

Organische Mikroschadstoffe

Die Untersuchung von Wasserproben des Naduf-Projekts auf Mikroschadstoffe wie Pestizide und Pharmaka kann einen Beitrag zur Überwachung der Qualität der schweizerischen Oberflächengewässer leisten. Räumliche und zeitliche Muster in der Dynamik der Schadstoffe können erfasst werden.

VON JÜRGEN VAN DER VOET UND
CHRISTIAN STAMM

Das Programm «Nationale Daueruntersuchung der schweizerischen Fließgewässer» (Naduf) verfolgt seit 1972 die Entwicklung der Konzentrationen und Frachten relevanter Wasserinhaltsstoffe in wichtigen Fließgewässern. Es trägt damit wesentlich zur Erfüllung des Bundesauftrages bei, Erhebungen über die Wasserqualität durchzuführen (Gewässerschutzgesetz vom 24. Januar 1991, Art. 57 Absatz 1). In der Vergangenheit standen vor allem die klassischen Problemstoffe (Nährstoffe, Schwermetalle) im Vordergrund. Heute sind aber auch Mikroschadstoffe ins Zentrum der Diskussion zur Gewässerqualität gerückt. Aus diesem Grund soll auch mit der anstehenden Revision der Gewässerschutzverordnung durch den gezielten Ausbau von Abwasserreinigungsanlagen (ARA) der Eintrag von Mikroschadstoffen in die Gewässer vermindert werden.

In einer vom Bundesamt für Umwelt (Bafu) finanzierten Machbarkeitsstudie wird momentan ermittelt, inwiefern das bestehende Naduf-Programm erweitert werden kann, um auch Aussagen über die Konzentrationen und Frachten von Mikroschadstoffen in schweizerischen Oberflächengewässern machen zu können.

Fünf Messstellen

Aus dem umfassenden Netzwerk von Naduf-Messstellen wurden für

Jürgen van der Voet

Abteilung Umweltchemie, Eawag, Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs, Dübendorf.

Dr. Christian Stamm

Abteilung Umweltchemie, Eawag, Dübendorf.



Abbildung 1 zeigt die fünf Naduf-Messstellen (www.naduf.ch/messprog.htm). Grün = für die Machbarkeitsstudie ausgewählte Messstellen.

diese Studie fünf Messstellen ausgewählt (siehe Abbildung 1), die während des Jahres 2009 untersucht wurden. Die Messstellen liegen an der Sitter (Appenzel), der Murg (Frauenfeld), der Thur (Andelfingen), der Glatt (Rheinsfelden) und am Rhein bei Freienstein vervollständigen den Datensatz.

Bei den Wasserproben handelt es sich um wöchentliche respektive zweiwöchentliche abflussproportionale Mischproben, die von automatisierten Probennehmern genommen werden. Die Proben wurden an der Eawag, dem Wasserforschungsinstitut des ETH-Bereichs, mittels Massenspektrometrie auf verschiedene Mikroschadstoffe hin untersucht. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der untersuchten Substanzen, deren Verwendungszweck und Eintragspfad ins Gewässer. Die

ausgewählten Substanzen sind in Gewässern relativ stabil, so dass ihr Vorkommen erwartet werden kann.

Erwartete Dynamik der Schadstoffe in Fließgewässern

Aufgrund der verschiedenen Anwendungen der Substanzen und deren Eintragswege in die Gewässer erwartet man unterschiedliche Konzentrations- und Frachtdynamiken. Für Pharmaka, die kontinuierlich vom Menschen ausgeschieden werden und über die ARA in die Gewässer gelangen, erwartet man konstante Frachten. Der Eintrag von Herbiziden hingegen hängt sehr stark vom Niederschlag ab, der die Substanz von landwirtschaftlichen Flächen in die Gewässer auswäscht. Hinzu kommt, dass Herbizide nur zu gewissen Zeitpunkten im Jahr auf die Felder ausgebracht werden und so eine saisonale Dynamik der Subs-

tanzfrachten entsteht. Biozide werden in Siedlungsgebieten vielfältig eingesetzt. So werden sie als Holzschutzmittel verwendet oder Fassadenanstrichen beigemischt, um den Bewuchs mit Algen oder Pilzen zu verhindern. Bei Regenereignissen können Biozide abgewaschen werden und über die Regenentwässerung oder die ARA ins Gewässer gelangen.

Die Resultate

Konzentrationsbereiche: Die untersuchten Substanzen konnten in allen Flüssen, mit Ausnahme der Sitter, nachgewiesen werden. Die Sitter ist an der Messstelle noch weitgehend unbelastet, was die Abwesenheit von Mikroschadstoffen erklärt. Weder wird geklärtes Abwasser eingeleitet, noch entwässern grössere Ackerflächen oberhalb der Messstelle in die Sitter. Die Konzentrationen an den übrigen Messstellen bewegen sich für die untersuchten Substanzen zwischen wenigen Nanogramm pro Liter (ng/L) bis zu Spitzenwerten von etwa 250 ng/L. Eine Ausnahme bilden die Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und 5-Methyl-Benzotriazol. Deren Konzentrationen erreichen in der Glatt Höchstwerte über 2000 ng/L. Die Glatt ist der Fluss, der generell die höchsten Konzentrationen führt, was durch

Substanz	Verwendungszweck	Eintragspfad
Isoproturon	Herbizid	Diffuse Verluste von landwirtschaftlichen Flächen
Metolachlor	Herbizid	Diffuse Verluste von landwirtschaftlichen Flächen
Atrazin	Herbizid	Diffuse Verluste von landwirtschaftlichen Flächen
Desethyl-Atrazin	Herbizid-Transformationsprodukt	
Hydroxy-Atrazin	Herbizid-Transformationsprodukt	
Diuron	Herbizid; Biozid	Diffuse Verluste von landwirtschaftlichen Flächen, ARA, Mischwasserentlastungen, Regenwasserkanalisation
Carbendazim	Fungizid; Biozid	landwirtschaftliche Flächen, ARA, Mischwasserentlastungen, Regenwasserkanalisation
Mecoprop	Herbizid; Biozid	landwirtschaftliche Flächen, ARA, Mischwasserentlastungen, Regenwasserkanalisation
Terbutryn	Biozid	ARA, Mischwasserentlastungen, Regenwasserkanalisation
Carbamazepin	Antiepileptikum	ARA, Mischwasserentlastungen
Diclofenac	Schmerzmittel	ARA, Mischwasserentlastungen
Sulfamethoxazol	Antibiotikum	ARA, Mischwasserentlastungen
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	Antibiotikum-Transformationsprodukt	
Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	ARA, Mischwasserentlastungen, Regenwasserkanalisation
5-Methyl-Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	ARA, Mischwasserentlastungen, Regenwasserkanalisation

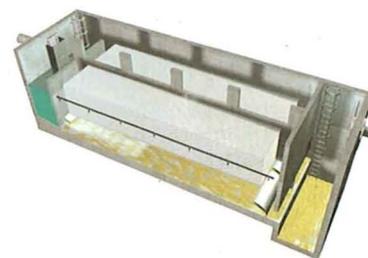
Table 1 gibt einen Übersicht der untersuchten Substanzen, deren Verwendungszweck und Eintragspfad ins Gewässer.

Saubere Sache



HydroM.E.S.I. Partikelabscheider

Wirkungsvoll, einfach, günstig. Dank seinen drehbaren Lamellen bleiben die Partikel effektiv im Becken zurück. Der HydroM.E.S.I. Partikelabscheider reinigt verschmutzte Regenabflüsse aus Autobahnen, Strassen, Plätzen und Industrieflächen. Wir beraten Sie gerne.



SISTAG AG Absperntechnik
 CH-6274 Eschenbach
 Telefon 041 449 99 44
 Telefax 041 448 34 31
 www.sistag.ch
 E-Mail: info@sistag.ch

SISTAG

zepfundpartner.ch

die zahlreichen Kläranlagen und den grossen Anteil an landwirtschaftlich genutzten Flächen im Einzugsgebiet erklärt wird. Die tiefsten Konzentrationen werden im Rhein gefunden und liegen oft nur knapp über der Bestimmungsgrenze von wenigen ng/L. Die grosse Verdünnung mit unbelastetem Wasser aus den Alpen ist die Ursache für diese tiefen Werte.

Räumliche und zeitliche Muster: Für Carbamazepin, ein gegen Epilepsie eingesetztes Pharmaka, das sich im Gewässer sehr stabil verhält, ist eine zeitlich konstante Fracht zu erwarten. Die Beobachtungen in der Murg und in der Thur bestätigen dies eindrücklich. Die Konzentrationen hingegen schwanken deutlich, da je nach Abflussmenge das Abwasser unterschiedlich stark verdünnt wird. Ganz anders sieht die Dynamik in der Glatt und im Rhein aus, wo die Fracht der Abflussmenge folgt und die Konzentrationen übers Jahr kaum schwanken. Dieses Muster lässt sich durch den Einfluss des Greifensees auf die Glatt und des Bodensees auf den Rhein erklären. Die Mischung im See führt zu einer relativ konstanten Carbamazepin-Konzentration in den Seen und ebenso in deren Abflüssen. Bei einem Regenereignis steigt zwar der Abfluss, die Konzentration bleibt aber weiterhin konstant, da das Wasser aus dem gemischten See stammt. Auf diese Weise nimmt die Fracht in der Glatt beziehungsweise dem Rhein unterhalb des Sees bei steigendem Abfluss zu (siehe Abbildung 2 a).

Voraussetzung für die konstante Carbamazepin-Konzentration ist die Stabilität dieses Medikaments im Seewasser über Monate hinweg. Diese Stabilität ist beim weitverbreiteten Schmerzmittel Diclofenac nicht gegeben. Diclofenac wird photolytisch, also durch das Einwirken des Sonnenlichts, abgebaut. Im Sommer erfolgt der Abbau durch den höheren Sonnenstand schneller als im Winter. Dies zeigt sich deutlich in den Frachten im Rhein, die im Sommer deutlich niedriger sind als im Winter. Messungen im Bodensee zeigen (Moschet C., Georeferenced Mass Flux Modelling of Selected Micropollutants in the Catchment of Lake Constance, Master Thesis, ETH, Eawag 2010), dass Diclofenac im Sommer in der obersten, lichtdurchfluteten Seeschicht fast völlig abgebaut wird. Da der Bodensee aus dieser obersten Seeschicht entwässert wird, findet man im Sommer kaum Diclofenac im Rhein unterhalb des Sees (siehe Abbildung 2 b).

Bei den Herbiziden werden die Applikationsperioden in der Landwirtschaft deutlich erkennbar. Bei Isoproturon (eingesetzt auf Getreideflächen) lässt sich eine starke Zunahme

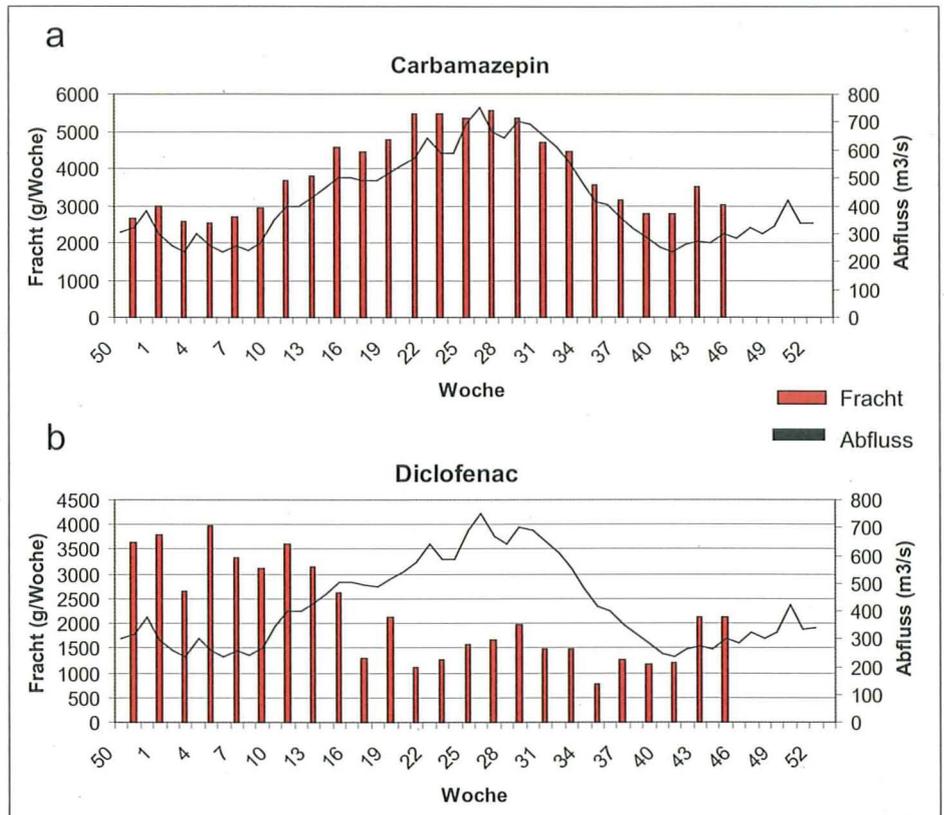


Abbildung 2 zeigt die Frachtdynamik im Rhein bei Rekingen von a) Carbamazepin und b) Diclofenac im Jahr 2009.

der Fracht von Mitte April bis in den Mai hinein beobachten. Die Frachten von Atrazin und Metolachlor (Mais) steigen ab Mai bis Ende Juli markant. Diese Dynamik der Frachten stimmt zeitlich mit den Perioden überein, in denen die Substanzen auf die Felder ausgebracht wurden.

Biozide wie Terbutryn, Diuron und Carbendazim (die beiden letztgenannten werden auch als Herbizide eingesetzt) zeigen in der Frachtdynamik kein klares saisonales Muster. Die Frachten steigen bei Regenereignissen, was auf die Auswaschung der Biozide aus urbanen Gebieten zurückzuführen ist. Im Jahresverlauf bleiben die Konzentrationen relativ konstant.

Fazit und Ausblick

Die Machbarkeitsstudie zeigt auf, dass die Messung von ausgewählten

Mikroschadstoffen mit den Wasserproben des Naduf-Programms möglich ist. Der Aufwand für die Erhebung der Daten geht allerdings deutlich über denjenigen von klassischen Untersuchungsparametern wie Nährstoffe hinaus. Die Fracht- respektive Konzentrationsdynamiken sind nicht nur substanzabhängig, sondern ergeben sich aus dem Zusammenspiel von physiko-chemischen Stoffeigenschaften und der Aufenthaltsdauer im Gewässernetz. Die momentan laufende Modellierung der Daten wird zeigen, bis zu welchem Grad und mit welcher Genauigkeit die vorgestellten Ergebnisse auf andere Einzugsgebiete im Mittelland übertragen werden können. Zudem liefert die Studie wertvolle Hinweise, wie zukünftige Monitoringprogramme für Mikroverunreinigungen ausgelegt werden sollen. ●



Proben von den Messstellen, hier im Bild die Sitter, wurden auf verschiedene Mikroschadstoffe hin untersucht.