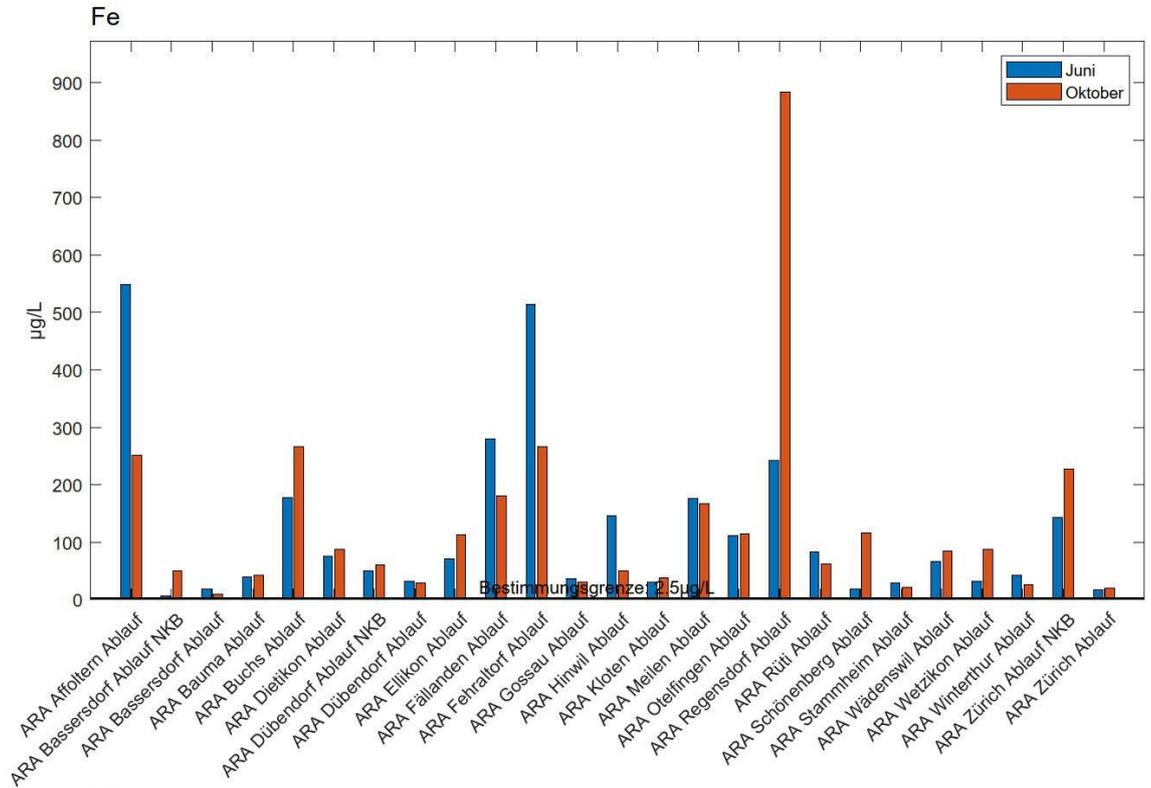


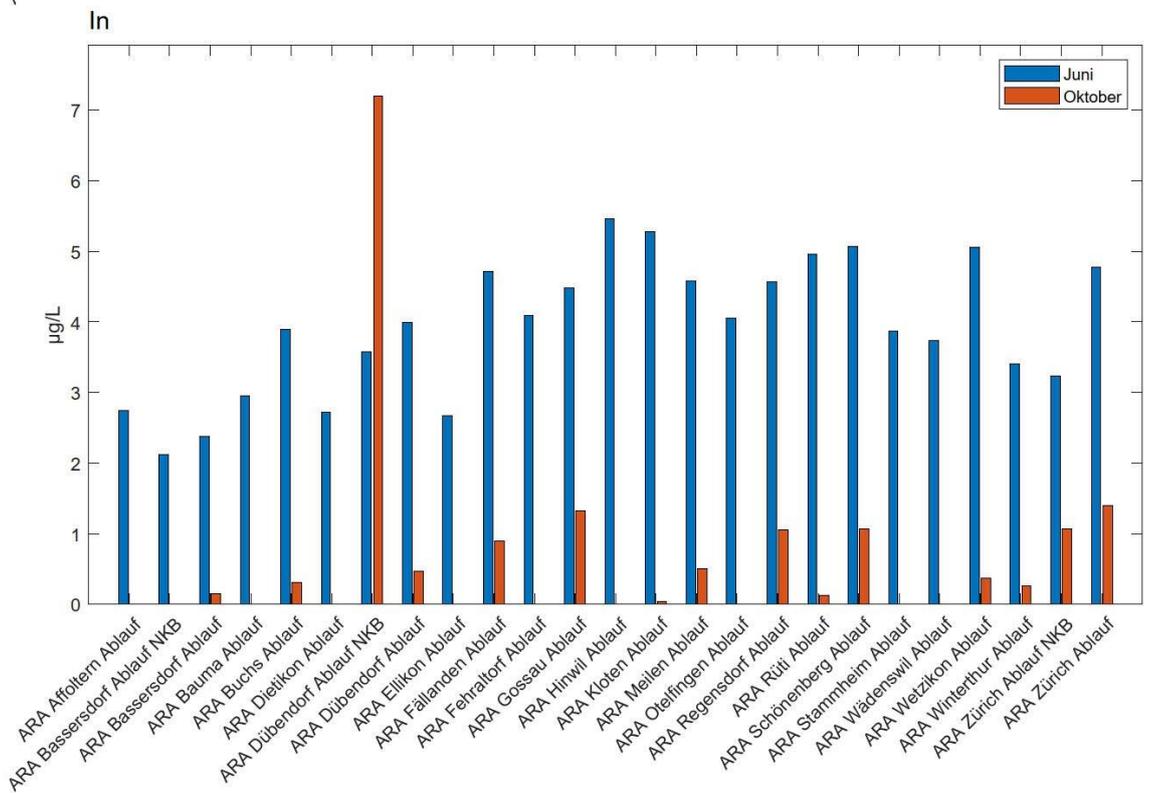
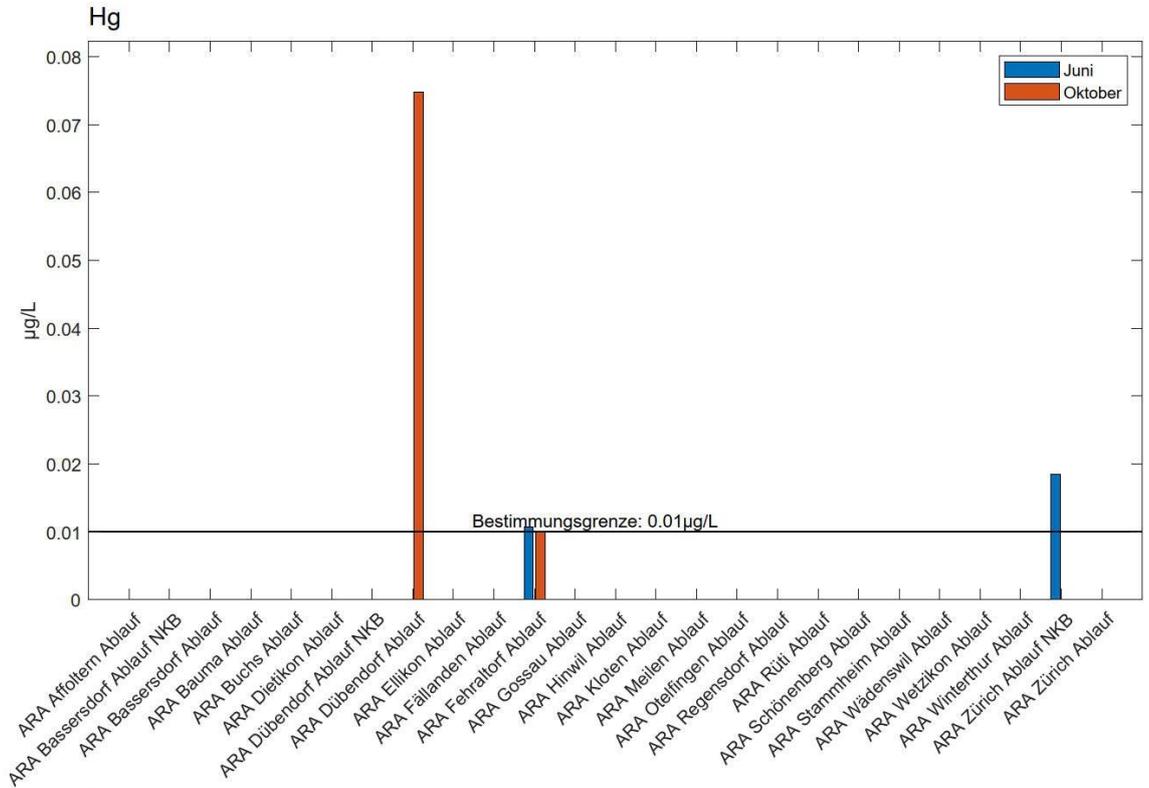


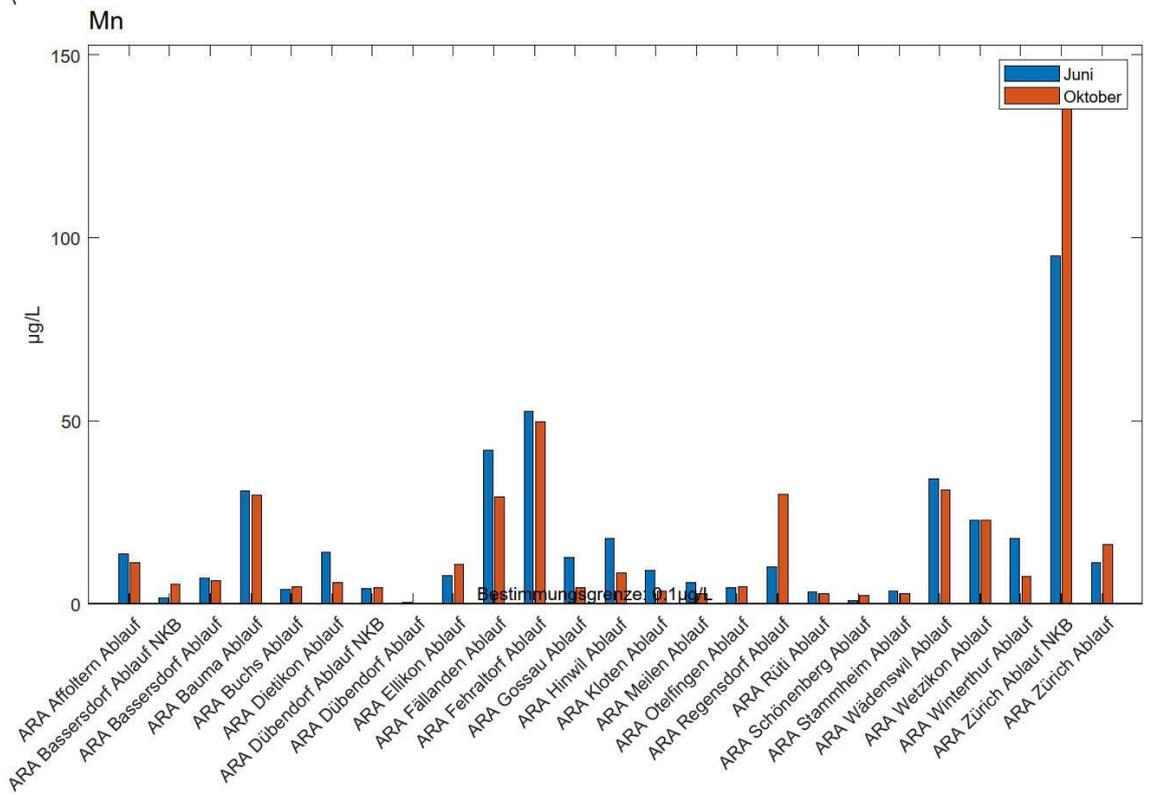
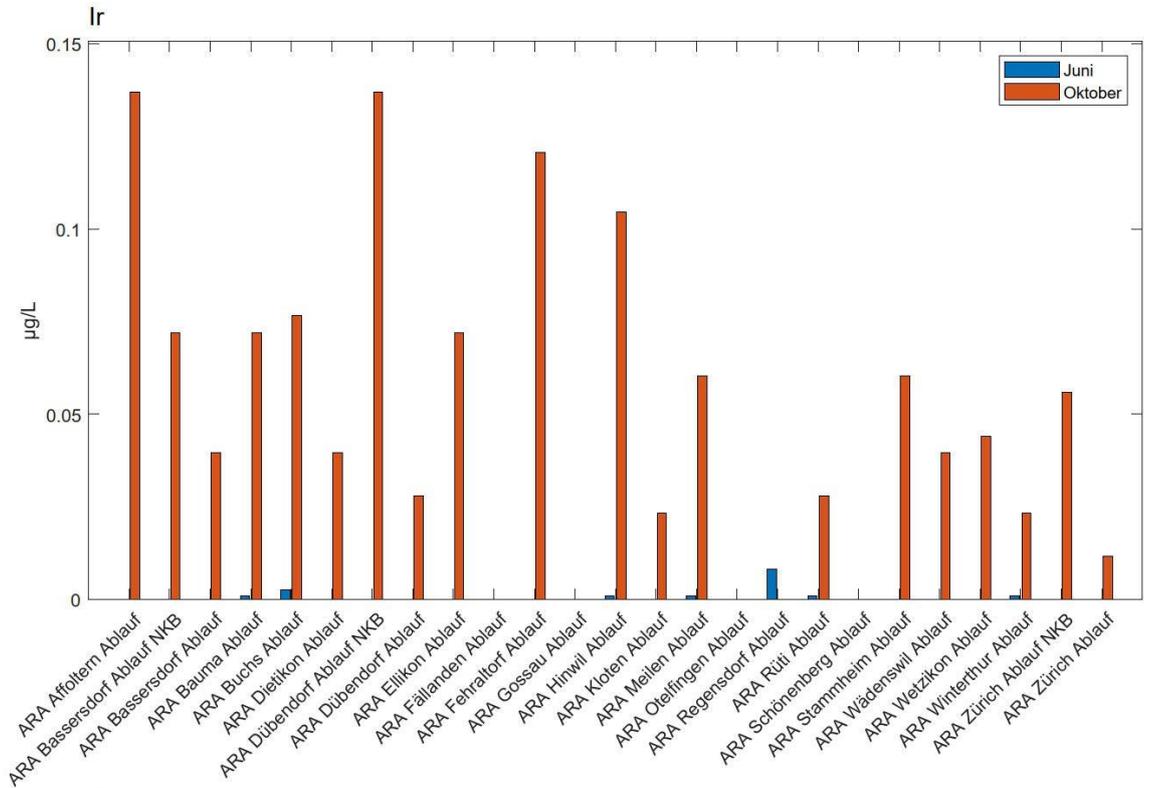


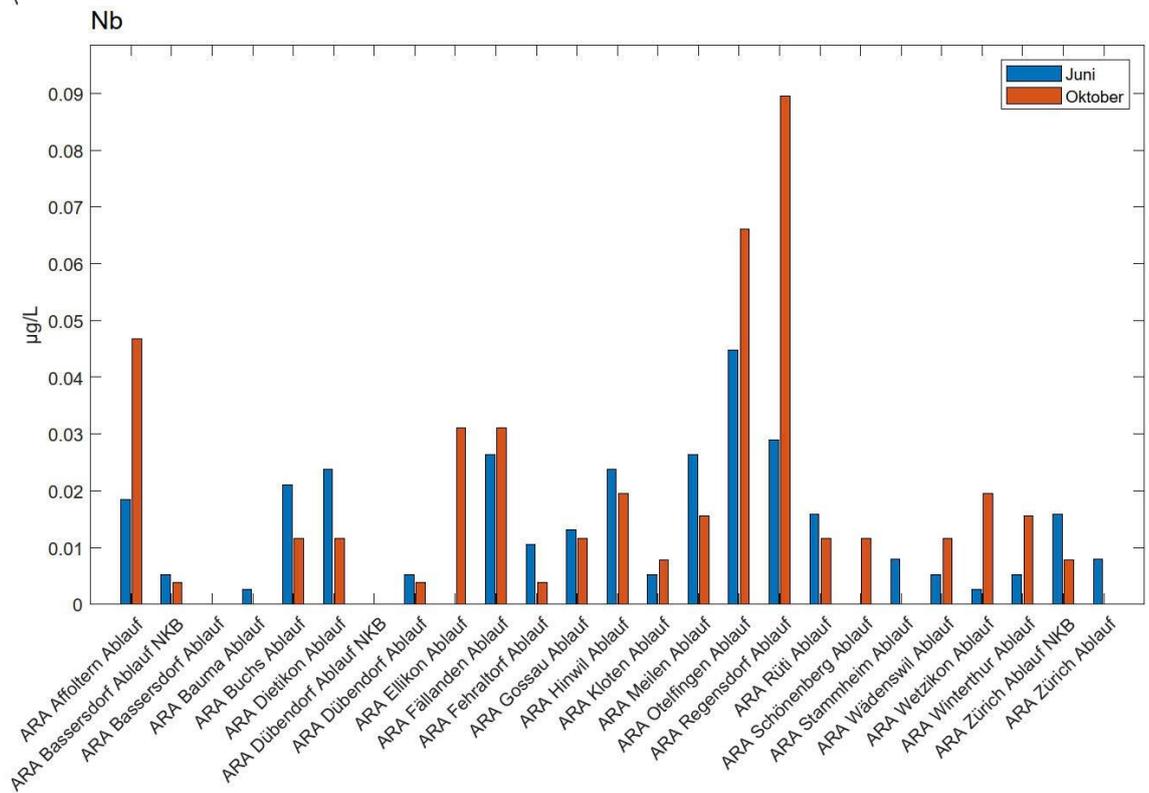
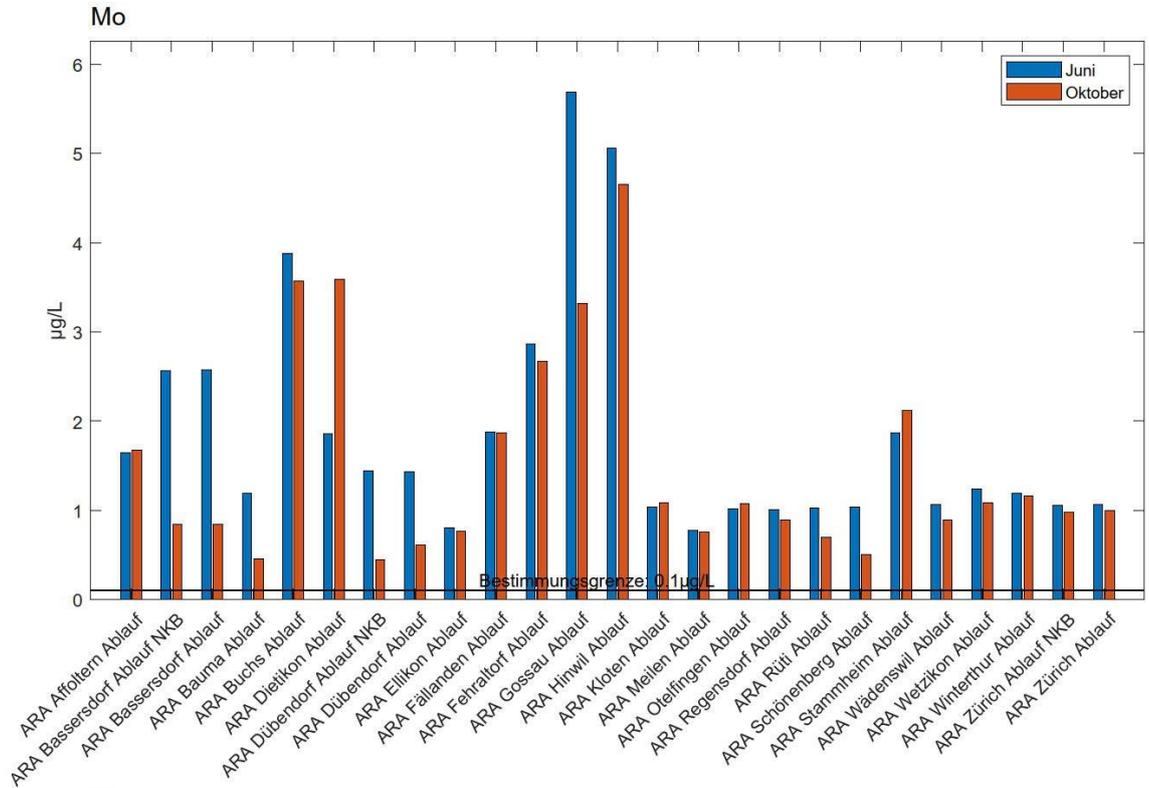


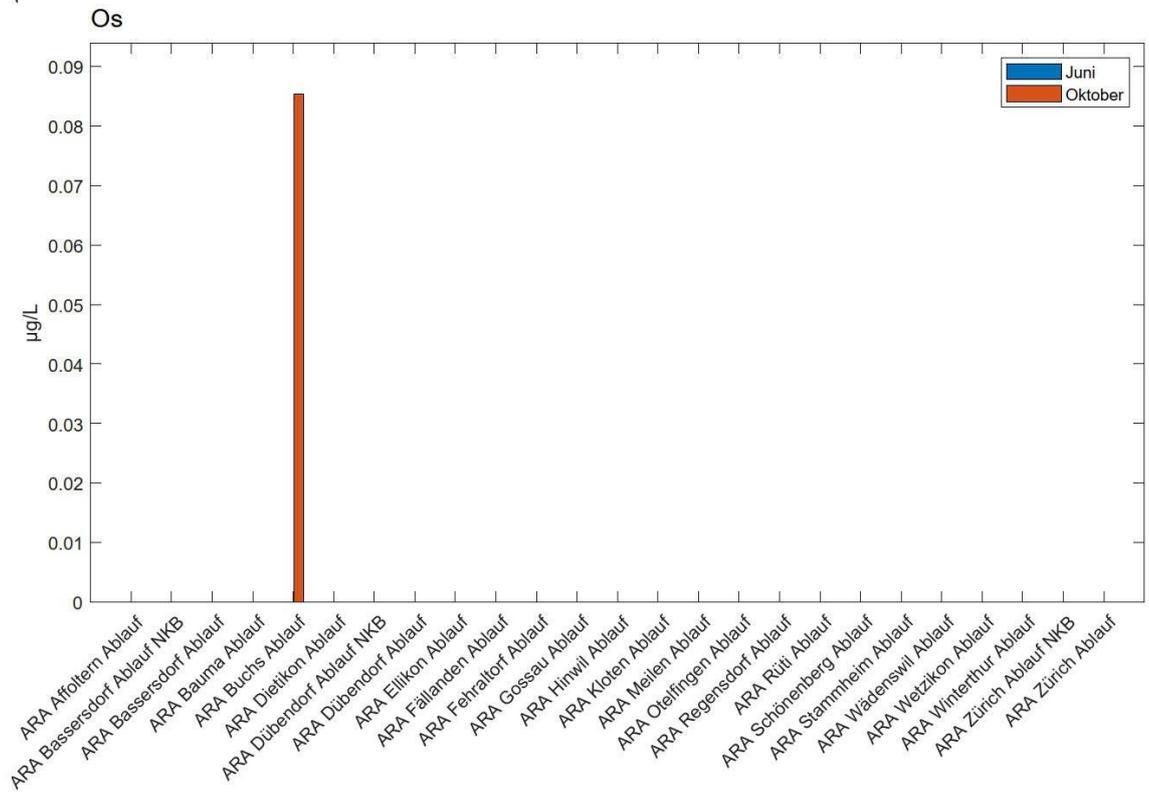
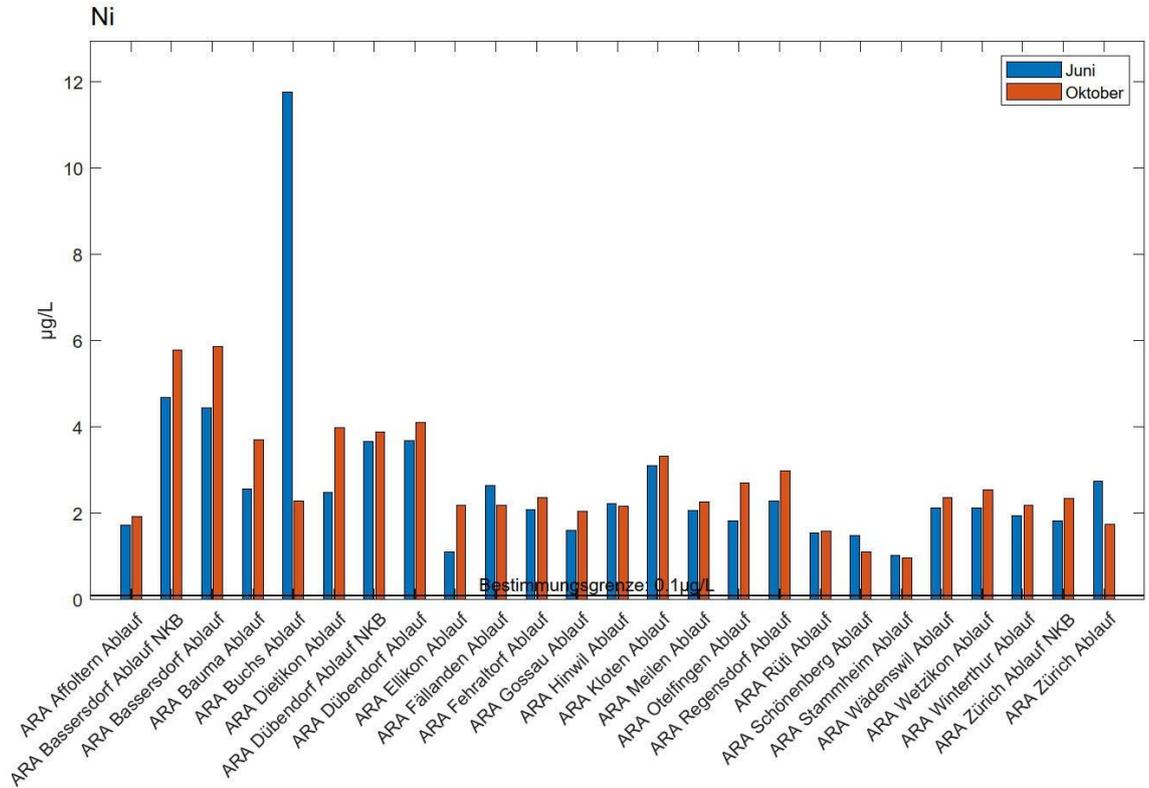


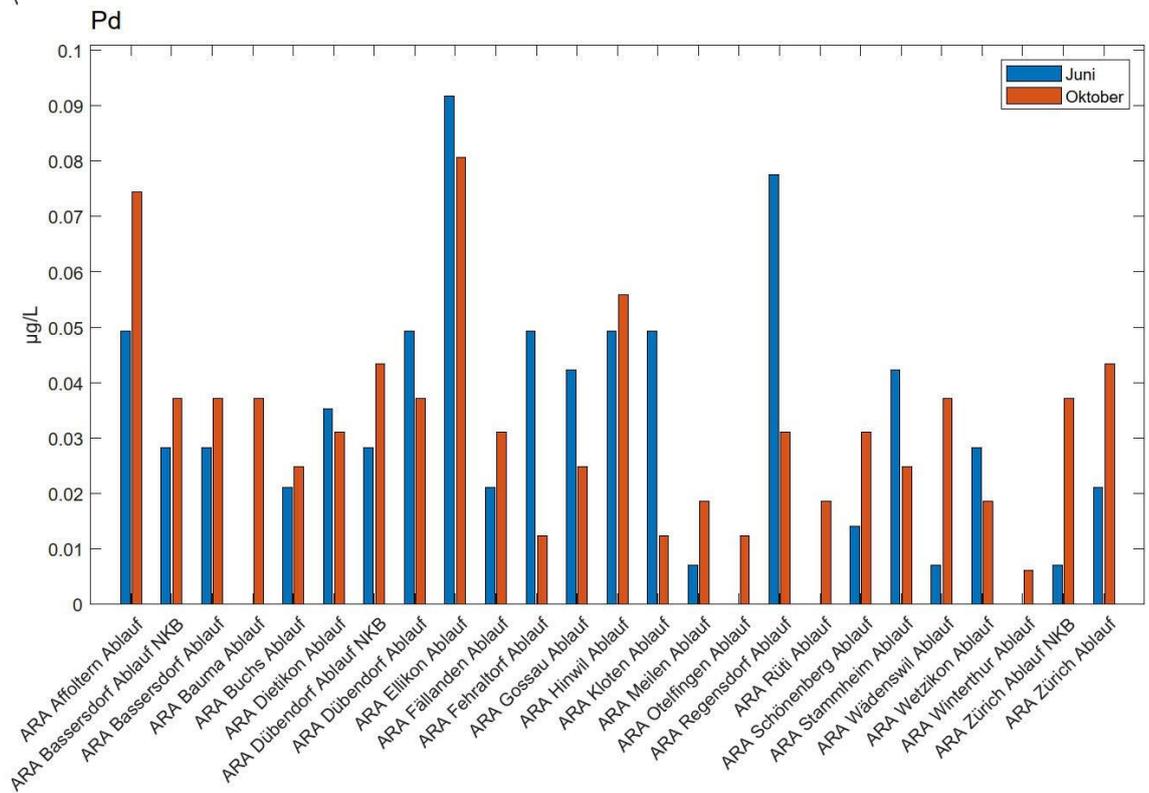
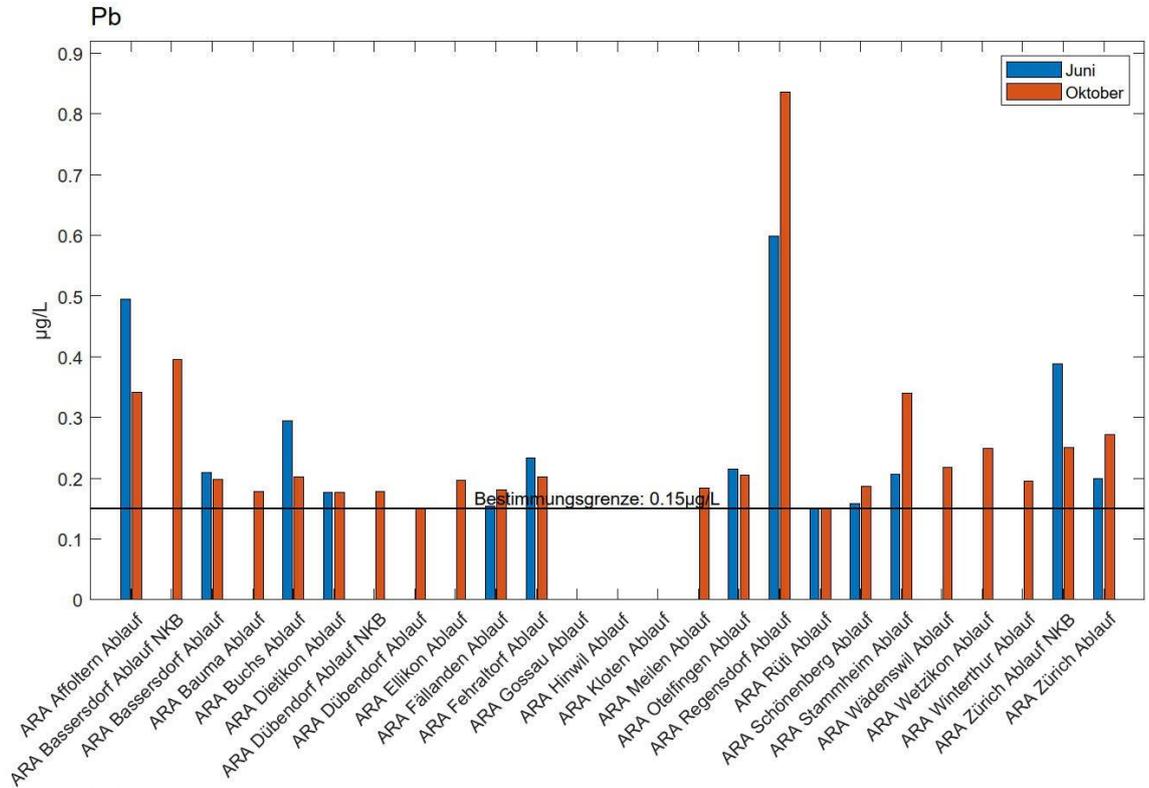


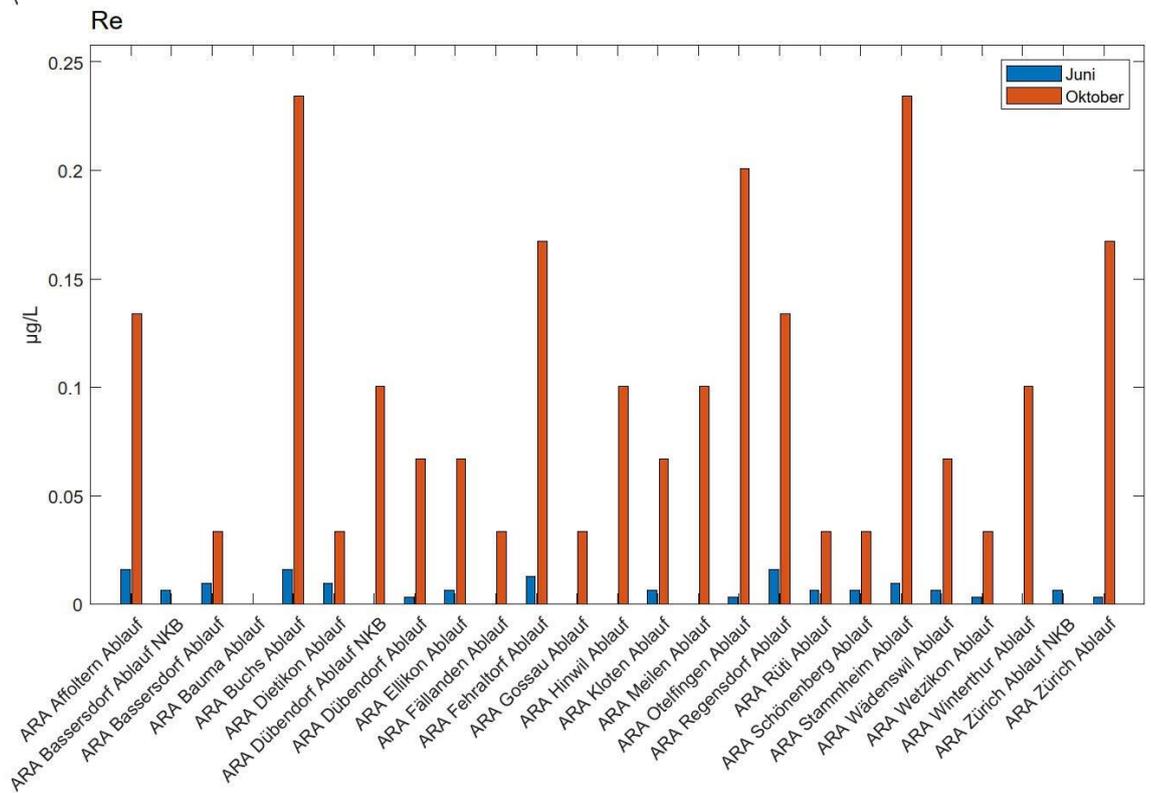
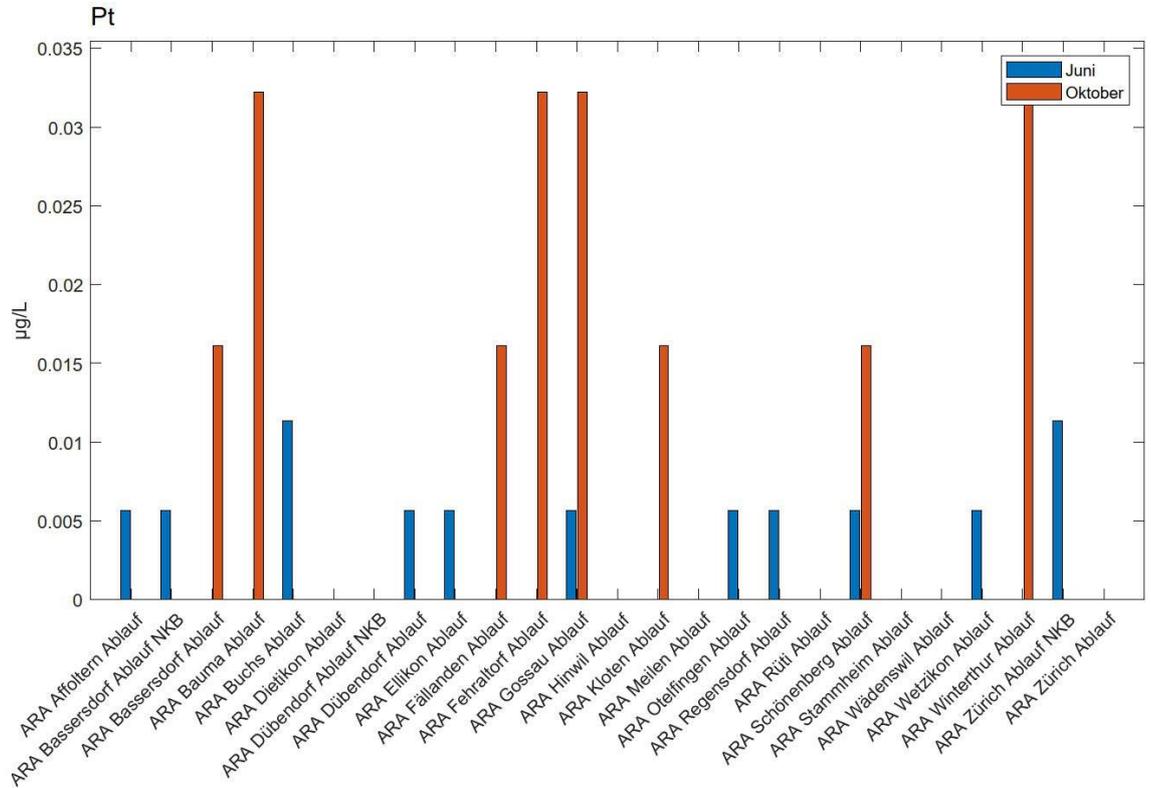


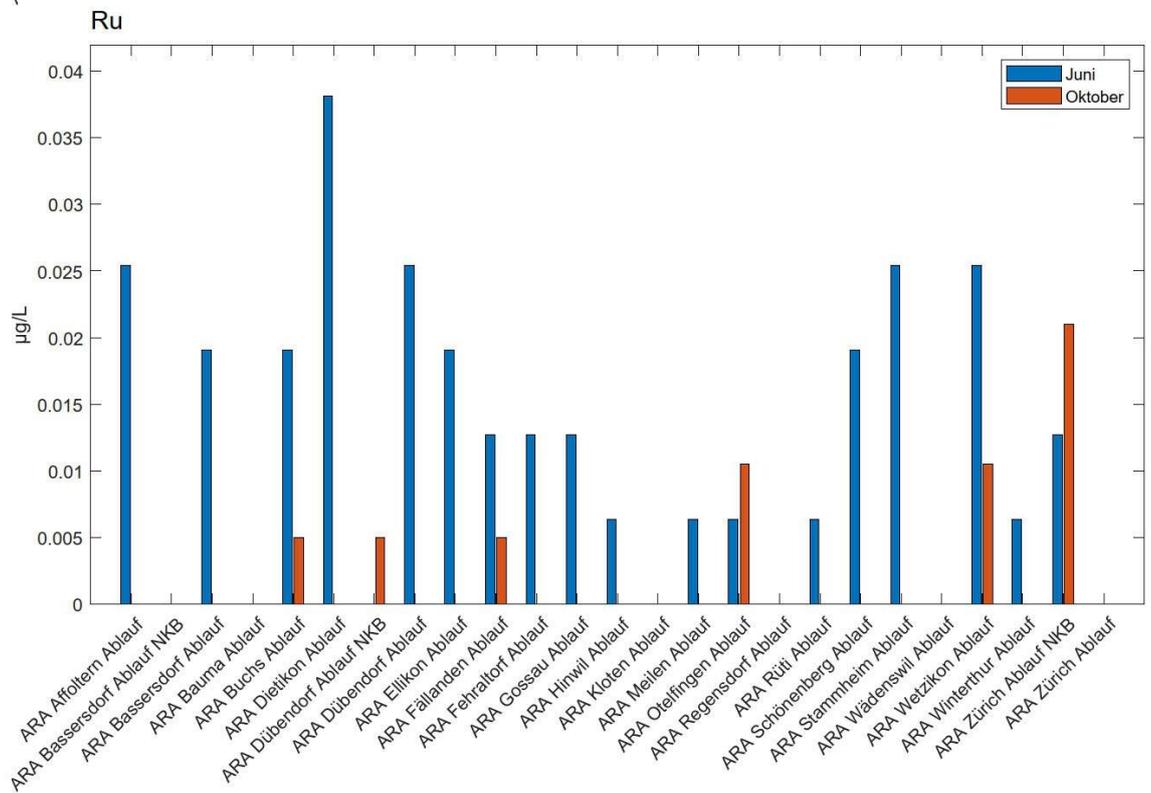
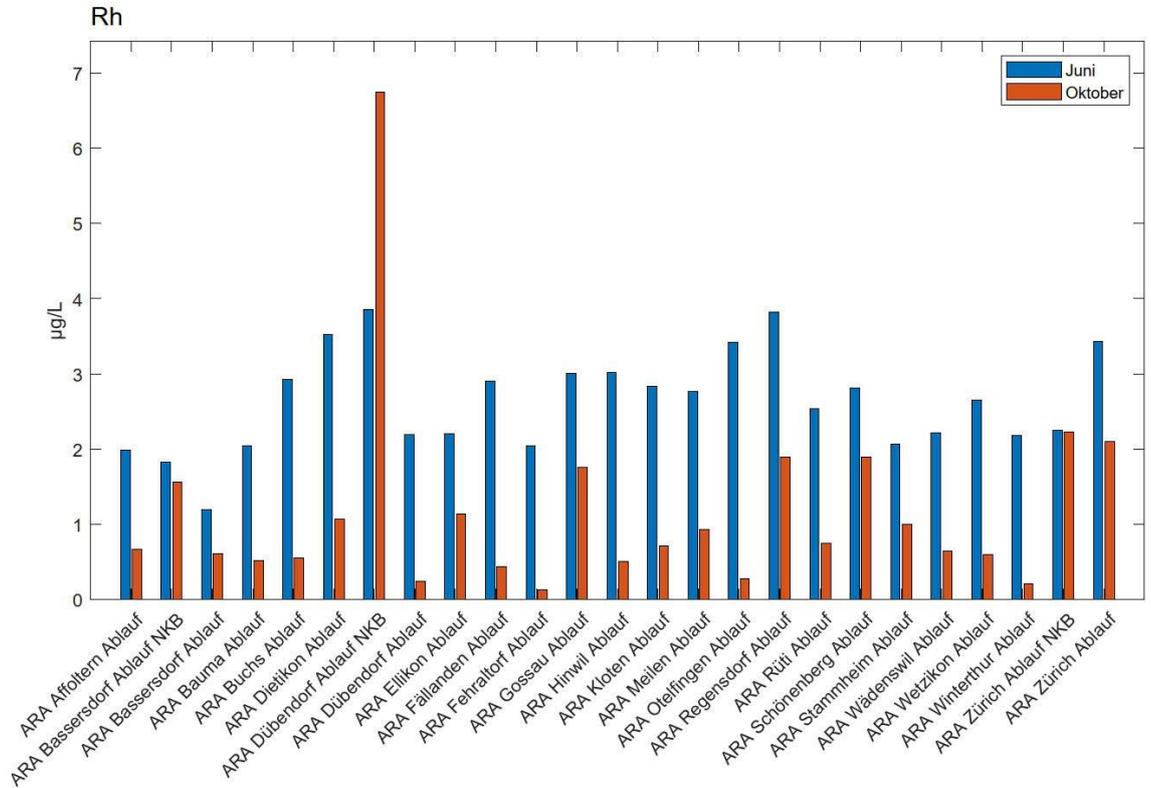


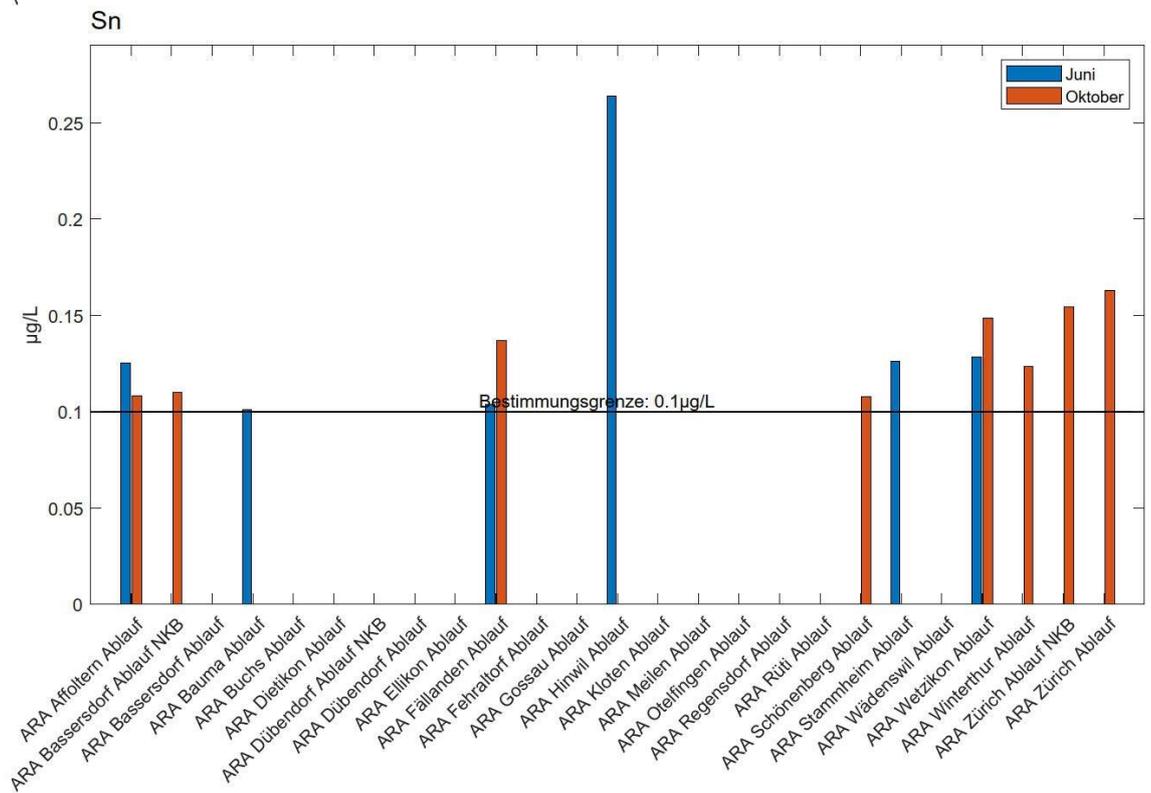
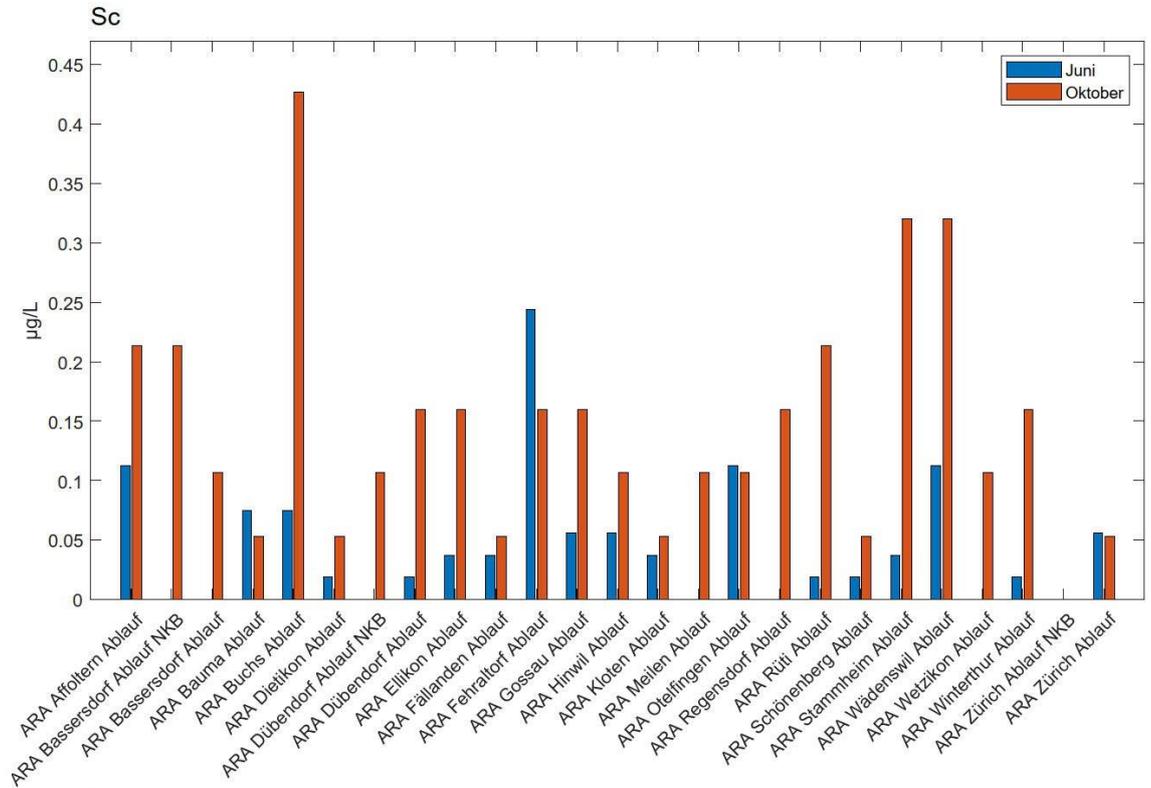


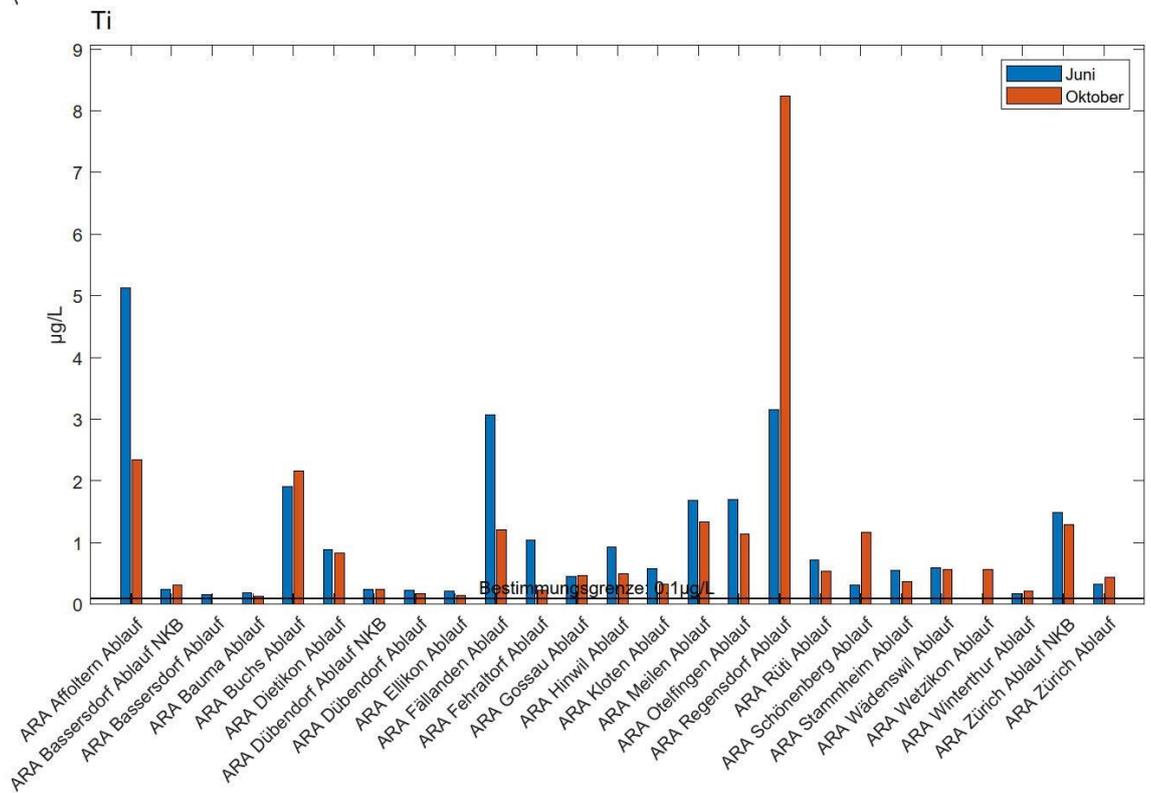
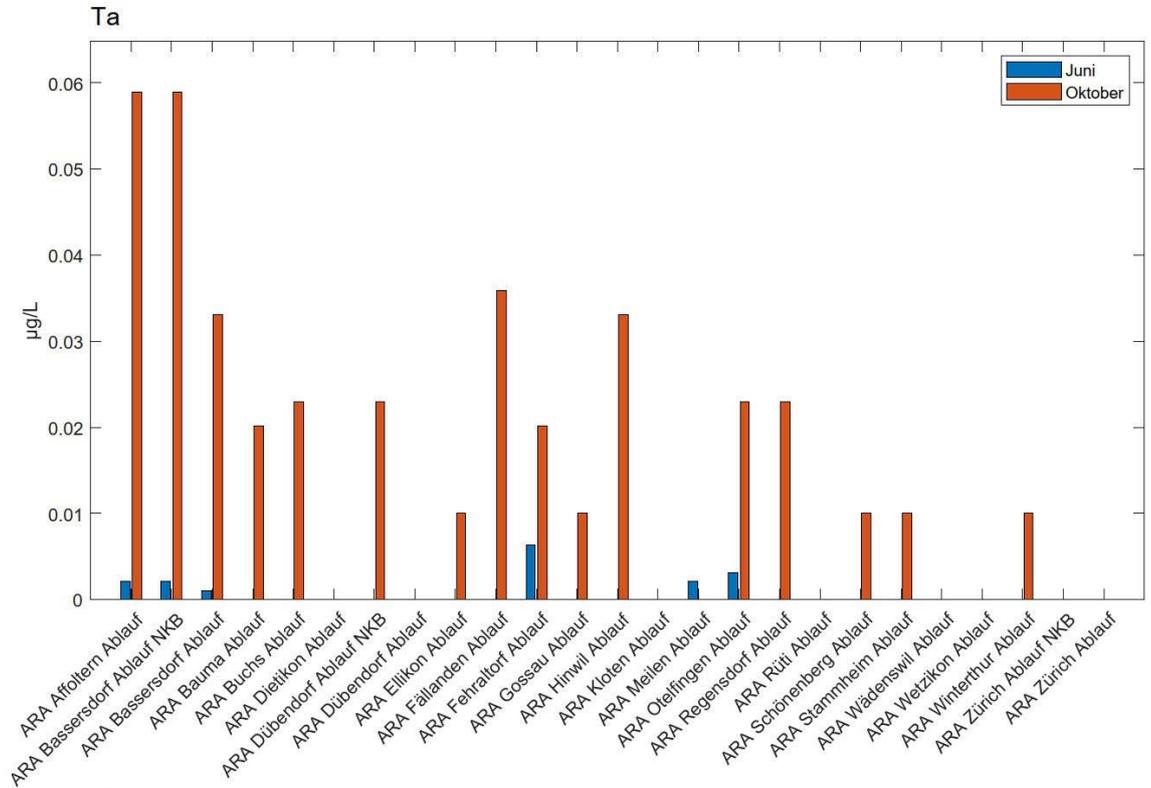


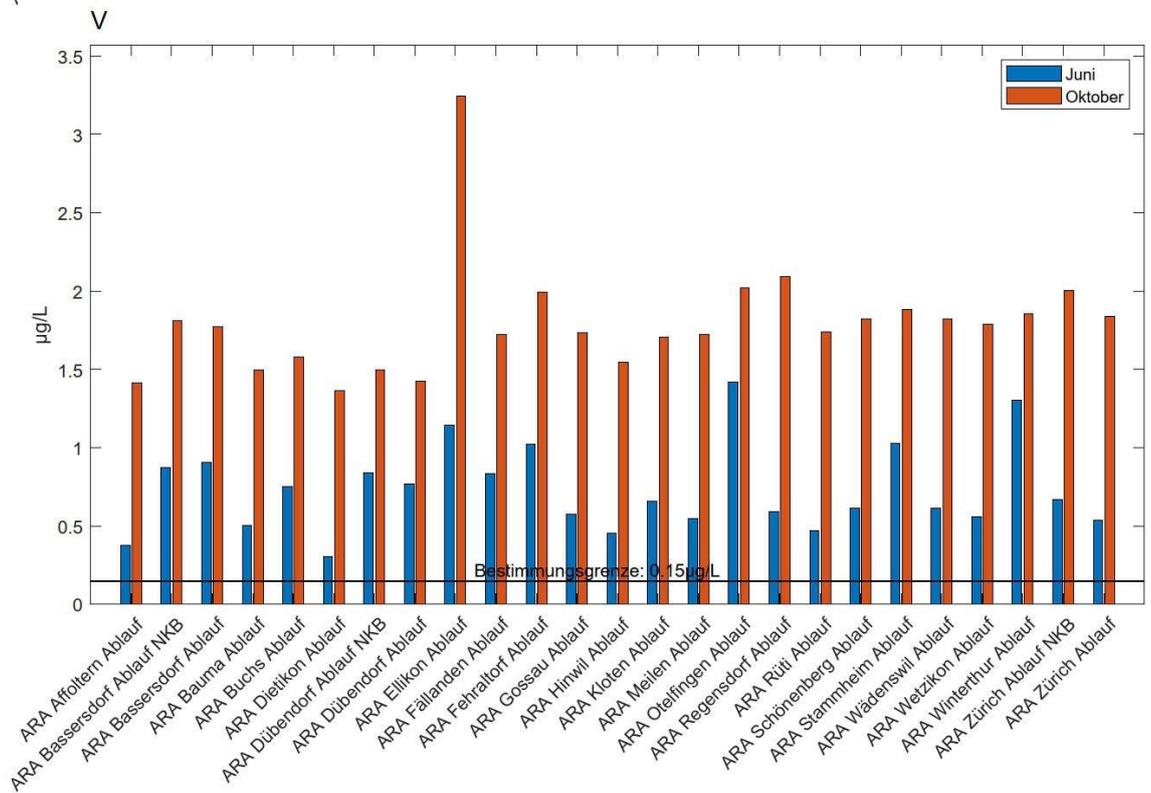
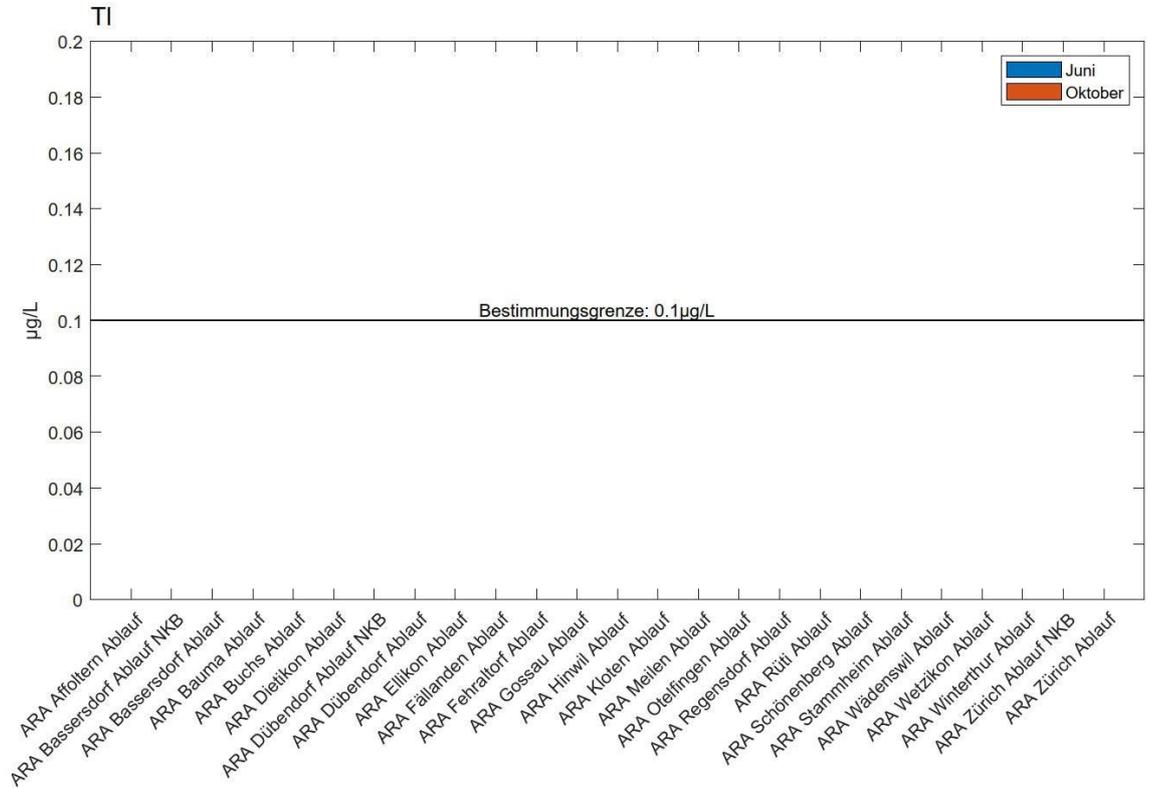


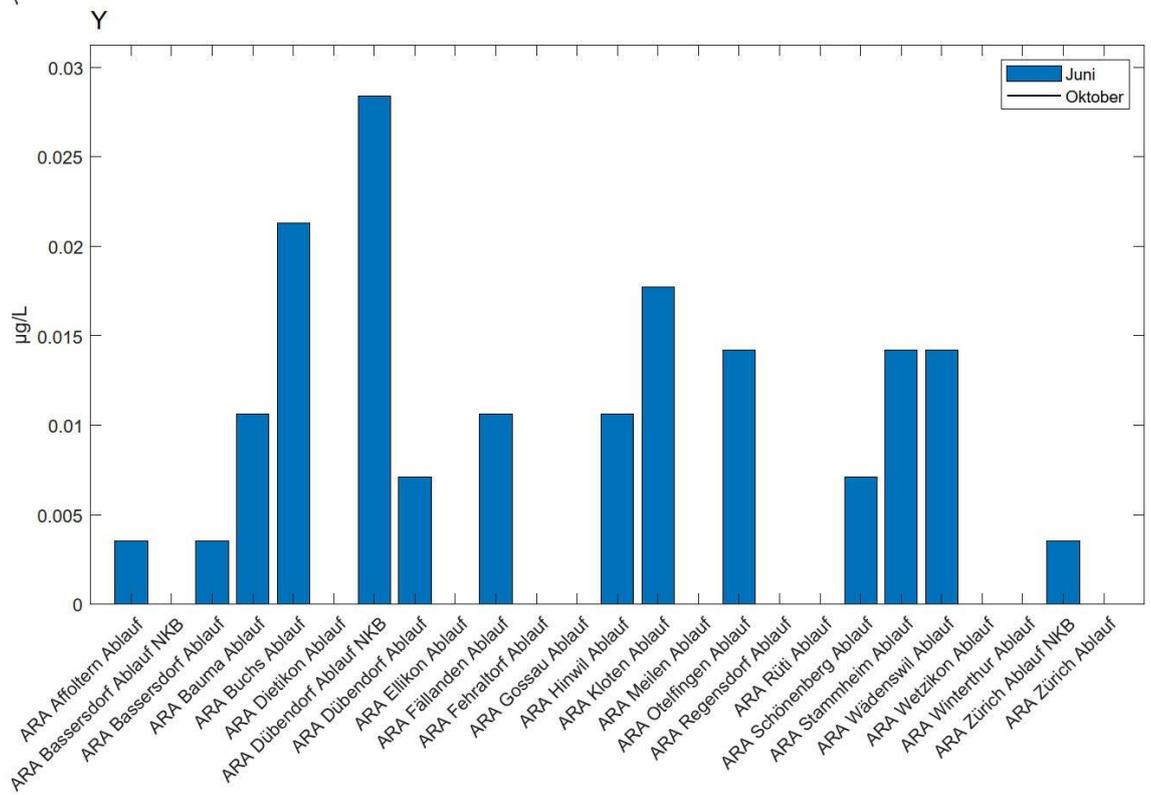
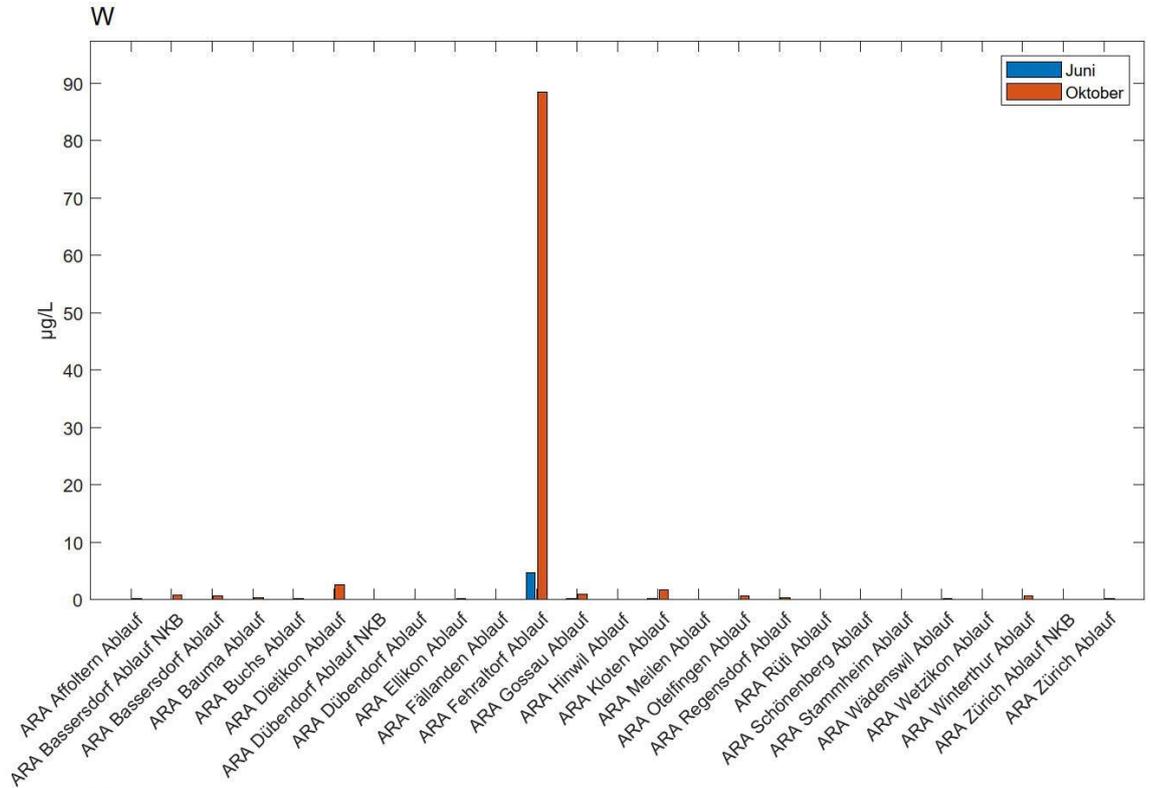


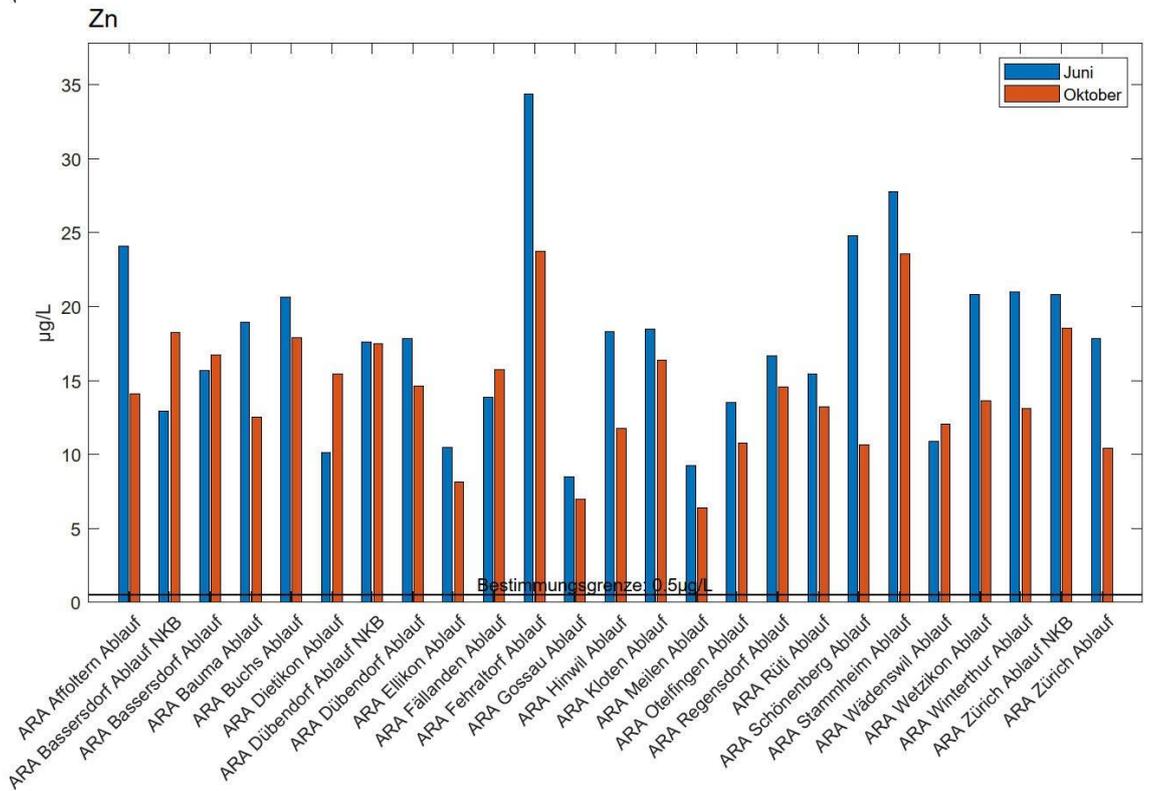
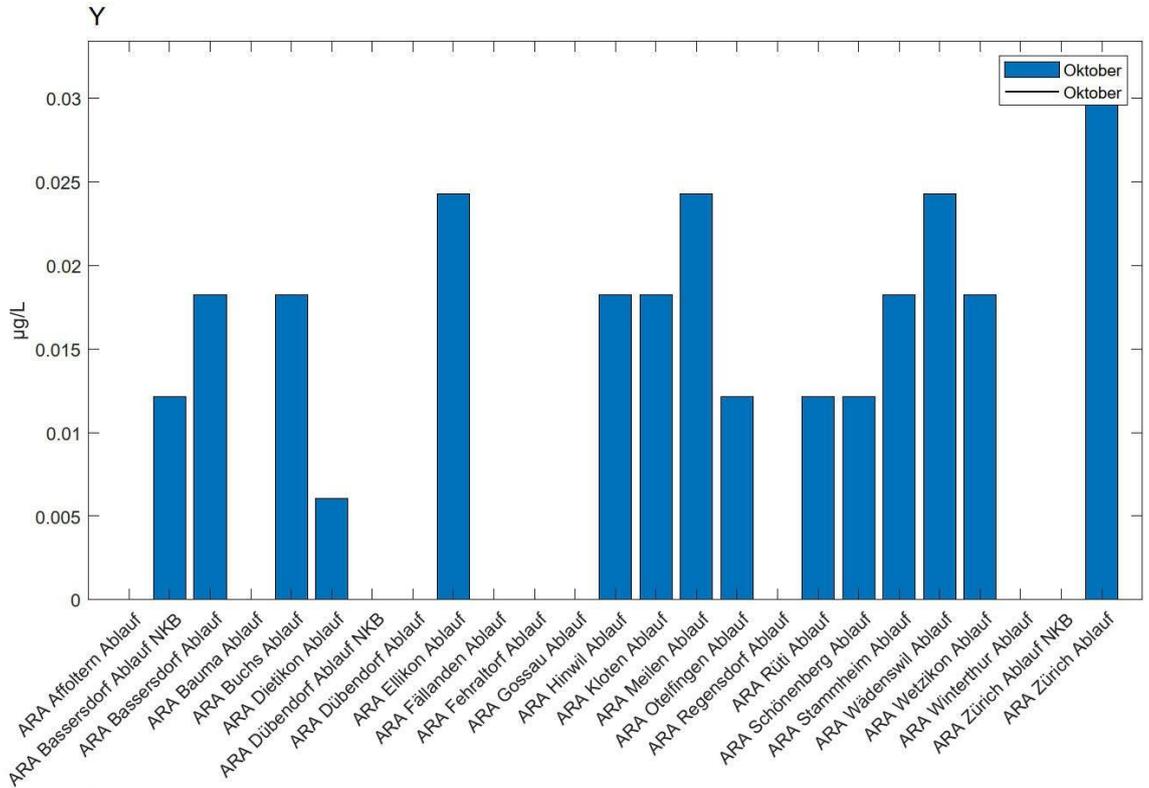


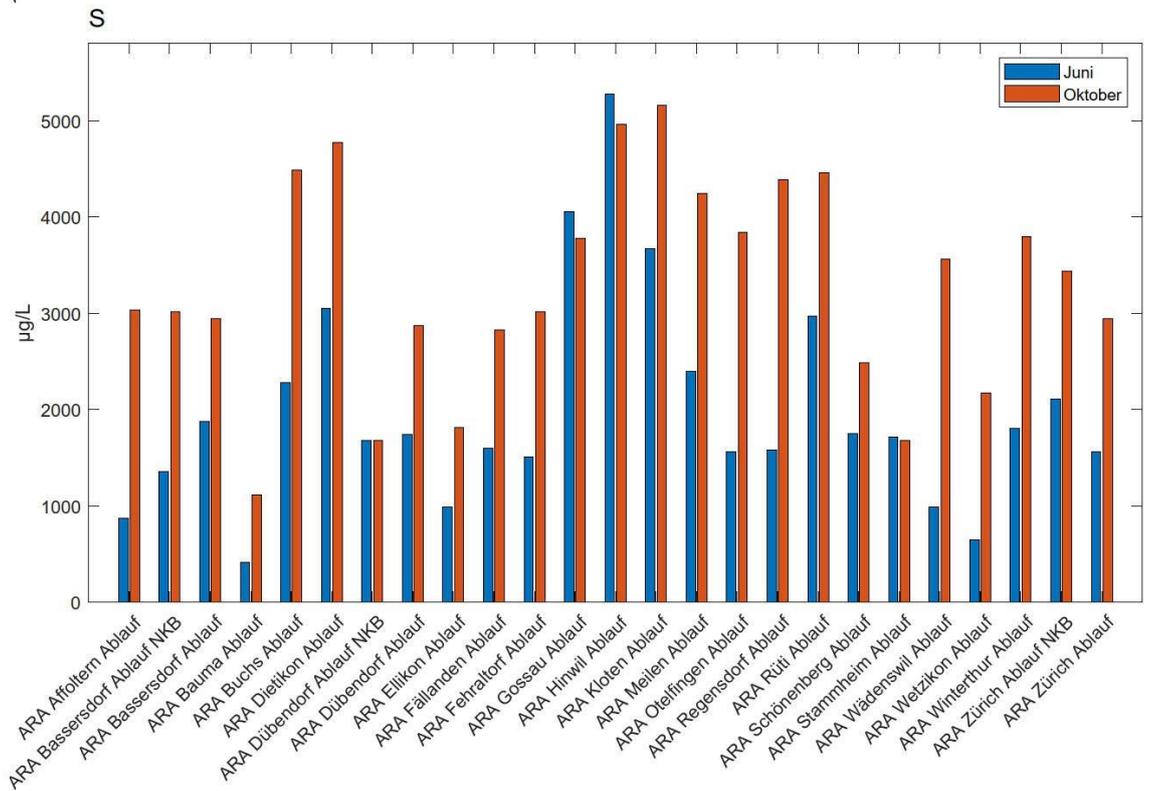
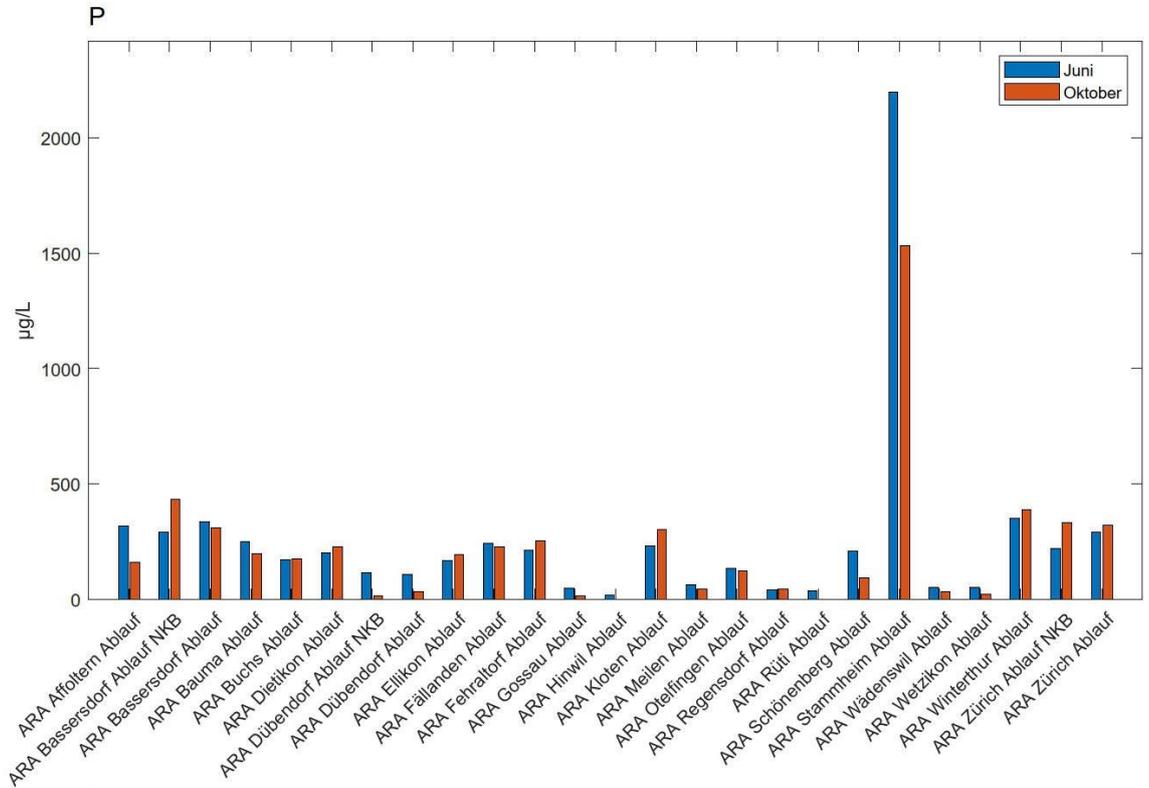


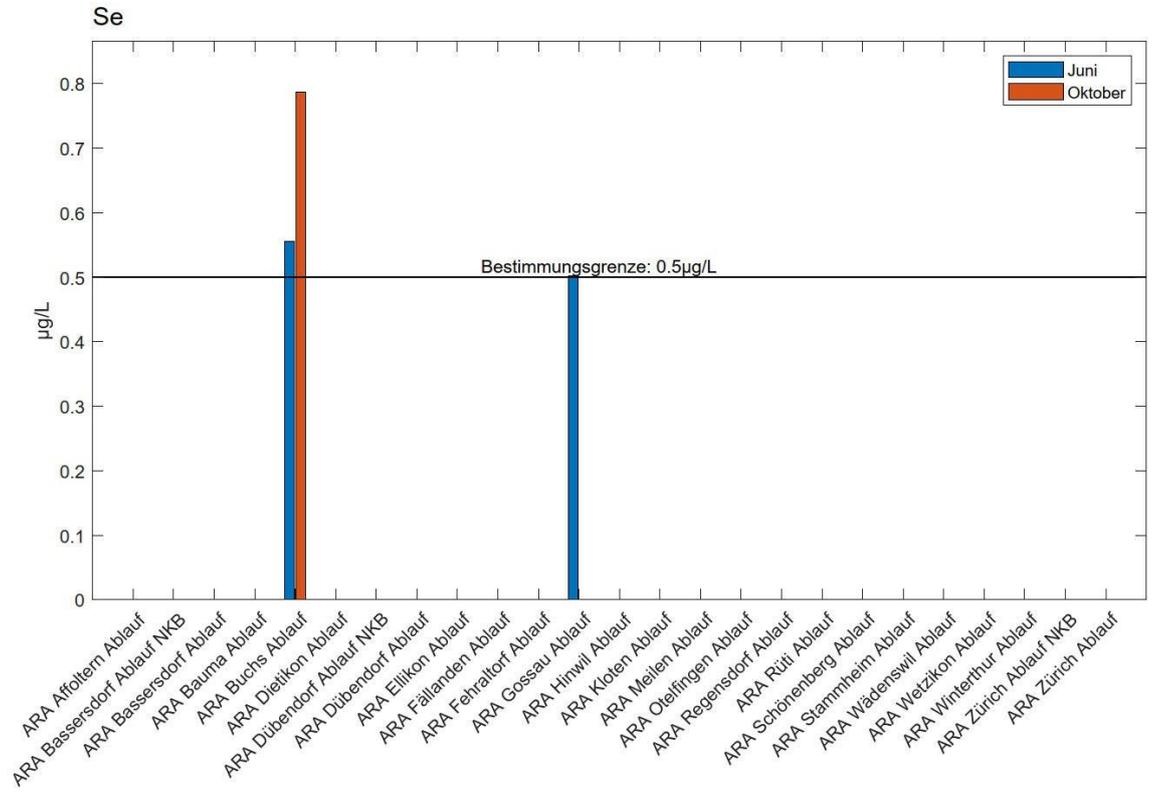




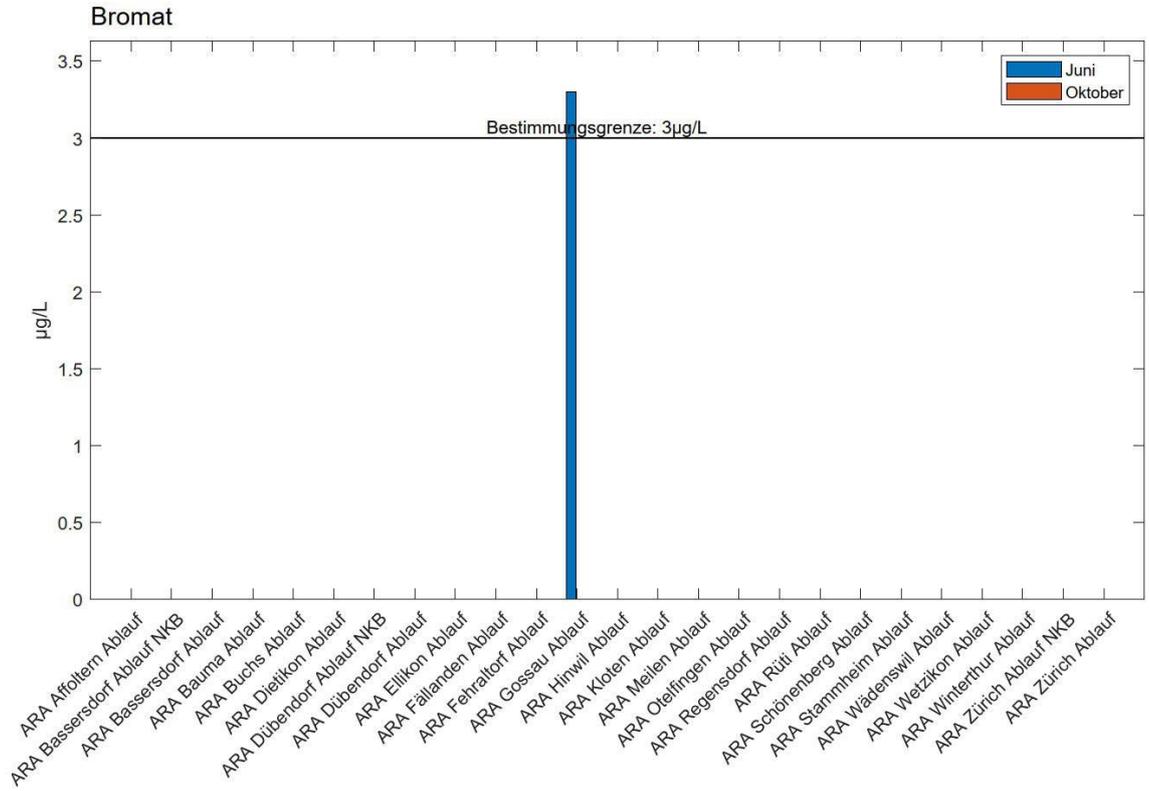


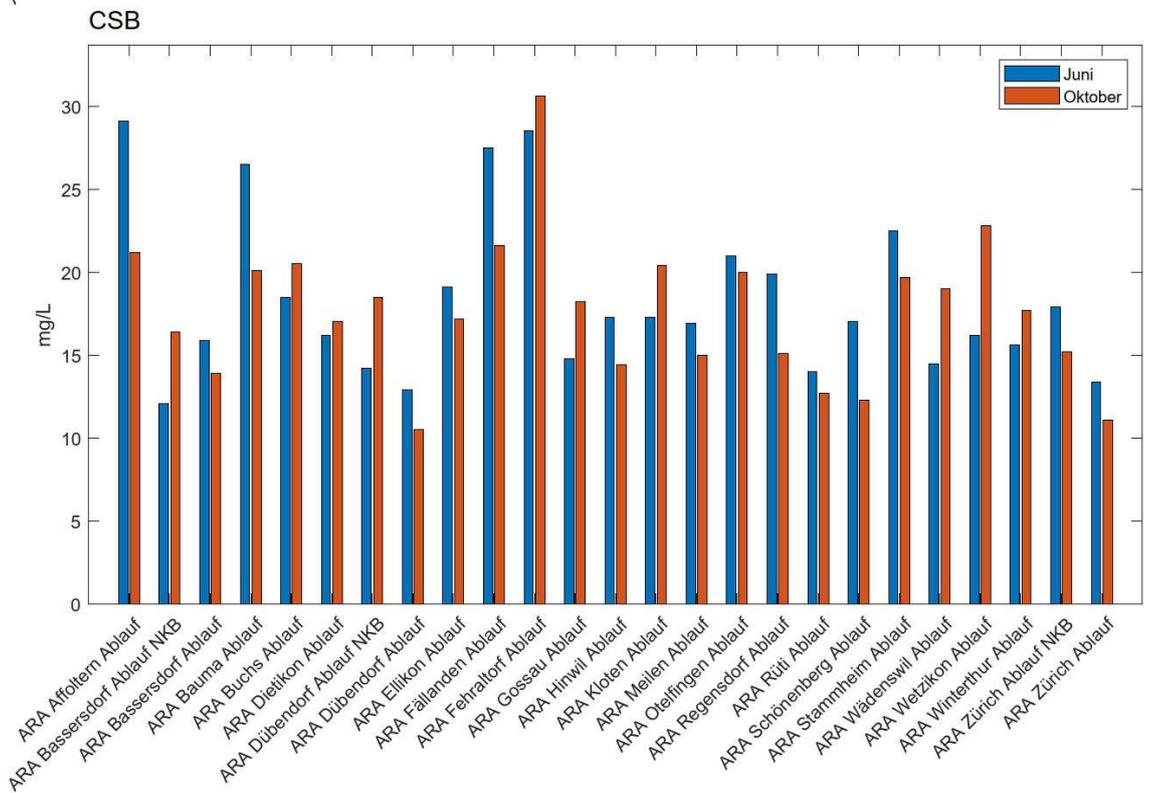
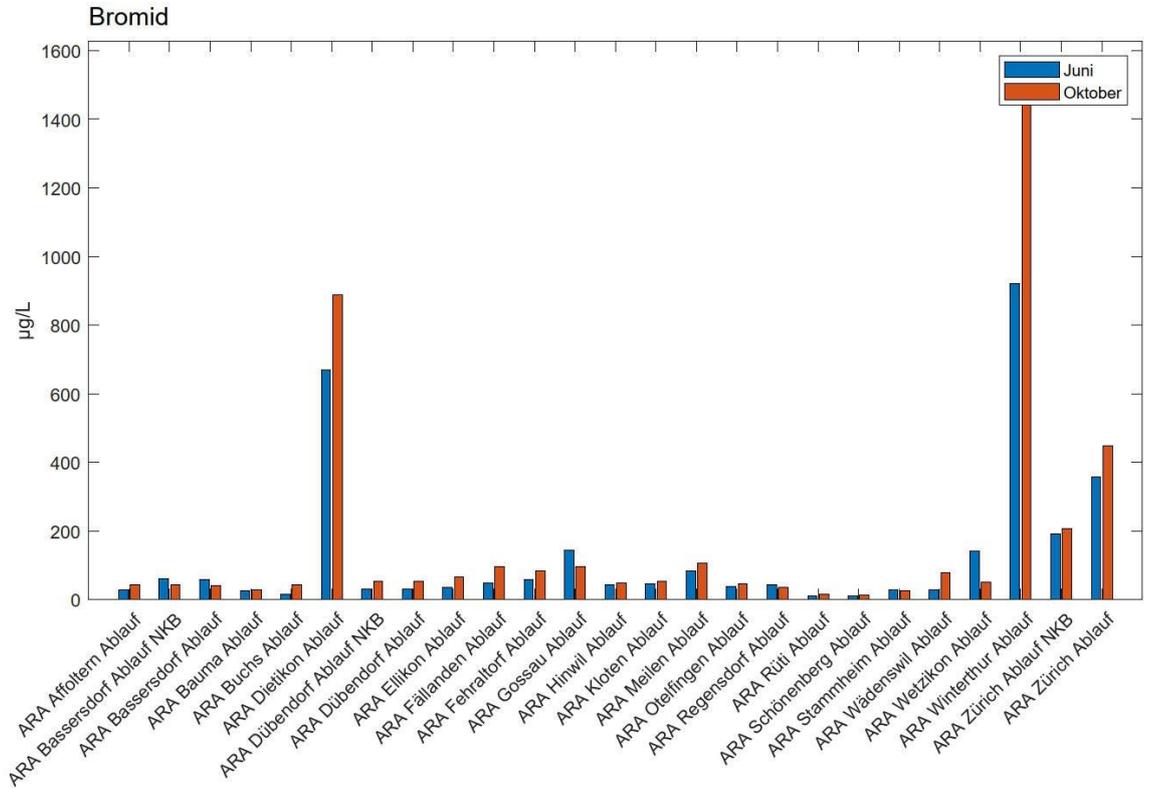


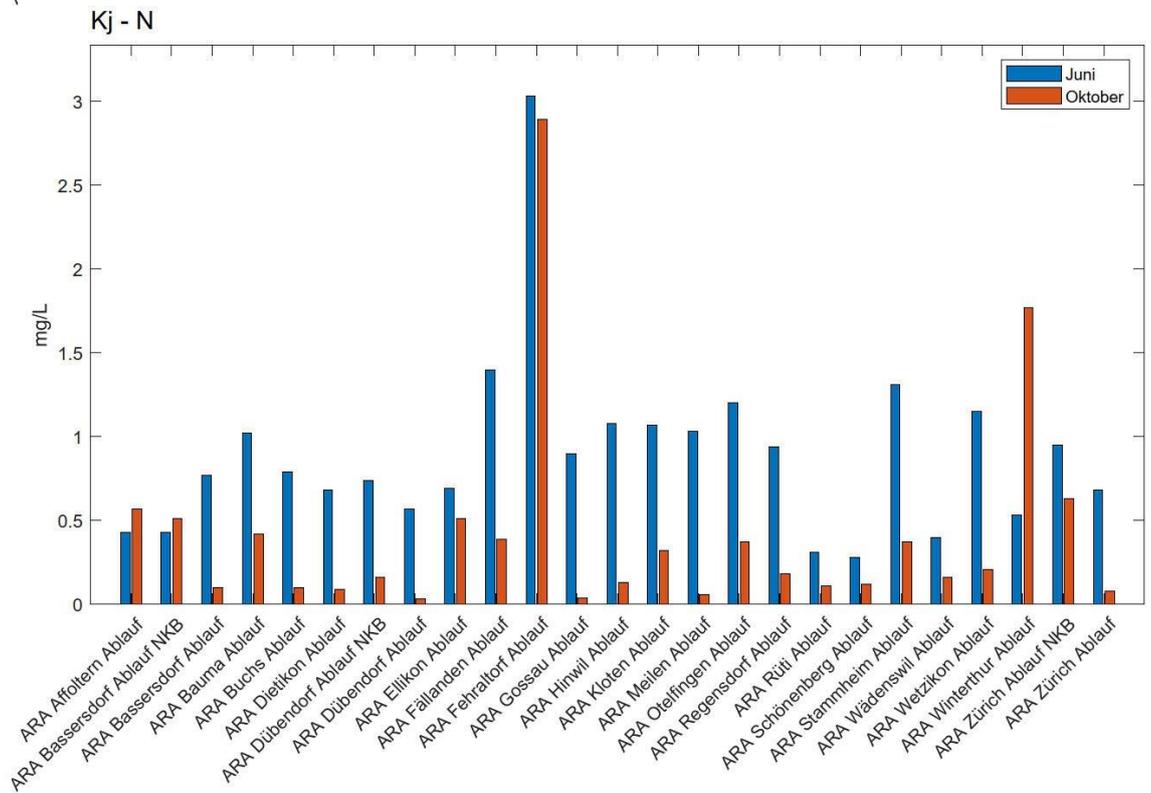
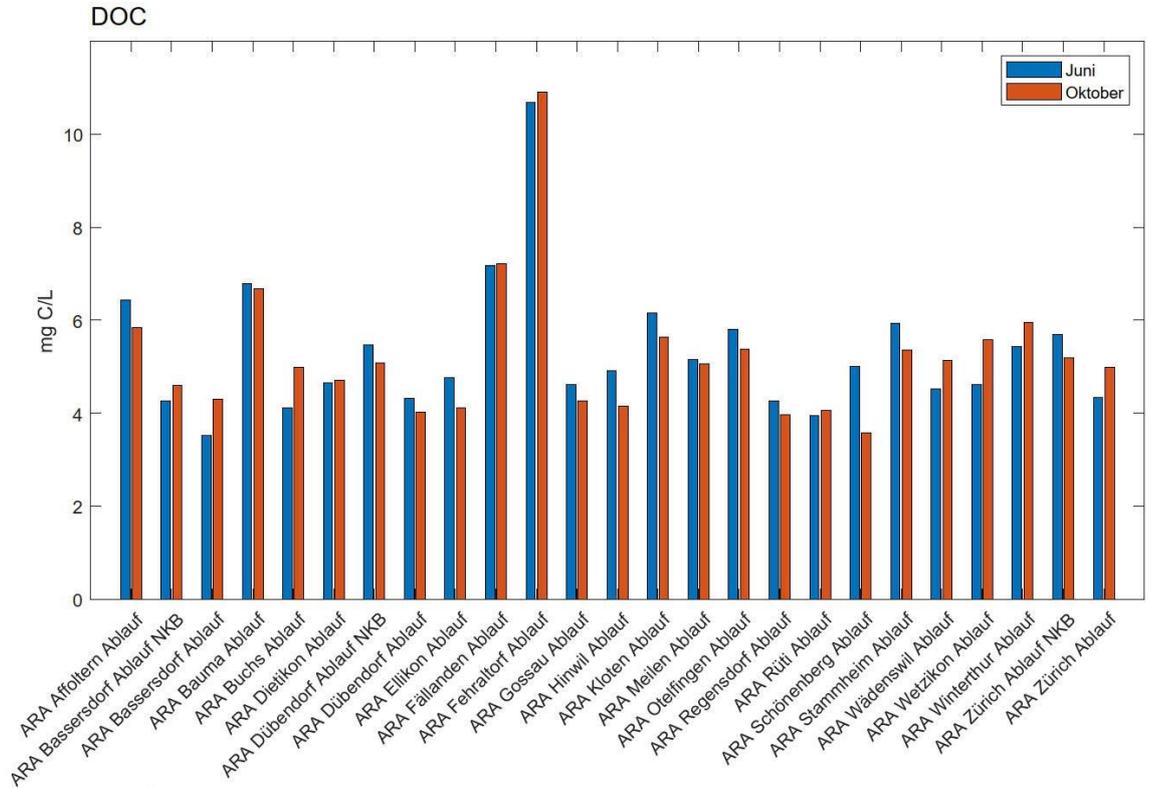


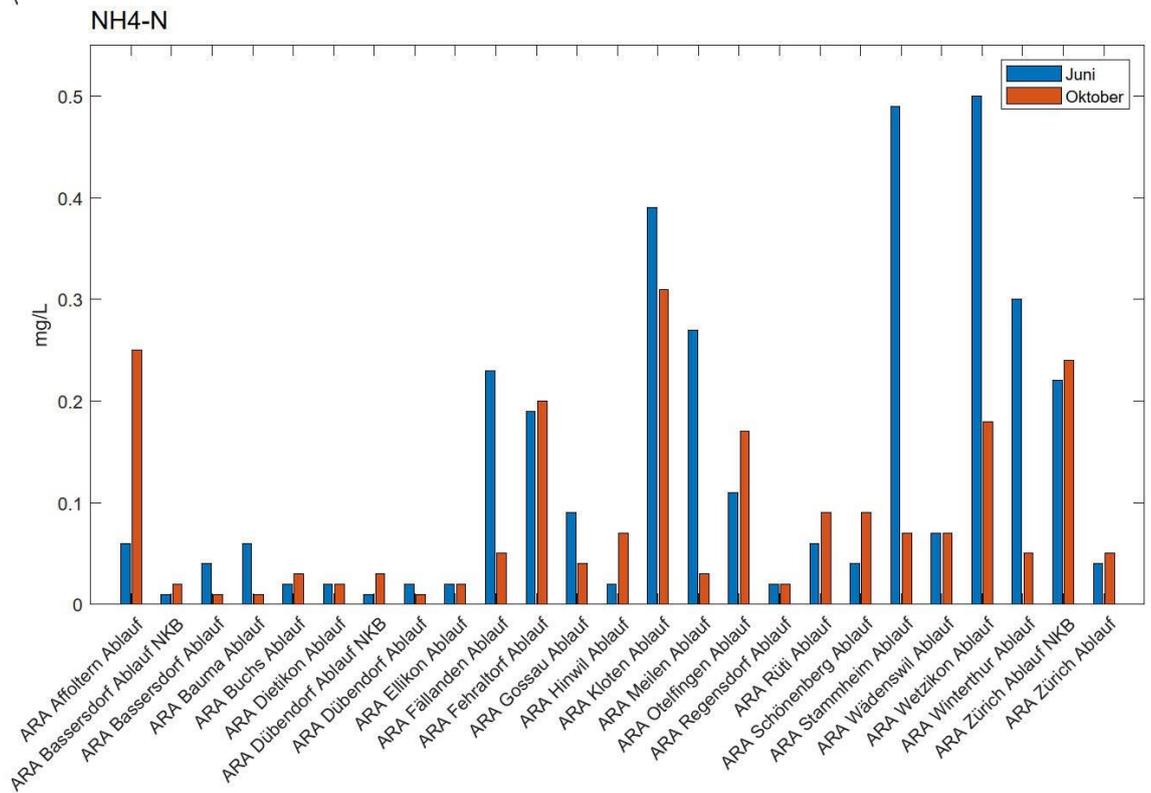
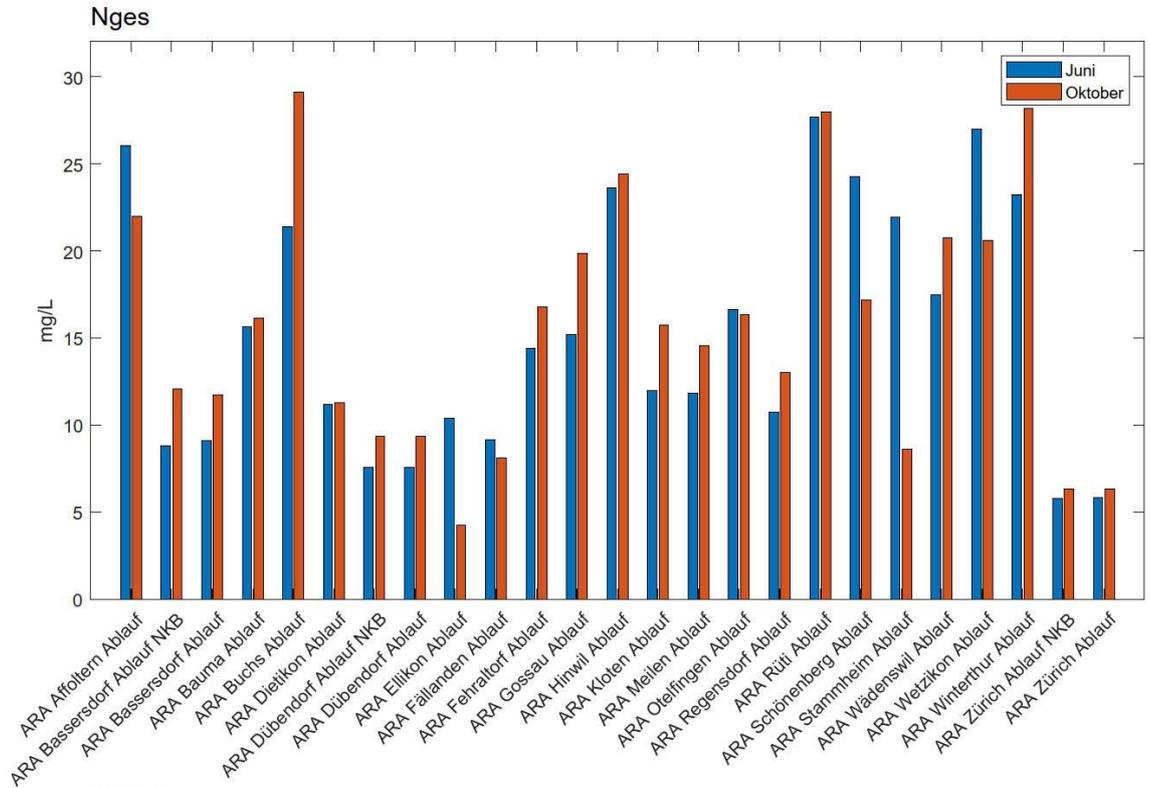


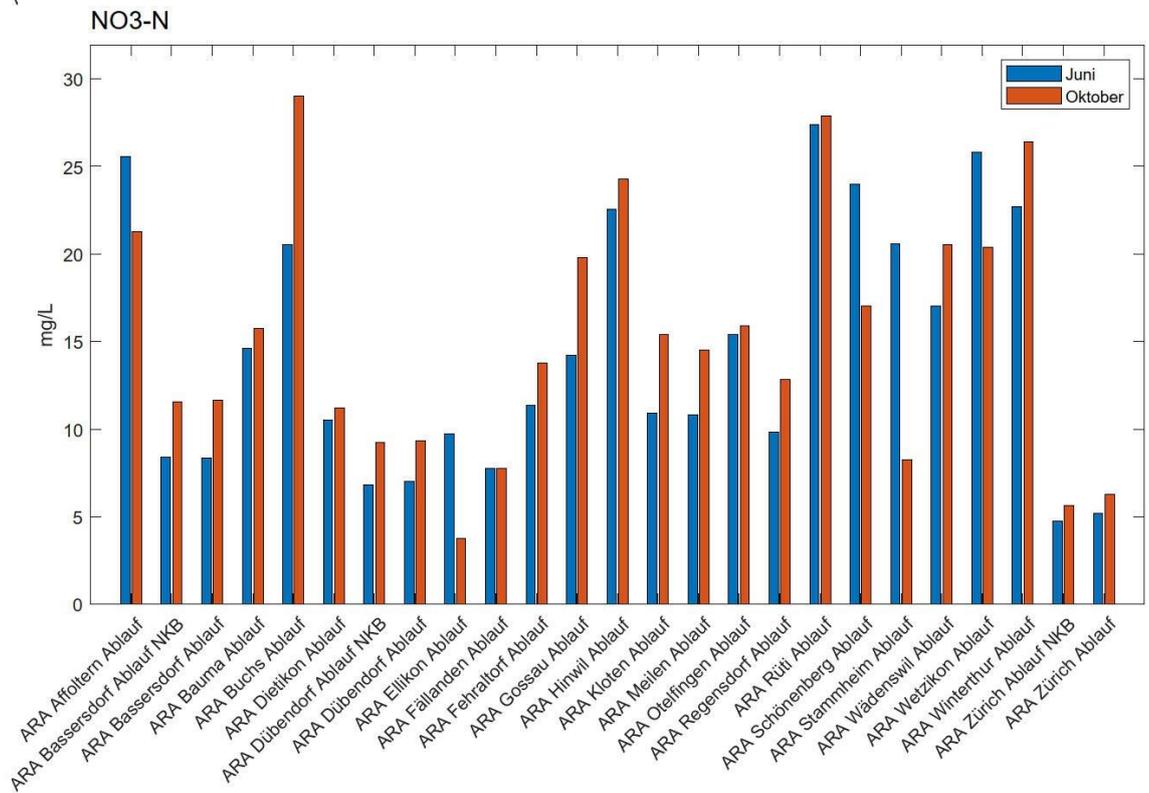
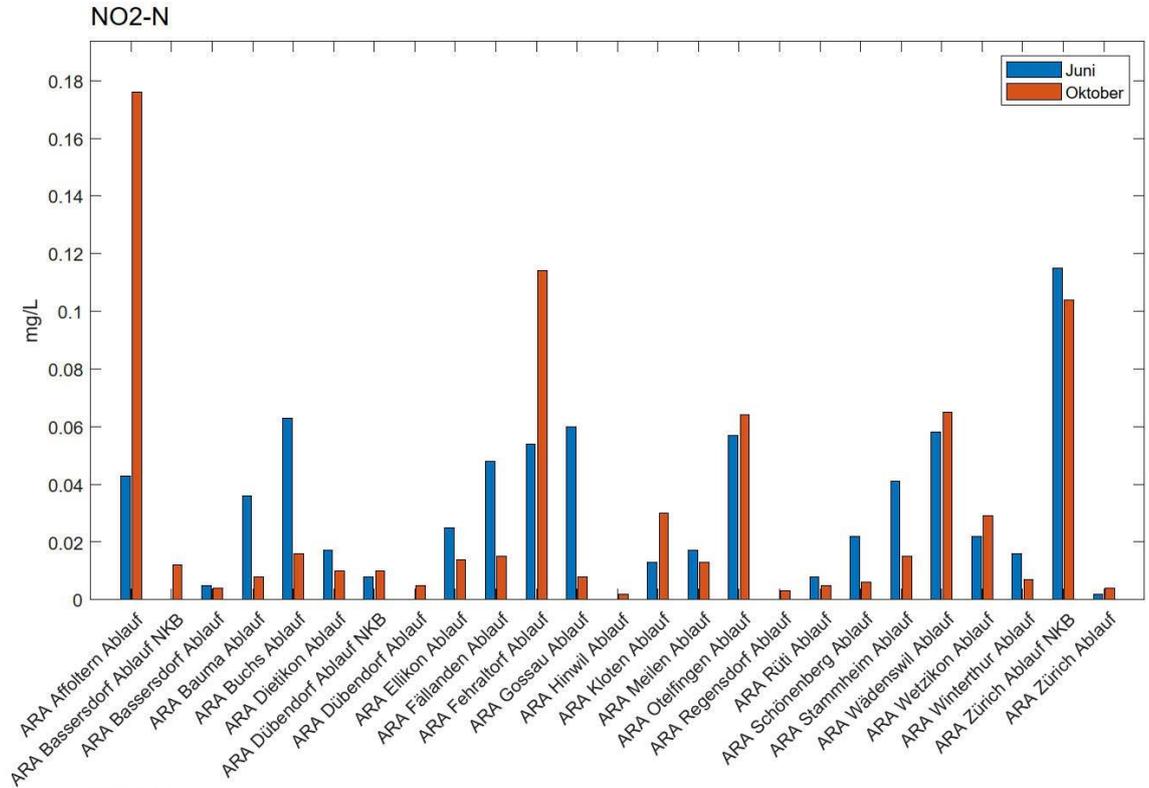
4.13 Standard-Abwasserparameter

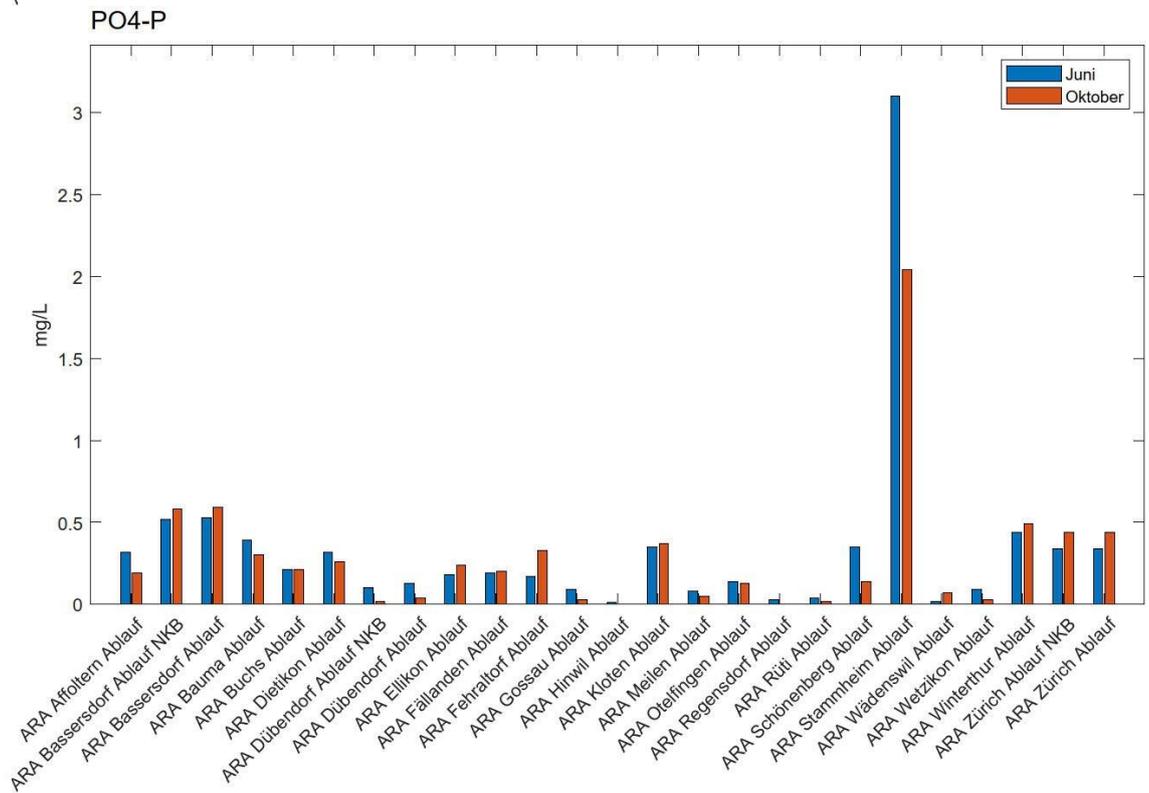
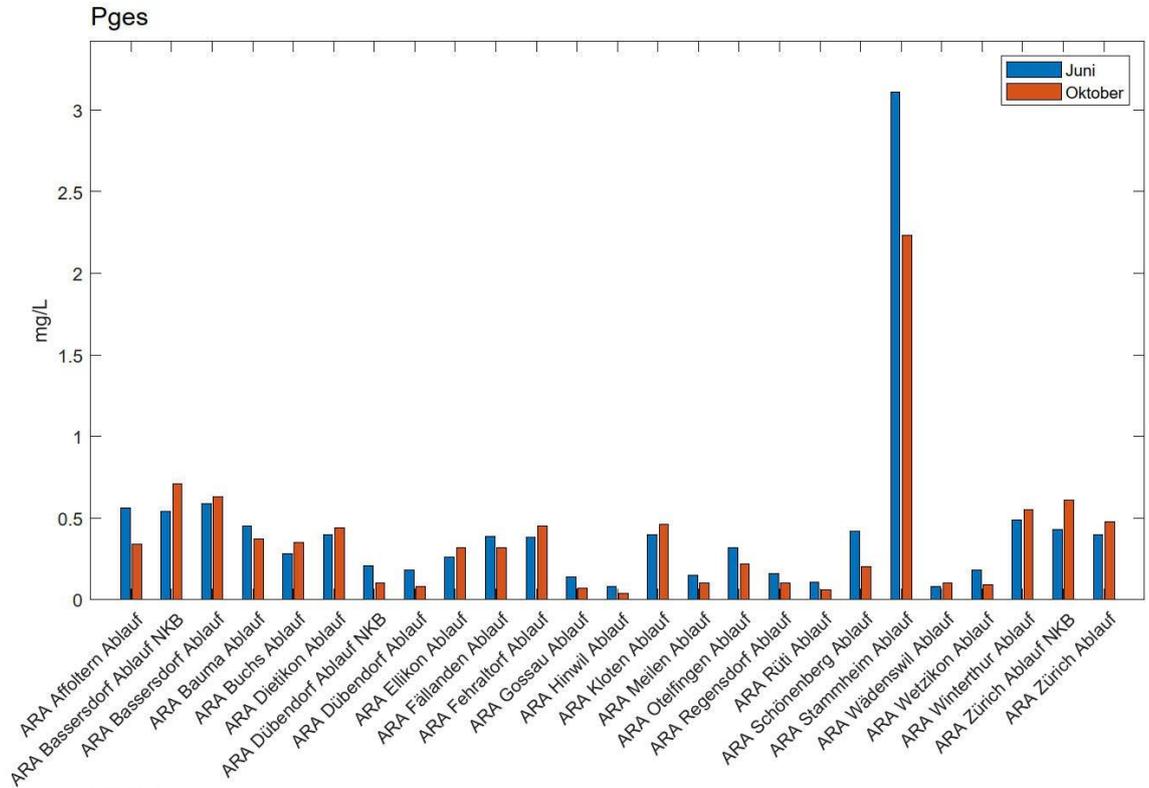












Anhang 5: Spezifische Schlussfolgerungen und Empfehlungen zum Suspect- und Non-Target-Screening

Screening-Methoden wie das Suspect- und Non-Target-Screening haben ein enormes Potential den immissionsseitigen Ansatz zu erweitern. Das dafür notwendige Instrument der Flüssigchromatographie gekoppelt an hochauflösende Massenspektrometrie ist seit einigen Jahren im Gewässerschutzlabor des AWEL vorhanden. Der Kanton Zürich hat als einer der ersten Kantone diese Erweiterung ihrer Analysemethoden ausserhalb der Forschung getestet. Dabei wurden die folgenden Erfahrungen gemacht.

Die automatisierte Auswertung ist zwar kommerziell erhältlich, aber noch wenig standardisiert und muss stark an das jeweilige Projekt angepasst werden. Die automatisierte Auswertung sowie die Plausibilisierung der daraus erhaltenen Befunde (letzteres v.a. beim Suspect-Screening und der Non-Target-Identifikation) erfordert erheblichen Zeitaufwand (im Bereich von Monaten pro Schritt). Falls die verschiedenen Arbeitspakete (Projektleitung, Probenahme, Messung, automatisierte Auswertung, Plausibilisierung der Befunde) von verschiedenen Experten durchgeführt werden, ist eine enge Zusammenarbeit und gute Koordination dieser von Beginn an nötig.

Auch wenn mit der Non-Target-Identifikation in anderen Studien [7], [15] schon einzelne sehr relevante Stoffeinträge identifiziert werden konnten, ist die Trefferquote meist (noch), wie sich im Gespräch mit Experten und aus dieser Studie ergeben hat, sehr gering. Dies wurde in der vorliegenden Studie zusätzlich verstärkt, da das Projekt (Fragestellung, Probenahme, viele kleinere Indirekteinleiter) nicht optimal für die Anwendung der Non-Target-Identifikation geeignet ist. Da der Aufwand für diese Methode aber sehr hoch ist, empfehlen wir deren Anwendung nur bei optimaler Eignung eines Projektes (vorherige Beratung durch Experten einholen).

Auch beim Suspect-Screening nach einer Vielzahl von vermuteten Substanzen kann der Aufwand beträchtlich werden (und war in diesem Fall ausserhalb des Rahmens des Projektes). Die Trefferquote kann hierbei jedoch sehr viel höher sein als bei der Non-Target-Identifikation und ist abhängig davon wie wahrscheinlich die vermuteten Substanzen im entsprechenden Abwasser sind [12], [13], [14]. Wird das Suspect-Screening losgelöst von einem Non-Target Screening durchgeführt, ist die automatisierte Auswertung nicht zu empfehlen, da je nach Anzahl zu überprüfender Substanzen, Proben und vorhandener Herstellersoftware ein guter Analytiker in der gleichen Zeit mehr erreichen kann. Dies war beispielsweise der Fall als das Auftreten von Chlorothalonil-Metaboliten in schon gemessenen Trinkwasserproben untersucht wurde.

Die Anwendung des Non-Target-Clusterings war für dieses Projekts gut geeignet. Dadurch konnten erfolgreich einige ARA mit auffälliger Abwasserzusammensetzung identifiziert werden. Auch der nötige Aufwand ist geringer als bei der Non-Target-Identifikation (ca. ein Drittel so hoch). Jedoch sind die Ergebnisse weniger konkret. Diese Auswertung empfiehlt sich vor allem, wenn man die Möglichkeit hat, der Herkunft der auffälligen Abwasserzusammensetzungen mit weiteren Untersuchungen auf den Grund zu gehen.

Im Rahmen dieser Studie wurden die in den letzten Jahren entwickelten Suspect- und Non-Target-Screenings erstmalig ausserhalb der Forschung getestet. Die für die quantitative Analytik durchgeführten Messungen des Gewässerschutzlabors des AWEL konnte auch für Suspect- und Non-Target-Analysen verwendet werden. Die für diese Analysen notwendigen automatisierten Auswertungen sind kommerziell erhältlich, entweder in Form der Software zur eigenen Anwendung oder sogar die Ausführung. Danach folgt die Plausibilisierung und gegebenenfalls die Bestätigung der Befunde unter Verwendung von (weiteren) Messinformationen (Nachmessungen erforderlich) sowie Informationen zu Probenahme und Hintergründe des Projektes.

Die allgemeinen Erfahrungen und Empfehlungen aus diesen Messungen fassen wir hier kurz zusammen:

- Die komplexe automatisierte Auswertung ist noch nicht standardisiert. Die Auswertestrategien und Filterkriterien müssen individuell an die Fragestellungen und vorhandenen Proben angepasst werden. Zusätzlich ist es aber auch sinnvoll, die Probenahmestrategie und die Fragestellungen auf die Möglichkeiten dieser Auswertungen anzupassen.
- Für ein gutes Gelingen ist hierfür eine enge Zusammenarbeit der unterschiedlichen Experten (automatisierte Auswertung, Laborteam, Probenahme-Experten, Projektleitung) empfehlenswert, die schon zu Beginn des Projektes aufgegleist sein sollte, damit Probenahme, Fragestellungen, methodisches Vorgehen inkl. Filterkriterien, Messungen und Nachmessungen und Plausibilisierungsarbeiten optimal aufeinander abgestimmt werden können.
- Während der Durchführung ist ein schrittweises Vorgehen und eine gute Koordination zwischen Messung, automatisierter Auswertung und Plausibilisierung nötig. Für das dieses Vorgehen sowie für die Bearbeitung der einzelnen Schritte ist vor allem genügend Zeit (im Bereich von Monaten pro Schritt) einzuplanen.
- Im Rahmen der Non-Target-Identifikation werden oftmals nur wenige bis keine vorher unbekannt Substanzen identifiziert. Dies ist auch die Erfahrungen von anderen Non-Target Studien wie im Gespräch mit Experten geklärt werden konnte. Jedoch konnten dadurch auch schon sehr relevante Einträge von Mikroverunreinigungen identifiziert werden [7][15].
- In der heutigen industriellen und gewerblichen Produktion wird eine Vielzahl von Substanzen hergestellt und verwendet. Insbesondere kann die Substanzvielfalt, die in Haushalten sowie Industrie und Gewerbe verwendet werden, im Vergleich zu Pflanzen-

schutzmittel/Biozide und Medikamenten schlecht abgeschätzt werden. Das Wissen darüber, welche der die ARA unverändert passierenden Substanzen ungehindert in Gewässer gelangen und dort potentiell negative Wirkung haben, ist kaum vorhanden. Die Anwendung von Suspect- und Non-Target-Screening ist eine mögliche Vorgehensweise, um unsere Kenntnis dazu laufend zu verbessern. Allerdings finden diese Analysen gerade ihre ersten Anwendungen ausserhalb der Forschung und es braucht noch eine gewisse Entwicklung und Erfahrung bis das Potential ausgeschöpft werden können. Studien wie diese helfen den Anwendungsbereich zu erweitern und die Methodenentwicklung zu forcieren.

Spezifische Erfahrungen und Empfehlungen:

- Das im Rahmen der Non-Target-Identifikation verwendete Filterkriterium, nach intensiven, aber seltenen Signalen zu suchen, hat funktioniert. Eine Verbesserung, d.h. eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit Signale zu identifizieren, die auf relevante Substanzen hinweisen, liesse sich erzielen, wenn über einen längeren Zeitraum und falls möglich häufiger beprobt werden würde.
- Für die Identifikation von Substanzen auffälliger Signale braucht es aussagekräftige MS2-Spektren, die in einer nachträglichen Messung gemacht werden müssen. Da in den gelagerten Proben Abbauprozesse stattfinden können, sollten diese nachträglichen Messungen möglichst innerhalb von wenigen Wochen gemacht werden. Dies ist nicht ganz trivial, da das Non-Target-Screening eher Monate beansprucht.
- Durch die automatisierte Auswertung im Rahmen eines Suspect-Screenings erhält man eine erste Einordnung über welche vermuteten Mikroverunreinigungen in welchen Proben vorhanden sein könnten. Dies ist sinnvoll, wenn die automatisierte Auswertung wegen der Non-Target-Analytik sowieso durchgeführt wird. Ist das nicht der Fall, ist je nach vorhandener Herstellersoftware, eine rein manuelle Auswertung effizienter.
- Bei der Zuordnung der Signale zu homologen Reihen könnte neben dem Abgleich mit vermuteten Substanzen, auch das Auftreten dieser homologen Signale in den verschiedenen ARA (in Form eine Clusteranalyse) wichtige Informationen liefern.

Kontakt:
Kanton Zürich
Baudirektion
Amt für Abfall, Wasser, Energie
und Luft
Gewässerschutz
ARA Abwasserreinigungsanlagen

Edith Durisch-Kaiser
Sektionsleiterin
Hardturmstrasse 105
8090 Zürich
Telefon +41 43 259 91 52
edith.durisch@bd.zh.ch



Mikroverunreinigungen - Messkampagne zu Belastungen aus Industrie und Gewerbe