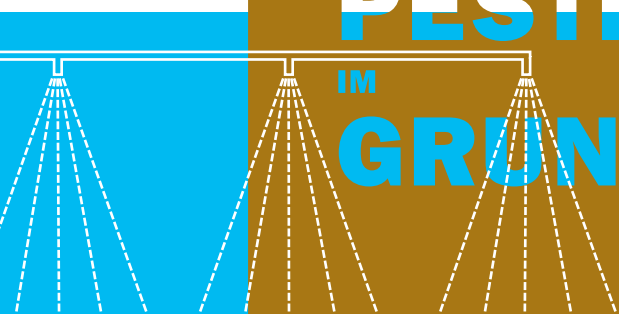


# ARZNEIMITTEL UND PESTIZIDE IM GRUNDWASSER



Irene Hanke, Eawag Umweltchemie  
Heinz Singer, Eawag Umweltchemie  
Christa McArdell-Buergisser, Eawag Umweltchemie  
Matthias Brennwald, Eawag Wasserressourcen und Trinkwasser  
Daniel Traber, Bundesamt für Umwelt (BAFU), Gruppe NAQUA  
Reto Muralt, Bundesamt für Umwelt (BAFU), Gruppe NAQUA  
Thilo Herold, Bundesamt für Umwelt (BAFU), Gruppe NAQUA  
Rahel Oechslin, Amt für Lebensmittelkontrolle und Umweltschutz des Kantons Schaffhausen  
Rolf Kipfer, ETH Zürich, Institut für Isotopengeologie und mineralische Rohstoffe





# Arzneimittel und Pestizide im Grundwasser

## Produits pharmaceutiques et pesticides dans les eaux souterraines

En Suisse, les eaux souterraines constituent la principale ressource en eau potable. Pour cette raison, il est important de les préserver le plus possible de polluants anthropiques et persistants. Il est notamment nécessaire d'éviter les atteintes par des substances telles que les produits pharmaceutiques et les pesticides. Afin d'évaluer la contamination des eaux souterraines par ces substances, une sélection de pesticides et de certains de leurs produits de dégradation, ainsi qu'un vaste choix de produits pharmaceutiques ont été analysés dans des stations de mesure NAQUA sélectionnées. Les données obtenues donnent un aperçu de la situation actuelle. Elles permettent également de réaliser une première évaluation sur l'importance des produits de dégradation des pesticides, ainsi que des produits pharmaceutiques, dans les eaux souterraines, sujet peu étudié jusqu'ici.

## Pharmaceuticals and Pesticides in Groundwater

Groundwater is the most important drinking water resource in Switzerland. It is therefore important to keep groundwater reserves free of artificial long-lived pollutants as far as possible. In particular, pollution by chemicals, such as pharmaceuticals or pesticides, should be avoided.

To determine the groundwater pollution by these compounds, a selection of little investigated pesticides and some of their metabolites as well as a broad range of pharmaceuticals were analysed at selected NAQUA sampling stations. On the basis of the data, an overview of the general contamination situation is given. The significance of little investigated pesticide metabolites and pharmaceuticals in groundwater is also discussed.

Irene Hanke



**Das Grundwasser ist die wichtigste Trinkwasserressource in der Schweiz. Deshalb besteht grosses Interesse, die Grundwasservorkommen möglichst frei von künstlichen, langlebigen Schadstoffen zu halten. Insbesondere soll eine Beeinträchtigung durch Stoffe wie Arzneimittel oder Pestizide vermieden werden.**

**Um die Grundwasserbelastung durch diese Stoffe zu ermitteln, wurden in Proben von ausgewählten NAQUA-Messstellen eine Auswahl von Pestiziden und einige ihrer Abbauprodukte sowie eine breite Palette an Arzneimitteln analysiert. Anhand der Messdaten wird ein Überblick über die allgemeine Belastungssituation gegeben und die Bedeutung der im Grundwasser noch kaum untersuchten Pestizid-Abbauprodukte und Arzneimittel diskutiert.**

### 1. Einleitung

In der Schweiz wird eine Vielzahl unterschiedlicher Chemikalien verwendet, die über verschiedene Pfade in die Umwelt gelangen können. Durch Fortschritte im Bereich der organischen Spurenanalytik kann eine ständig steigende Zahl an Chemikalien auch im Grundwasser untersucht und nachgewiesen werden. Bei der Beobachtung der Qualität des Grundwassers muss deshalb die Auswahl der zu analysierenden Verbindungen kontinuierlich evaluiert und sowohl neuen Belastungssituationen wie auch verbesserten analytischen Möglichkeiten angepasst werden.

Die Qualität des Grundwassers wird seit einigen Jahren im Rahmen des Messnetzes NAQUA

des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) schweizweit untersucht. Eine erste Übersicht über die Grundwasserqualität im nationalen Massstab wurde im Jahr 2004 publiziert [1].

Im *Routineprogramm* werden die Grundwasserproben auf zahlreiche Substanzen analysiert. Weitere für die Beurteilung der Grundwasserqualität möglicherweise relevante Substanzen können allerdings nur in *spezialisierten Forschungslabors* gemessen werden. Deshalb arbeitet das BAFU im Bereich dieser Stoffe mit Forschungsinstituten wie beispielsweise der *Eawag* oder dem *Technologiezentrum Wasser (TZW)* in Karlsruhe zusammen.

Pestizide und Arzneimittel sind als künstliche und teilweise langlebige Substanzen im *Grundwasser* – welches mehr als 80 % des schweizerischen Trinkwassers liefert – generell unerwünscht (Abb. 1). Bezüglich organischer Pestizide legt die *Gewässerschutzverordnung (GSchV)* aus Vorsorgegründen für als Trinkwasser genutztes oder dafür vorgesehenes Grundwasser einen Anforderungswert von maximal  $0,1 \mu\text{g}/\ell$  ( $=100 \text{ ng}/\ell$ ) je Einzelsubstanz fest (Anhang 2 GSchV). Mit den bestehenden NAQUA-Messkampagnen wird zwar eine grosse Anzahl an Pestiziden regelmässig im Grundwasser analysiert, Messungen von einigen besonders mobilen Pestizid-Abbauprodukten fehlen jedoch. Ebenso wenig existieren im nationalen Massstab Untersuchungen des Grundwassers bezüglich Arzneimittel-Wirkstoffe, von denen in der Human- und Veterinärmedizin grosse Mengen eingesetzt werden und die bereits in *Oberflächengewässern* nachgewiesen wurden [2–6].

Um abzuklären, welche Arzneimittel und Pestizide (inklusive deren wichtigste Abbauprodukte) im Grundwasser in welchen Konzentrationen nachweisbar sind, wurden im Rah-

men des Messnetzes NAQUA mehrere *Pilotstudien* durchgeführt. Die vorliegende Publikation fasst die Resultate dieser Pilotstudien zusammen. Zur Abklärung der zu erwartenden maximalen Konzentrationen wurden potenziell belastete Messstellen beprobt. Das Auftreten von Arzneimitteln und Pestiziden ist von verschiedenen messstellenspezifischen Faktoren wie Landnutzung im Einzugsgebiet, dem Grundwasseralter und anderen chemisch-hydrologischen Gegebenheiten abhängig. Eine vertiefte Diskussion der Zusammenhänge zwischen Grundwasser- und Schadstoffdynamik wird anhand von Fallbeispielen in einem späteren Beitrag im *gwa* präsentiert.

Die Auswahl der betrachteten Pestizide umfasst Wirkstoffe und Metaboliten, die aufgrund ihrer Einsatzmengen, ihrer Persistenz und ihrer Mobilität ein erhöhtes Potenzial aufweisen, ins Grundwasser verfrachtet zu werden. Bei den Arzneimitteln wurde ein sehr breites Spektrum an Substanzen analysiert.

## 2. Pestizide – Einsatz und Umweltverhalten

In der Schweiz werden pro Jahr rund 1400 Tonnen Pestizide verkauft [7]. Etwa 400 verschiedene Wirkstoffe sind in rund 1800 Pestizid-Produkten für den Einsatz zugelassen [8]. Ein grosser Teil dieser Produkte wird in der *Landwirtschaft* direkt auf den Agrarflächen ausgebracht. Die eingesetzten Wirkstoffe können von den behandelten Nutzflächen mit dem Regen durch oberflächige Abschwemmung oder über Drainagen in Oberflächengewässer gelangen sowie durch den Boden ins Grundwasser transportiert werden. Der Transport wird durch verschiedene Faktoren wie biologische Abbaubarkeit, Sorptionsfähigkeit an Bodenpartikeln oder die Wasserlöslichkeit



Abb. 1 Arzneimittel und Pestizide gelangen direkt oder auf Umwegen in die Umwelt.

beeinflusst. Daneben haben auch Standortbedingungen wie die Bodenbeschaffenheit, die Intensität und der Zeitpunkt der Niederschläge, die Distanz des Anwendungsgebiets zum Gewässer sowie die hydrogeologischen Verhältnisse des Grundwasserleiters einen grossen Einfluss auf das Transportverhalten. Neben dem Eintrag durch den Boden kann das Grundwasser auch durch Infiltration von pestizidbelastetem Oberflächenwasser kontaminiert werden.

Nicht nur in der Landwirtschaft werden Pestizide verwendet. Ein signifikanter Anteil der abgesetzten Pestizid-Mengen wird im *Siedlungsraum* eingesetzt [9]. Dort werden Pestizide vor allem im Gartenbereich und im Materialschutz verwendet, beispielsweise Herbizide in Farben gegen Algenwachstum oder als Durchwurzelungsschutz auf Flachdächern [10]. Über das Entwässerungsnetz werden die so verwendeten Pestizide vom Einsatzort in die Kläranlage (Mischkanalisation) oder direkt (Trennkanalisation) ins Gewässer transportiert. Bei der Versickerung von pestizidbelastetem Meteorwasser kann eine Kontamination des Grundwassers unmittelbar erfolgen.

Bei der Abwasserreinigung werden die meisten Wirkstoffe nicht oder nur unzureichend eliminiert und gelangen mit dem gereinigten Abwasser in den Vorfluter. Zusätzlich gelangen Pestizide bei der Reinigung von Spritzge-

räten und bei der Entsorgung von Restmengen aus landwirtschaftlichen und privaten Anwendungen über die Kanalisation und die Abwasserklärung in Oberflächengewässer. Studien der Eawag im Einzugsgebiet des Greifensees zeigen, dass etwa 0,15 % der in der Landwirtschaft eingesetzten Pestizidmenge über die Abwasserreinigung in Oberflächengewässer gelangen [11]. Dies macht etwa 20 % der gesamten Pestizidbelastung im Oberflächengewässer aus. In der vorliegenden Arbeit wurden die zwei mobilen Ethansulfonsäure (ESA)- und Carbonsäure (OXA)-Metaboliten von Metolachlor und Dimethenamid analysiert, von denen

auf nationaler Ebene bisher noch keine Untersuchungen vorlagen. Zusätzlich wurden Pestizide mit teilweise deutlich tieferen Bestimmungsgrenzen analysiert, als dies bereits routinemässig im Rahmen des NAQUA-Programms erfolgt<sup>1</sup>. Insgesamt wurden 24 Pestizide und fünf Metaboliten analysiert. Die untersuchten Pestizide und deren Anwendungsgebiete sowie Abbauprodukte sind in *Tabelle 1* aufgeführt.

### 3. Arzneimittel – Verbrauch und Umweltverhalten

Im Humanbereich sind in der Schweiz derzeit über 10 000 Medikamente mit etwa 3000 verschiedenen Wirkstoffen im Einsatz. Im Veterinärbereich sind die Zahlen mit 1100 Medikamenten und 930 Wirkstoffen etwas kleiner [13]. Etwa 95 % der Verkaufsmenge an Humanarzneimitteln entfallen auf weniger als 50 Wirkstoffe [3].

Der Verbrauch einzelner Wirkstoffe wurde in verschiedenen Studien ermittelt (*Tab. 2*). Umfassendere Angaben zu Verbrauchszahlen sind jedoch nur zu den *Antibiotika* erhältlich. In der Schweiz wurden im Jahr 1997 etwa 98 t Antibiotika zur medizinischen Behandlung von Mensch und Tier gebraucht, wobei ca. 34 t in der *Humanmedizin* und 64 t in der *Tiermedizin* zur Anwendung kamen [4, 14]. Der Einsatz von Antibiotika als Leistungs- und Wachstumsförderer in der Schweizer Tierhaltung wurde 1999 verboten, um die Bildung und Selektion von resistenten Keimen zu minimieren. Dadurch halbierte sich die in der Schweizer Landwirtschaft eingesetzten Antibiotikamenge von 100 t im Jahr 1989 auf 48 t im Jahr 2004. Während in der Humanmedizin die  $\beta$ -Laktame rund 50 % der Verbrauchszahlen von Antibiotika ausmachen, werden in der Veterinärmedizin hauptsächlich Sulfonamide bei der Schweinemast gebraucht (*Tab. 2*).

Nach der Einnahme werden die Wirkstoffe zu einem gewissen Anteil unverändert oder als Metaboliten ausgeschieden. Humanarzneimittel gelangen mit dem Abwasser in die *Kläranlagen*. Bei der Abwasserreinigung werden die Stoffe nur teilweise eliminiert und gelangen so in Oberflächengewässer. Durch Infiltration aus belasteten Oberflächengewässern oder aus defekten Abwas-

<sup>1</sup> Von einzelnen Wirkstoffen liegen aus dem Messnetz NAQUA umfassendere Datensätze vor als hier präsentiert.

Wirkstoffgruppe Wirkstoff <sup>a</sup>	Landwirtschaft		Siedlung Verwendung	BG ng/l
	Menge (t) <sup>b</sup>	Kultur		
<b>Triazin</b>				
Atrazin (H)	40	Mais	-	3
Desethylatrazin (M)				3
Simazin (H)	4	Reben	Unkrautkontrolle	3
Terbutylazin (H)	2	Mais	-	3
<b>Chloracetanilid</b>				
Metolachlor (H)	24	Mais, Zuckerrüben	-	3
Dimethenamid (H)	5	Mais	-	3
<b>Ethansulfonsäureamid</b>				
Metolachlor-ESA (M)				10
Dimethenamid-ESA (M)				10
<b>Carbonsäureamid</b>				
Metolachlor-OXA (M)				10
Dimethenamid-OXA (M)				10
<b>Phenylharnstoff</b>				
Isoproturon (H)	88	Getreide	-	3
Diuron (H)	6	Obst, Reben	Unkrautkontrolle, Algizid in Farben	3
<b>Amid</b>				
Tebutam (H)	18	Raps, Getreide	-	3
<b>Organothiophosphat</b>				
Diazinon (I)	7	Obst, Reben	Insektizid in Privathaushalten	3
<b>Triketon</b>				
Sulcotrion (H)	13	Mais	-	5
Mesotrion (H)	< 0.5	Mais	-	5
<b>Phenoxy-carbonsäure</b>				
2,4-D (H)	11	Getreide, Wiesen	-	5
MCPA (H)	21	Getreide	Unkrautkontrolle	5
Mecoprop (MCP) (H)	21	Getreide	Durchwurzelungsschutz in Bitumen	5

<sup>a</sup> H = Herbizid, I = Insektizid, M = Metabolit

<sup>b</sup> Hochrechnung für die ganze Schweiz aus Verbrauchserhebungen [12] und Kulturfächenangaben des Bundesamtes für Statistik

**Tab. 1** Analytierte Pestizide und Metaboliten: Wirkstoffbezeichnung, Einsatzmengen und Verwendung in der Schweiz sowie Bestimmungsgrenzen (BG).

Arzneimittelgruppe Wirkstoff	Verbrauch kg/Jahr	BG ng/ℓ
<b>Humanarzneimittel</b>		
<b>Analgetika, Antiphlogistika, Antipyretika</b> Diclofenac*, Dimethylaminophenazon, Fenoprofen, Ibuprofen*, Indometacin, Ketoprofen, Naproxen, Phenazon, Propyphenazon	19 600* a	10
<b>Lipidsenker und Metaboliten</b> Bezafibrat*, Clofibrinsäure, Etofibrat, Fenofibrat, Fenofibrinsäure, Gemfibrozil, Simvastatin	1 574* a	10
<b>Antiepileptikum</b> Carbamazepin*	4 065* a	10
<b>Durchblutungsförderer</b> Pentoxifyllin		10
<b>Psychopharmaka</b> Diazepam*	40* a	10
<b>Betablocker</b> Atenolol*, Betaxolol, Bisoprolol, Metoprolol*, Pindolol, Propranolol*, Sotalol*	8 000* h	10
<b>Broncholytika, Sekretolytika</b> Clenbuterol, Salbutamol, Terbutalin		10
<b>Zytostatika</b> Cyclophosphamid*, Ifosfamid*	67* i	10
<b>Iodierte Röntgenkontrastmittel</b> Amidotrizoesäure*, Iodipamid, Iohexol*, Iomeprol, Iopamidol*, Iopansäure, Iopromid*, Iothalaminsäure, Ioxaglinsäure, Ioxithalaminsäure*	17 040* c	10
<b>Antibiotika</b>		
- <b>Sulfonamide</b> Sulfadiazin, Sulfamethoxazol*	5 500 e 2 572* b	10
- <b>Makrolide</b> Azithromycin, Clarithromycin*, Erythromycin, Roxithromycin	4 300 e 1 700* b	10
- <b>Fluorochinolone</b> Ciprofloxacin, Enoxacin, Norfloxacin*, Ofloxacin	3 900 e 2 400* f	20
- <b>Penicilline und Ampicilline</b> Amoxicillin*, Cloxacillin, Dicloxacillin, Oxacillin, Penicillin G, Penicillin V	13 200 e 11 000* d	20
- <b>Tetrazykline</b> Chlortetrazyklin, Doxyzyklin, Meclozyklin, Oxytetrazyklin, Tetrazyklin	1 000 e	20
- <b>andere</b> Chloramphenicol, Clindamycin, Metronidazol, Trimethoprim, Virginiamycin		
<b>Veterinärarzneimittel</b>		
<b>Antibiotika</b>		
- <b>Sulfonamide</b> Dapson, Sulfadiazin, Sulfamerazin, Sulfamethazin (= Sulfamidin), Sulfathiazol	22 700 g	10
- <b>Tetrazykline</b> Chlortetrazyklin, Oxytetrazyklin, Tetrazyklin	9 300 g	20
- <b>β-Laktame</b> Amoxicillin	7 000 g	20
- <b>Makrolide</b> Spiramycin, Tylosin	2 300 g	20
- <b>Chinolone</b> Enrofloxacin	400 g	20
- <b>Penicilline</b> Nafcillin		20
- <b>andere</b> Furazolidon, Oleandomycin, Trimethoprim		10
* Die Verbrauchsmenge bezieht sich nur auf die Summe der mit * bezeichneten Wirkstoffe. Die übrigen Verbrauchsmengen beziehen sich auf die ganze Wirkstoffgruppe		
a 2000 [3]	d 1999 [28]	g 2004: swissmedic Mitteilung
b 1999 [22]	e 1997 [4]	h 2004 [28, 29]
c 2003 [19]	f 1999 [6]	i 2002 [30]

serleitungen können die Substanzen auch ins Grundwasser gelangen. Da das Ausbringen von Klärschlamm in der Schweiz seit 2006 verboten ist, werden auf diesem Weg heute keine Humanarzneimittel mehr auf den Boden ausgebracht. Veterinärarzneimittel werden mit der Gülle auf landwirtschaftliche Nutzflächen ausgebracht und können analog den Pestiziden durch oberflächige Abschwemmung oder durch Drainagen in Oberflächengewässer gelangen bzw. durch die Bodenmatrix das Grundwasser erreichen.

Über Funde von Arzneimittelrückständen in Oberflächengewässern wird seit rund zehn Jahren in der internationalen Fachliteratur berichtet [3, 15–18]. Auch in der Schweiz werden verschiedene Arzneimittel gefunden, darunter diverse *Röntgenkontrastmittel* und *Schmerzmittel* (Diclofenac, Ibuprofen) [3, 19]. Trotz tiefer Verbrauchszahlen werden auch immer wieder Carbamazepin und Clofibrinsäure, der Metabolit von Clofibrat, nachgewiesen. Diese Verbindungen gelten als ausgesprochen langlebig [5, 20, 21]. Bei den Antibiotika kann der häufige Nachweis von Makroliden [4] und Sulfonamiden [19] mit den Einsatzmengen und den Substanzeigenschaften erklärt werden. In der Kläranlage werden die Makrolide zwar nur zu einem geringen Teil eliminiert [22], die in der Landwirtschaft eingesetzten Vertreter dieser Wirkstoffe werden jedoch noch in der Gülle zum grössten Teil abgebaut. Demgegenüber weisen Sulfonamide, welche unverändert oder in der acetylierten Form ausgeschieden werden, eine hohe Stabilität sowohl in der Abwasserreinigung als auch in der Gülle und im Boden auf. Der acetylierte Metabolit wird in der Kläranlage [22] und in der Gülle [23] mehrheitlich zum aktiven Wirkstoff zurückgespalten. Bei Untersuchungen von Grundwasser in Deutschland wurden mehrere Arzneimittel nachgewiesen, darunter Amidotrizoesäure [24], Clofibrinsäure, Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Diclofenac, Sotalol und Iopamidol [25–27]. Auch in zwei Grundwasservorkommen im Schweizer Limmattal wurden Amidotrizoesäure und Sulfamethoxazol gefunden [19]. Eine Untersuchung im nationalen Massstab zur Belastung des Grundwassers mit Rückständen von Arzneimitteln gibt es in der Schweiz bisher jedoch nicht.

Tab. 2 Analytierte Arzneimittelwirkstoffe der Human- und Veterinärmedizin: Verbrauch und Bestimmungsgrenze (BG).

#### 4. Auswahl der Messstellen

Für diese Pilotstudien wurden vor allem NAQUA-Messstellen ausgewählt, bei denen ein Nachweis der untersuchten Substanzen auf Grund der vorherrschenden Landnutzung im Einzugsgebiet oder der Infiltration von abwasserbelastetem Oberflächenwasser wahrscheinlich erschien. Die bestehende Dokumentation der Messstellencharakteristika und die teilweise vorliegenden Analysen von Abwasserindikatoren (EDTA, Bor) waren dabei hilfreich. Auf Seiten der Eintragspfade wurden mögliche Pestizid- und Arzneimittelquellen erörtert und dazu das Einzugsgebiet der Messstelle analysiert. So wurde beispielsweise im Bereich der Veterinärantibiotika die Schweinedichte als Indikator für den Eintrag dieser Substanzen herangezogen. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Pilotstudien 122 NAQUA-Messstellen untersucht. An 39 Messstellen wurden sowohl Pestizide wie auch Arzneimittel analysiert. Bei weiteren 22 wurden nur Pestizide und in 61 nur Arzneimittel gemessen.

#### 5. Probenahme und analytische Methoden

Die Probenahmen für diese Pilotstudien erfolgten im Rahmen der üblichen Beprobungen von NAQUA, meist durch die Kantone respektive durch die beauftragten Firmen. Bei den 14 Messstellen des Basismessnetzes TREND waren Mitarbeiter des BAFU für die Probenahme verantwortlich.

##### 5.1 Pestizide und Sulfonamid-Antibiotika

Für die Pilotstudie «Pestizide und Sulfonamide» wurden im Zeitraum von Ende 2004 bis Ende 2005 ausgewählte Messstellen beprobt. Die Wasserproben wurden in Glasflaschen abgefüllt und bei 4°C gelagert. Die Analyse auf Pestizide und Sulfonamide erfolgte durch das Amt für Lebensmittelkontrolle und Umweltschutz (ALU) des Kantons Schaffhausen oder durch die Abteilung Umweltchemie der Eawag in Dübendorf. Die im Rahmen dieser Pilotstudie untersuchten Proben von Messstellen des Basismessnetzes TREND wurden zusätzlich bezüglich der Grundwasseraufenthaltszeit untersucht und liefern zusammen mit der detaillierten Dokumentation des Grundwasservorkommens ein vertieftes Verständnis der Schadstoffdynamik [31].

Da die zu erwartenden Konzentrationen der untersuchten Pestizide und Sulfonamid-Antibiotika im Spurenbereich lagen, wurden die

Analyten in den Wasserproben bei der Probenaufbereitung durch Festphasenextraktion angereichert. Um die Quantifizierung möglichst effizient und robust zu gestalten, wurde eine weitgehend automatisierte Analysenmethode verwendet. Diese an der Eawag entwickelte Methode beruht auf einer automatisierten Kopplung von Festphasenanreicherung, Flüssigchromatographie und Tandemmassenspektrometrie (SPE-LC-MSMS) [32]. Mit der gleichen Analytik wurden auch die Konzentrationen der Sulfonamid-Antibiotika mitbestimmt. Um die Messunsicherheit abzuschätzen, wurde für jede Probe eine Doppelbestimmung durchgeführt (weitere Informationen siehe [32, 33]). Die Bestimmungsgrenze lag je nach Substanz zwischen 3 und 10 ng/l (Tab. 1).

##### 5.2 Arzneimittel

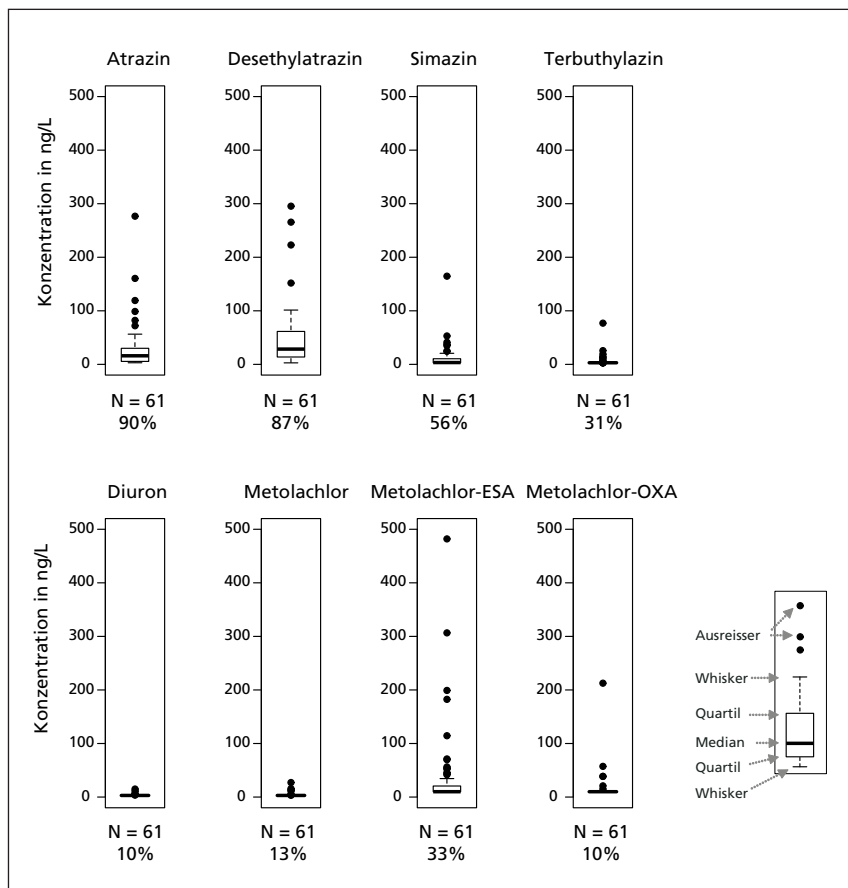
Bei der Pilotstudie «Arzneimittel» wurden 47 Messstellen jeweils im Mai und im November 2005 beprobt; eine Messstelle konnte wegen Hochwasserschaden nur einmal beprobt werden. Die Wasserproben wurden in Glasflaschen bei 4°C gelagert. Die Analysen wurden anschliessend vom TZW in Karlsruhe durchgeführt. Die Quantifizierung der Arzneimittel durch das TZW Karlsruhe erforderte ebenfalls eine Anreicherung der Grundwasserproben mittels Festphasenextraktion. Die Substanzen wurden je nach physiko-chemischen Eigenschaften in Gruppen eingeteilt und mit unterschiedlichen Festphasen angereichert. Anschliessend wurden die zu untersuchenden Stoffe mit verschiedenen flüssigchromatographischen Säulen aufgetrennt und mit Tandemmassenspektrometrie detektiert. Die verwendeten Methoden sind in [24] ausführlich beschrieben. Insgesamt wurden die Proben auf 77 Arzneimittel-Wirkstoffe analysiert. Die Bestimmungsgrenze lag bei 5 bis 20 ng/l (Tab. 2).

#### 6. Messresultate

##### 6.1 Auftreten von Pestiziden

Von den 24 untersuchten Pestiziden und fünf Metaboliten wurden insgesamt zwölf Verbindungen im Grundwasser nachgewiesen. In 25 % der Messstellen fanden sich fünf oder mehr Verbindungen. 18 % der Messstellen wiesen Befunde über dem Anforderungswert der GSchV von 100 ng/l auf. Lediglich an zwei der 61 untersuchten Messstellen wurde keines der Pestizide nachgewiesen. Atrazin, das in der Schweiz immer noch zu den 20 am häufigsten verkauften Pestiziden zählt, wurde bei 55 Messstellen nachgewiesen. Dessen wichtigstes Abbauprodukt Desethylatrazin trat an 53 Stellen auf. Für beide Verbindungen wurden bei Einzelmessungen Maximalkonzentrationen von über 300 ng/l gemessen. Der Anforderungswert der GSchV wurde bei Atrazin in drei Fällen und bei Desethylatrazin in fünf Fällen überschritten. Insgesamt waren Atrazin und Desethylatrazin für 53 % der Anforderungswertüberschreitungen verantwortlich. Der Nachweis von Atrazin war häufig mit Befunden der anderen beiden untersuchten Triazine (Simazin und Terbutylazin) verbunden. Die Triazine bilden bezogen auf die Anzahl Befunde die wichtigste Wirkstoffgruppe dieser Studie. Insgesamt fielen von 214 Pestizidnachweisen 75 % auf die Triazin-Wirkstoffe und ihre Abbauprodukte. Die Mittelwerte der Konzentrationen der Triazine an den einzelnen Messstellen sind in Abbildung 2 dargestellt.

Die neben Atrazin ebenfalls in grösseren Mengen eingesetzten Herbizide Isoproturon, Mecoprop und MCPA wurden nicht oder nur an vereinzelt Messstellen nachgewiesen. Diese Befunde sind vergleichbar mit den Resultaten aus den umfangreichen Pestizidmessungen des



**Abb. 2** Konzentrationsbereiche der acht am häufigsten nachgewiesenen Pestizide (Mittelwerte der Messstellen). N = Anzahl der untersuchten Messstellen  
 ..% = prozentualer Anteil der untersuchten Messstellen mit Pestizid-Nachweis  
 BG: Werte unter der BG wurden mit der BG gleichgesetzt  
 Boxplot: Die Länge der Whisker beträgt maximal das 1,5-fache des Interquartilabstands (Länge der Box), der Endpunkt wird immer durch einen Wert aus den Daten bestimmt. Werte, die ausserhalb dieser Grenzen liegen, wurden separat ins Diagramm eingetragen und als Ausreisser bezeichnet. Ausreisser bezeichnen hier nicht Messungen mit zweifelhafter Verlässlichkeit, sondern Messstellen mit ausserhalb des typischen Konzentrationsbereichs liegenden Werten.

NAQUA-Messnetzes aus den Jahren 2002 und 2003 [1]. Das Herbizid *Diuron* wurde an sechs Messstellen in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze von 3 ng/l nachgewiesen. Die Konzentrationen liegen alle zwischen 4 ng/l und 12 ng/l und entsprechen den Ergebnissen der NAQUA-Routinemessungen von 2003, wo an sechs von 401 untersuchten Messstellen Konzentrationen zwischen 2 ng/l und 40 ng/l gefunden wurden. Die beiden *Chloracetanilide* Meto-

lachlor und Dimethenamid wurden beide nachgewiesen, allerdings in tiefen Konzentrationen. *Metolachlor* wies Konzentrationen zwischen 3 ng/l und 32 ng/l auf und trat an acht verschiedenen Stellen auf (Abb. 2), *Dimethenamid* lediglich an einer (13 ng/l). Die beiden Metaboliten von Dimethenamid wurden nie in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze gefunden. Ganz anders sieht hingegen das Bild bei den zwei untersuchten Metaboliten von Metolachlor aus. *Metolachlor-ESA*

und *-OXA* wurden an 25 respektive acht Stellen in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l nachgewiesen. Die Maximalkonzentrationen lagen dabei mit 480 ng/l bzw. 210 ng/l deutlich höher als die Konzentrationen der Ausgangssubstanzen (Abb. 2). Metolachlor-ESA wurde in 8 % der Messstellen in Konzentrationen grösser als 100 ng/l gefunden. Metolachlor-OXA überschritt diesen Wert an einer Messstelle. Einen geografischen Überblick über die Befunde von Metolachlor-ESA zeigt die Abbildung 3 A.

Bei mehr als 90 % der Metolachlor-Nachweise wurde mindestens einer der Metaboliten ebenfalls gefunden. Umgekehrt ging ein Nachweis der Metaboliten nur an einem Drittel der Messstellen mit einem Befund des Metolachlors einher. Die ESA- und OXA-Metaboliten sind wesentlich mobiler als Metolachlor. Das grössere Auswaschpotenzial der Metaboliten scheint somit für die Grundwasserkontamination verantwortlich zu sein. Bereits im Jahr 2001 wurden in Monitoringprogrammen in den USA ähnlich hohe Nachweishäufigkeiten für die ESA- und OXA-Metaboliten im Grundwasser gefunden [34]. In diesen flächendeckenden Studien traten die Metaboliten ebenfalls oft in deutlich höheren Konzentrationen auf als die Ausgangssubstanz.

Das Herbizid *Dichlobenil* und dessen Metabolit *Dichlorbenzamid*, die seit Anfang 2006 im Messnetz NAQUA intensiver untersucht werden, weisen ein ähnliches Verhalten wie Metolachlor und dessen Metaboliten Metolachlor-ESA und -OXA auf. Erste Resultate zeigen, dass die Ausgangssubstanz *Dichlobenil* an keiner der untersuchten Messstellen gefunden wurde. Der Metabolit *Dichlorbenzamid* tritt hingegen an fast jeder fünften Stelle auf. An rund 5 % der Messstellen wurden *Dichlorbenzamid*-Konzentrationen von über 100 ng/l gemessen.

Um die zeitliche Variation der Pestizidkonzentrationen zu ermitteln, wurden die Resultate von Messstellen ausgewertet, bei denen mehrere Proben im Abstand von einigen Monaten entnommen worden waren. Ein signifikanter Unterschied der Pestizidkonzentrationen zwischen den Probenahmedaten konnte an 40 % der Messstellen für mindestens eine Substanz und nur noch an 15 % der Messstellen für mehr als eine Substanz festgestellt werden. Damit ist die Schadstoffdynamik bei einem Grossteil der untersuchten Grundwasservorkommen für die meisten Pestizide während des Untersuchungszeitraums als eher gering einzustufen. Die Aus-



wertung der Arzneimittelkonzentrationen führte zu vergleichbaren Resultaten. Eine Ursachenanalyse für die an den einzelnen Messstellen auftretenden Konzentrationsschwankungen erfordert eine vertiefte Analyse der lokalen Situation. Der Zusammenhang zwischen Schadstoff- und Grundwasserdynamik wird am Beispiel von ausgewählten Grundwasservorkommen in einem Beitrag in einer späteren gwa-Ausgabe [31] vertieft diskutiert.

## 6.2 Auftreten von Arzneimitteln

Insgesamt wurden 100 Messstellen auf Arzneimittel untersucht, wovon bei 47 Stellen die gesamte Palette von 84 Wirkstoffen und bei 53 Stationen nur die Sulfonamid-Antibiotika untersucht wurden. Von den 84 untersuchten Arzneimitteln wurden zehn Wirkstoffe im Grundwasser gefunden. In 11 % der Messstellen wurden drei oder mehr Wirkstoffe nachgewiesen. Lediglich zwei der hundert analysierten Messstellen zeigten Einzelwerte über  $100 \text{ ng/l}$ . Die messstellenbezogenen Mittelwerte überschritten dagegen den Wert von  $100 \text{ ng/l}$  nicht. In 73 Messstellen konnte keines der untersuchten Arzneimittel detektiert werden.

Mehr als die Hälfte der nachgewiesenen Substanzen gehört zur Gruppe der *Antibiotika* (Enoxacin, Norfloxacin, Sulfamethazin, Sulfamethoxazol, Sulfadiazin, Sulfathiazol). Gefunden wurden zudem zwei *Röntgenkontrastmittel* (Amidotrizoesäure, Iopamidol), das *Antiepileptikum* Carbamazepin und *Clofibrinsäure*, der aktive Metabolit von Lipidsenkern.

*Sulfamethoxazol* war das am häufigsten auftretende Antibiotikum. Es wurde an fast jeder fünften Messstelle gefunden (Abb. 3 B). Die Konzentrationen sind jedoch mit einigen Ausnahmen eher gering (Abb. 4). Das häufige Auftreten von Sulfamethoxazol überrascht nicht, da dieser Wirkstoff oft beim Menschen eingesetzt wird (Tab. 2). Neben dem hohen Verbrauch führen die hohe Stabilität und die Rückspaltung des acetylierten Metaboliten zum aktiven Wirkstoff in der Kläranlage zu einem Eintrag ins Oberflächengewässer. Die Infiltration von abwasserhaltigem Oberflächenwasser kann dann zu einer Kontamination des Grundwassers führen. Wie das gemeinsame Auftreten von Sulfamethoxazol und von Abwasserindikatoren wie Bor und EDTA in den analysierten Grundwasservorkommen (Messstellen TREND) zeigt, könnte sich Sulfamethoxazol damit als weiterer Abwasserindikator im Grundwasser herausstellen.

*Sulfamethazin*, das in der Veterinärmedizin eingesetzt wird, wurde an fünf Messstellen nach-

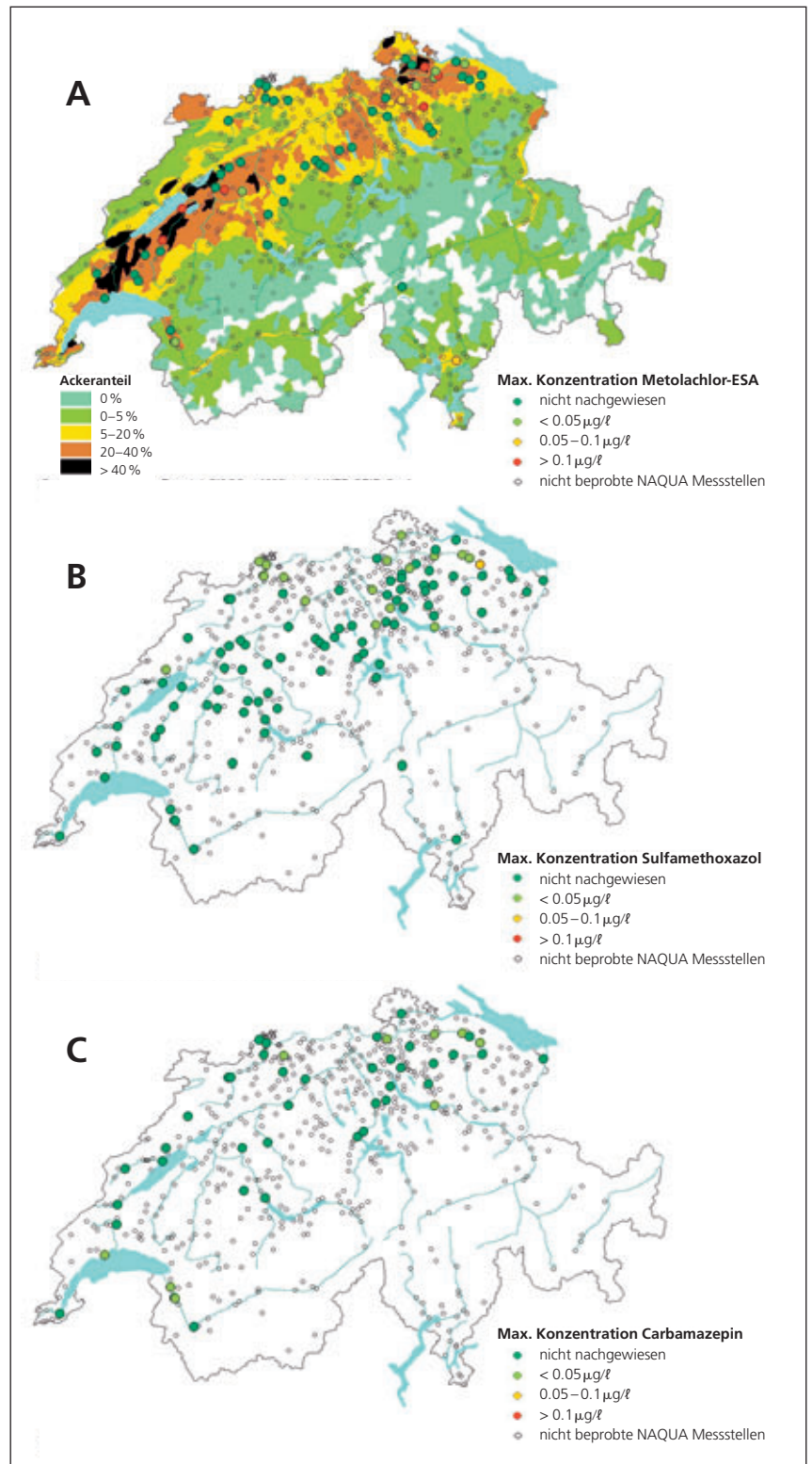


Abb. 3 Auftreten von Metolachlor-ESA (A), Sulfamethoxazol (B) und Carbamazepin (C) im Grundwasser in der Schweiz. Für die Darstellungen wurden jeweils die Maximalkonzentrationen verwendet.

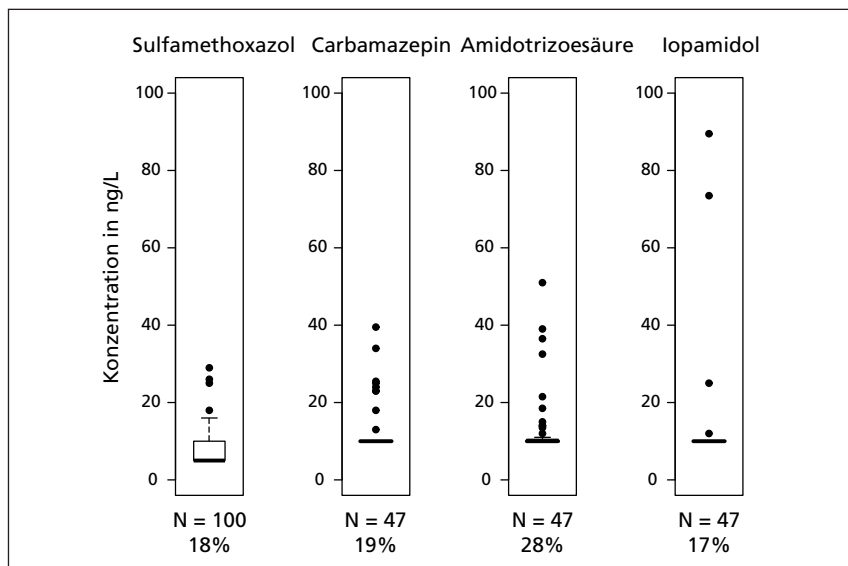


Abb. 4 Nachweise der vier am häufigsten gefundenen Arzneimittel (Mittelwerte der Messstellen). N = Anzahl der untersuchten Messstellen  
 ..% = prozentualer Anteil der untersuchten Messstellen mit Arzneimittel-Nachweis  
 BG: Werte unter der BG wurden mit der BG gleichgesetzt

gewiesen. Drei der fünf Befunde lagen so tief, dass sie nicht mehr quantifiziert werden konnten. Man kann dort lediglich von einem Nachweis sprechen, der unter der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l (Tab. 2) liegt. An einer der fünf Messstellen wurde einmalig eine hohe Konzentration von 102 ng/l gemessen, die durch die zeitlich verschobene Zweitmessung jedoch nicht bestätigt wurde. Die hohe Konzentration lässt sich möglicherweise auf einen punktuellen Eintrag zurückführen. Zwei weitere nachgewiesene Antibiotika, Enoxacin und Norfloxacin, traten nur vereinzelt auf (an 4 bzw. 2 Messstellen). Enoxacin wurde in Konzentrationen zwischen 24 ng/l und 80 ng/l gefunden, Norfloxacin zwischen 23 ng/l und 37 ng/l. Keiner der Befunde wurde durch die Zweitmessung bestätigt. Beide Wirkstoffe sorbieren stark an Oberflächen und werden in Oberflächengewässern nur in tiefen Konzentrationen nachgewiesen [6]. Die positiven Befunde sind deshalb überraschend und lassen sich nur schwer erklären. Um

Klarheit zu schaffen, wären in diesem Fall Nachmessungen notwendig. Clofibrinsäure trat lediglich an einer Messstelle bei einer einzigen Probenahme mit einer Konzentration von 41 ng/l auf. Deutlich häufiger wurde Carbamazepin gefunden. An neun Messstellen wurden Werte zwischen 12 ng/l und 45 ng/l gemessen (Abb. 3 C), wobei die Konzentrationen über die Zeit relativ konstant blieben. Carbamazepin wurde in Oberflächengewässern in Konzentrationen bis 250 ng/l gefunden [3] und weist eine hohe Persistenz auf, was das Auftreten im Grundwasser plausibel erscheinen lässt. Ebenfalls häufig traten die beiden iodierten Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure und Iopamidol auf. Amidotrizoesäure wurde an mehr als jeder vierten Messstelle gefunden, Iopamidol an jeder sechsten (Abb. 4). Beide Wirkstoffe werden in grossen Mengen eingesetzt und gelten als sehr langlebig. Sie werden in der Umwelt nicht oder nur sehr langsam abgebaut. Da sie bereits in Oberflächengewässern

nachgewiesen wurden, erstaunt das häufige Auftreten nicht.

Die Ergebnisse dieser Studie sind vergleichbar mit in Deutschland durchgeführten Studien über Arzneimittel im Grundwasser, in denen bis auf die beiden Antibiotika Enoxacin und Norfloxacin alle erwähnten Verbindungen ebenfalls nachgewiesen wurden. In Baden-Württemberg wurden 105 Grundwasserproben auf 60 Arzneimittel analysiert. Im Mittel wurden etwa in 10 % der Proben ebenfalls Sulfamethoxazol, Carbamazepin, Iopamidol oder Amidotrizoesäure [24] nachgewiesen. In fast allen Proben, in welchen Rückstände gefunden wurden, war auch die Konzentration von Bor erhöht, das als Indikator für Abwasser gilt. Die Konzentrationen der Arzneimittel lagen insgesamt höher als diejenigen, die in der vorliegenden Studie gemessen wurden.

In einer vom Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich (AWEL) geleiteten Studie wurden Limmatwasser in Dietikon sowie zwei flussnahe Grundwasserpumpwerke auf Sulfonamid-Antibiotika und Röntgenkontrastmittel untersucht [19]. Dabei waren die Konzentrationen von Sulfamethoxazol und Amidotrizoesäure im Grundwasser nur wenig tiefer als diejenigen in der Limmat. Bei der Infiltration vom Fluss- ins Grundwasser werden diese Stoffe zumindest in diesem Fall also kaum eliminiert.

### 7. Umwandlungsprodukte – eine neue Herausforderung

Die Pestizidmessungen zeigen vor allem für Atrazin und Desethylatrazin erhöhte Konzentrationen im Grundwasser. Ein Vergleich mit deutschen Grundwasservorkommen, in denen Atrazin noch heute, 16 Jahre nach dessen Verbot im Jahre 1991, in signifikanten Konzentrationen nachgewiesen werden, legt die Vermutung nahe, dass auch in der Schweiz noch zahlreiche Grundwasservorkommen durch den grossen Einsatz von Atrazin in den 80er- und 90er-Jahren belastet sind. Neue Wirkstoffe wie Sulcotriol und Metolachlor, die ein vergleichbares Anwendungsspektrum und ähnliche Aufwandmengen besitzen wie heute Atrazin, konnten nicht oder nur vereinzelt in den untersuchten Grundwässern nachgewiesen werden. Ein Grund hierfür liegt zum Teil in der besseren Abbaubarkeit dieser Pestizide im Oberboden. Ob diese Wirkstoffe vollständig abgebaut werden oder aber nur ein grösserer Pool an mobileren Umwandlungsprodukten im Boden gebildet wird, welche dann ins Grundwasser ver-

frachtet werden können, wurde bisher nur für Einzelfälle untersucht. Ein Grund für diese Kenntnislücke ist zum einen das mangelnde Wissen, welche Metaboliten gebildet werden, und zum anderen das Fehlen von Referenzstandards für bekannte Umwandlungsprodukte. Dies macht einen analytischen Nachweis mit den heute etablierten Analysetechniken unmöglich. Dass die Bildung von mobilen Umwandlungsprodukten zu einer signifikanten Grundwasserbelastung führen kann, zeigen die Resultate der vorliegenden Pilotstudie an ausgewählten Messstellen von NAQUA. In 33 % der Messstellen war Metolachlor-ESA in Konzentration von bis zu  $0,48 \mu\text{g}/\text{l}$  nachweisbar. Metolachlor-OXA wurde in 10 % der Messstellen mit einer Maximalkonzentration von  $0,21 \mu\text{g}/\text{l}$  festgestellt. Beide Metaboliten waren somit für 25 % aller Nachweise und für 40 % aller Überschreitungen der GSchV-Anforderung von  $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$  verantwortlich. Aufgrund des bisherigen Kenntnisstandes muss zudem erwartet werden, dass neben Metolachlor auch andere Pestizide aus der Gruppe der Chloracetanilide mobile ESA- und OXA-Metaboliten bilden. Wegen fehlender Referenzstandards ist eine Analyse dieser Stoffe bisher nicht möglich. Auch wenn sich nach heutigem Wissensstand zunächst keine Gesundheitsgefährdung für den Trinkwasserkonsumenten ergeben, kann durch eine Verkettung von ungünstigen Rahmenbedingungen ein Risiko für den Verbraucher nicht ausgeschlossen werden. So ist meist nicht nur unbekannt, welche Metaboliten entstehen, sondern auch, wie sich diese Substanzen beispielsweise bei der Wasseraufbereitung verhalten. Die Befunde zeigen den Forschungsbedarf hinsichtlich des Bildungspotenzials von mobilen und langlebigen Abbauprodukten sowie deren Analysierbarkeit. Hierfür ist es notwendig, sowohl *Vorhersagemodelle* für die Metabolitenbildung als auch analytische *Nachweistechiken* weiterzuentwickeln, die eine Identifizierung ohne Referenzstandard ermöglichen, wie z. B. mit der hochauflösenden Hybridmassenspektrometrie. Dies gilt nicht nur für Abbauprodukte der Pestizide, sondern auch für andere Klassen von Mikroverunreinigungen wie z. B. den Arzneimitteln. Deren Umwandlungsprodukte wurden in einzelnen internationalen Studien bereits in relevanten Mengen nachgewiesen [35–37]. Um den Beitrag der Umwandlungsprodukte für die Belastung von Schweizer Oberflächen- und Grundwasser zukünftig umfassender ermitteln zu können, werden hierzu in einem kürzlich gestarteten Forschungsprojekt von Eawag und BAFU methodische und

fachliche Grundlagen für deren Nachweis und Bewertung erarbeitet.

## 8. Arzneimittel – Befunde ohne numerischen Anforderungswert

Die Messwerte für Arzneimittel der hier beschriebenen Pilotstudien an ausgewählten Messstellen von NAQUA zeigen im Durchschnitt geringere Konzentrationen als für die Pestizide und deren Metaboliten. Bei den Arzneimitteln gibt es zurzeit keinen numerischen Anforderungswert für den Gewässerschutz, es gilt allerdings auch für diese Substanzen Anhang 1 der GSchV, wonach keine künstlichen, langlebigen Stoffe im Grundwasser enthalten sein sollen. Nach heutigem Kenntnisstand kann eine Gesundheitsgefährdung des Menschen durch die Spurenkonzentrationen der im Grundwasser gefundenen Arzneimittel ausgeschlossen werden, weil die angetroffenen Konzentrationen um Größenordnungen tiefer sind als die therapeutischen Dosen. Für eine Diskussion über die Frage, ob auch für Arzneimittel zusätzlich ein numerischer Anforderungswert nützlich sein könnte, kann die Richtlinie der EMEA (*European Medicines Agency*) für die Beurteilung des Umweltrisikos eines neuen auf den Markt zu bringenden Humanarzneimittels herangezogen werden. Nach dieser Richtlinie muss eine genauere Umweltprüfung des neuen Arzneimittels (Phase II) durchgeführt werden, wenn die erwartete Konzentration (*Predicted Environmental Concentration*, kurz PEC) in Oberflächengewässern, der  $\text{PEC}_{\text{SURFACEWATER}} \geq 0,01 \mu\text{g}/\text{l}$  ist. In diesem Falle muss auch eine potenzielle Grundwasserbeeinträchtigung beurteilt werden. Dabei geht die EMEA davon aus, dass die erwartete Konzentration im Grundwasser, der  $\text{PEC}_{\text{GROUNDWATER}}$ , ein Viertel des  $\text{PEC}_{\text{SURFACEWATER}}$  beträgt. Diese Annahme wird jedoch

in der Fallstudie im Limmattal [19] zumindest für Sulfamethoxazol und Amidotrizoesäure nicht bestätigt. Die Konzentrationen beider Substanzen nehmen von der Limmat zu den Pumpwerken nur unwesentlich ab. Dies legt den Schluss nahe, dass insbesondere flussnahe Grundwasserpumpwerke regelmässig auf ihre Gehalte an organischen Spurenstoffen untersucht werden sollten.

Ob sich die vergleichsweise häufig in den Grundwasserproben gefundenen Arzneimittel wie Sulfamethoxazol, Amidotrizoesäure und Carbamazepin als Indikatormittel für die Infiltration von Abwasser oder abwasserhaltigem Oberflächenwasser eignen, sollte in erweiterten Studien untersucht werden. Solche Tracersubstanzen würden sich als Interpretationshilfe für die Ursachenanalyse von Grundwasserkontaminationen in Zusammenspiel mit anderen chemischen Indikatormitteln, wie z. B. Bor oder EDTA, und weiteren Methoden, wie z. B. der Bestimmung der Wasseraufenthaltszeit [31], eignen. Zudem würde die Beobachtung dieser vergleichsweise häufig nachgewiesenen Substanzen an ausgewählten Messstellen Aussagen zur zeitlichen Entwicklung der Belastung ermöglichen.

## Verdankung

Die Autoren danken *Thomas Bucheli* (ART Reckenholz), *Michael Schärer* (BAFU), *Miriam Reinhardt* (BAFU), *Michael Sinreich* (BAFU), *Daniel Hartmann* (BAFU), *Ronald Kozel* (BAFU) und *Christian Stamm* (Eawag) für die kritische Durchsicht des Artikels. Den Probenehmern und den Mitarbeitern der beteiligten Labors danken wir für die sorgfältige Arbeit. Die Pilotstudien wurden im Auftrag des BAFU durchgeführt.

## Literaturverzeichnis

- [1] *Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft / Bundesamt für Wasser und Geologie* (Hrsg.) (2004): NAQUA – Grundwasserqualität in der Schweiz 2002/2003, Bern, p. 204.
- [2] *Stoob, K.* (2005): Antibiotikaeinsatz in der Landwirtschaft – Folgen für die Umwelt. EA-WAG news. 59d: p. 12–15.
- [3] *Alder, A.C. et al.* (2006): Consumption and Occurrence, in Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micro-pollutants in urban water management, T.A. *Ternes* and A. *Joss*, Editors. IWA Publishing: London, UK.
- [4] *McArdell, C.S. et al.* (2003): Occurrence and Fate of Macrolide Antibiotics in Wastewater Treatment Plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 37(24): p. 5479–5486.
- [5] *Tixier, C. et al.* (2003): Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 37(6): p. 1061–1068.
- [6] *Golet, E.M.; Alder, A.C.; Giger, W.* (2002): Environmental Exposure and Risk Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Wastewater and River Water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 36(17): p. 3645–3651.
- [7] *Gamma, R.* (2004): Pflanzenbehandlungsmittel – Markt-Statistik 1988–2003 Schweiz und Fürstentum Lichtenstein. Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie (SGCI).
- [8] *Singer, H. et al.* (2005): Pestizidbelastung von Oberflächengewässern – Auswirkung der ökologischen Massnahmen in der Landwirtschaft. *gwa Gas, Wasser, Abwasser.* 11: p. 879–886.
- [9] *Gerecke, A.C. et al.* (2002): Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants-current situation and reduction potential. *Chemosphere.* 48(3): p. 307–315.
- [10] *Bucheli, T.D. et al.* (1998): Bituminous roof sealing membranes as major sources of the herbicide (R,S)-mecoprop in roof runoff waters: potential contamination of groundwater and surface waters. *Environmental Science & Technology.* 32(22): p. 3465–3471.
- [11] *Gerecke, A. et al.* (2001): Pestizide in Oberflächengewässern. Einträge via ARA: Bestandsaufnahme und Reduktionsmöglichkeiten. *gwa Gas, Wasser, Abwasser.* 81(3): p. 173–181.
- [12] *Keller, L.; Amaudruz, M.* (2004): Evaluation der Ökomassnahmen – Auswertung der Pflanzenschutzmittel-Verbrauchsdaten 1997–2003 in drei ausgewählten Seengebieten, Schlussbericht. Landwirtschaftliche Beratungszentrale Lindau (LBL, Lindau) und Service Romand de Vulgarisation Agricole (SRVA, Lausanne), p. 75.
- [13] *Tierarzneimittel-Kompendium der Schweiz:* www.vetpharm.unizh.ch/.
- [14] Persönliche Mitteilung Bundesamt für Veterinärwesen BVET.
- [15] *Ternes, T.A.* (1998): Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers. *Water Research.* 23(11): p. 3245–3260.
- [16] *Kolpin, D.W. et al.* (2002): Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, 2002. 36(6): p. 1202–1211.
- [17] *Halling-Sørensen, B. et al.* (1998): Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment – A Review. *Chemosphere.* 36(2): p. 357–393.
- [18] *Daughton, C.G.; Ternes, T.A.* (1999): Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives.* 107(6): p. 907–938.
- [19] *Blüm, W. et al.* (2005): Organische Spurenstoffe im Grundwasser des Limmattales: Ergebnisse der Untersuchungskampagne 2004. Zürich: Baudirektion Kanton Zürich, AWEL, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft.
- [20] *Buser, H.R.; Müller, M.D.; Theobald, N.* (1998): Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes in the North Sea. *Environ. Sci. Technol.* 32(1): p. 188–192.
- [21] *Sacher, F. et al.* (1998): Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächengewässern. *Vom Wasser.* 90: p. 233–243.
- [22] *Göbel, A. et al.* (2005): Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment. *Environmental Science & Technology.* 39(11): p. 3981–3989.
- [23] *Berger, K.; Petersen, B.; Büning-Pfaue, H.* (1986): Persistenz von Gülle-Arzneistoffen in der Nahrungskette. *Archiv für Lebensmittelhygiene.* 37(4): p. 99–102.
- [24] *Sacher, F. et al.* (2001): Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography A.* 938(1–2): p. 199–210.
- [25] *BLAC* (2003): Arzneimittel in der Umwelt: Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit. Vol. blak-uis.server.de/servlet/is/2146/P-2c.pdf. Hamburg: Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Umwelt und Gesundheit. 173.
- [26] *Heberer, T. et al.* (2004): Ground Water Monitoring and Remediation. 24: p. 70.
- [27] *Ternes, T.A.; Hirsch, R.* (2000): Occurrence and Behavior of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 34(13): p. 2741–2748.
- [28] Schweizerische Marktstatistik, IMS.
- [29] *Alder, A.C. et al.* (2005): Betablockers in Municipal Wastewaters in Switzerland. in SETAC. Lille, France: Poster presentation.
- [30] *Bürge, I. et al.* (2006): Occurrence and Fate of the Cytostatic Drugs Cyclophosphamide and Ifosfamide in Wastewater and Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 40(23): p. 7242–7250.
- [31] *Brennwald, M.S. et al.*: <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He-Datierung in Schweizer Grundwasser. GWA Gas, Wasser, Abwasser (in Vorbereitung).
- [32] *Stoob, K. et al.* (2005): Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentrations in surface waters. *Journal of Chromatography A.* 1097(1–2): p. 138–147.
- [33] *Freitas, L.G. et al.* (2004): Quantification of the new triketone herbicides, sulcotrione and mesotrione, and other important herbicides and metabolites, at the ng/l level in surface waters using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.* 1028(2): p. 277–286.
- [34] *Kolpin, D.K.; Schnoebelen, D.J.; Thurman, E.M.* (2004): Degradates provide insight to spatial and temporal trends of herbicides in ground water. *Ground Water.* 42(4): p. 601–608.
- [35] *Halling-Sørensen, B. et al.* (2003): Reduced antimicrobial potencies of oxytetracycline, tylosin, sulfadiazin, streptomycin, ciprofloxacin, and olaquinox due to environmental processes. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.* 44(1): p. 7–16.
- [36] *Reddersen, K.; Heberer, T.; Dunnbier, U.* (2002): Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere.* 49(6): p. 539–544.
- [37] *Kolpin, D.W. et al.* (2002): Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: A national reconnaissance. *Environmental Science & Technology.* 36(6): p. 1202–1211.

## Keywords

Grundwasser – Arzneimittel – Pestizide – Messdaten

## Adresse der Autoren

Irene Hanke, Dipl. Natw. ETH  
irene.hanke@eawag.ch

Heinz Singer, Dipl. Ing. Chemie FH  
heinz.singer@eawag.ch

Christa Mc Ardell, Dr.  
christa.mcardell@eawag.ch

Eawag, Umweltchemie  
Überlandstrasse 133, CH-8600 Dübendorf  
Tel. +41 (0)44 823 55 11  
Fax +41 (0)44 823 50 28

Matthias Brennwald, Dr.  
Eawag, Wasserressourcen und Trinkwasser  
matthias.brennwald@eawag.ch

Daniel Traber, Dr. phil.-nat.  
daniel.traber@bafu.admin.ch

Reto Muralt, Dr.  
reto.muralt@bafu.admin.ch

Thilo Herold, Dr. sc. nat. ETH  
thilo.herold@bafu.admin.ch

Bundesamt für Umwelt (BAFU)  
Gruppe NAQUA, CH-3003 Bern

Rahel Oechslin, Dr.  
Amt für Lebensmittelkontrolle und  
Umweltschutz des Kantons SH  
CH-8201 Schaffhausen  
rahel.oechslin@ktsh.ch

Rolf Kipfer, Dr.  
Eawag, Wasserressourcen und Trinkwasser  
ETH Zürich, Institut für Isotopengeologie und  
mineralische Rohstoffe  
Clausiusstrasse 25, CH-8092 Zürich  
rolf.kipfer@eawag.ch