

# Organische Spurenstoffe im Grundwasser des Limmattaales – Ergebnisse der Untersuchungskampagne 2004

in Zusammenarbeit mit

Eawag Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs  
Kantonales Labor Zürich

Zürich, Juni 2005



**Baudirektion  
Kanton Zürich**

AWEL Amt für  
Abfall, Wasser, Energie und Luft

## **IMPRESSUM**

### **Autoren**

Dr. Werner Blüm (AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft)

Dr. Christa S. McArdell, Dr. Eduard Hoehn  
(Eawag - Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs)

René Schaubhut  
(Kantonales Labor Zürich)

### **Mitautoren**

Dr. Walter Labhart (Dr. Heinrich Jäckli AG, Zürich)

Stefan Bertschi (Labor Veritas, Zürich)

### **Redaktion**

Dr. Werner Blüm, Dr. Walter Labhart

Zürich, Juni 2005

Titelbild (AWEL): Pumpwerk Schönenwerd II an der Limmat bei Dietikon

## INHALT

ZUSAMMENFASSUNG	3
1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	6
2 UNTERSUCHUNGSPROGRAMM LIMMATTAL	7
2.1 Ergebnisse der Messkampagne vom März 2004	7
2.2 Kriterien für die Wahl des Untersuchungsgebietes	8
2.3 Probenahmestellen und -Logistik	8
2.4 Probenahmedauer und -häufigkeit	10
2.5 Untersuchte Parameter	11
2.6 Analytische Methoden	13
2.7 Logger-Messungen in der Limmat und im PW Schanzen	14
3 RESULTATE UND DISKUSSION	15
3.1 Hydrologische Randbedingungen	15
3.2 Allgemeine chemisch-physikalische Wasserparameter	16
3.3 Organische Spurenstoffe im Abwasser der Kläranlage Werdhölzli	20
3.4 Organische Spurenstoffe in der Limmat	22
3.5 Organische Spurenstoffe im Grundwasser	26
3.6 Diskussion	27
3.7 Auswirkungen auf das Oekosystem (Ökotoxikologie)	28
4 AUSBLICK UND WEITERES VORGEHEN	31
LITERATUR	33
ANHANG	37

## VERZEICHNIS DER TABELLEN

Tabelle 1:	Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen im März 2004.	7
Tabelle 2:	Probenahmestellen und -methodik.	9
Tabelle 3:	Probenahmeplan.	10
Tabelle 4:	Namen, Verwendungsbereich und Verbrauchszahlen der analysierten Substanzen.	12
Tabelle 5:	Bestimmungsgrenzen (LOQ) der einzelnen Analyten.	14
Tabelle 6:	Konzentrationsbereiche und Durchschnittswerte der Sulfonamid- und Makrolid-Antibiotika im Ablauf der Kläranlage Zürich-Werdhölzli und in der Limmat bei Dietikon.	21
Tabelle 7:	Konzentrationsbereiche und Durchschnittswerte der Benzotriazole und Röntgenkontrastmittel im Ablauf der Kläranlage Werdhölzli und in der Limmat bei Dietikon.	23
Tabelle 8:	Einteilung der PEC/PNEC – Quotienten nach [4].	29
Tabelle 9:	PEC bzw. MEC/PNEC – Quotienten Arzneiwirkstoffe.	30
Tabelle 10:	PEC bzw. MEC/PNEC – Quotienten Korrosionsschutzmittel.	30

## VERZEICHNIS DER FIGUREN

Figur 1:	Untersuchungsgebiet mit Lage der Probenahmestellen.	9
Figur 2:	Limmat-Abfluss an der Messstation Unterhard, Zeitraum 22.10.-1.11.2004.	15
Figur 3:	Limmat-Abfluss (Tagesmittelwert), Grundwasserspiegel am Pegel 481 in Schlieren und tägliche Niederschläge (Meteo Schweiz Zürich) von Oktober bis Dezember 2004.	16
Figur 4:	Verlauf des Nitratgehaltes im Limmatwasser und Resultate von Einzelmessungen im Pumpwerk Schanzen.	17
Figur 5:	Verlauf des Chloridgehaltes im Limmatwasser und Resultate von Einzelmessungen im Pumpwerk Schanzen.	17
Figur 6:	Kontinuierliche Aufzeichnungen von Leitfähigkeit, pH, Temperatur und Wasserspiegel in der Limmat und im PW Schanzen.	19
Figur 7:	Der Konzentrationsverlauf des Antibiotikums Clarithromycin und der Summe von Sulfamethoxazol und N <sup>4</sup> -Acetylsulfamethoxazol im Ablauf der Kläranlage Zürich-Werdhölzli und in der Limmat.	21
Figur 8:	Tagesfrachten von Clarithromycin, Trimethoprim, Azithromycin, Sulfamethoxazol & N <sup>4</sup> Acetylsulfamethoxazol, Erythromycin-H <sub>2</sub> O und Sulfapyridin in der Limmat beim Hönggersteg und in Dietikon sowie in Abwasserproben des Ablaufs der Kläranlage Werdhölzli.	24
Figur 9:	Tagesfrachten von Benzotriazol, Tolyltriazol, und den Röntgenkontrastmitteln Iopromid, Iohexol, Ioxitalaminsäure und Amidotrizoensäure in der Limmat, beim Hönggersteg und in Dietikon sowie in Abwasserproben des Ablaufs der Kläranlage Werdhölzli.	25
Figur 10:	Konzentrationen von Sulfamethoxazol, Benzotriazol und Amidotrizoensäure in der Limmat bei Dietikon sowie in den beiden Grundwasserpumpwerken Betschenrohr II und Schanzen.	27

## ZUSAMMENFASSUNG

Im März 2004 wurden im Kanton Zürich erstmals Grundwasserproben mit dem Standardprogramm des Technologiezentrums Wasser in Karlsruhe auf 83 verschiedene organische Spurenstoffe untersucht. Ebenfalls wurden 10 Proben von Seewasserwerken am Zürichsee zur Analyse nach Karlsruhe gegeben. Analysiert wurden Röntgenkontrastmittel, Arzneimittel (Antibiotika, Psychopharmaka, Lipidsenker, Betablocker, Zytostatika, Schmerzmittel u.a.) sowie hormonell aktive Substanzen. Pflanzenschutzmittel waren nicht Gegenstand dieser Studie.

In den Grundwasserproben (vier Pumpwerke im Limmattal) wurden die Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Amidotrizoesäure sowie das Antibiotikum Sulfamethoxazol im Nanogramm-Bereich (milliardstel Gramm) pro Liter gefunden. In den Rohwasser-Proben der Seewasserwerke konnten vier Röntgenkontrastmittel sowie Sulfamethoxazol im Nanogramm-Bereich nachgewiesen werden.

Spezialisten der Eawag, des Kantonalen Labors und des AWEL bildeten im Sommer 2004 eine Projektgruppe, die sich zum Ziel setzte, abzuklären, wie die Arzneimittel und organischen Spurenstoffe in das Grundwasser gelangt sind und zu eruieren, welche Massnahmen den Eintrag dieser Stoffe vermindern könnten. Von Oktober bis Dezember 2004 wurde eine Messkampagne mit Probenahmen und Analysen von Kläranlagenabwasser, Fluss- und Grundwasser im Zürcher Limmattal durchgeführt. Um ein Bild über die Frachten zu erhalten, wurden auch die Menge des eingeleiteten, gereinigten Abwassers aus der ARA Werdhölzli sowie die Abflussmenge der Limmat berücksichtigt. Gemessen wurden Röntgenkontrastmittel, Antibiotika, Korrosionsschutzmittel und allgemeine chemisch-physikalische Parameter.

### **Resultate der Untersuchungskampagne Limmattal von Oktober bis Dezember 2004**

- Im *Ablauf der ARA Werdhölzli* wurden alle elf untersuchten Antibiotika gefunden. Die höchsten Konzentrationen wurden für das Antibiotikum Azithromycin mit bis zu 1100 ng/l gefunden. Diese im Vergleich zu anderen Kläranlagen (z.B. Opfikon) höheren Werte für Azithromycin könnten auf einen höheren Verbrauch in Spitälern hindeuten, da in der ARA Werdhölzli mehr Spitalabwässer als in anderen bisher untersuchten Kläranlagen ein treffen.

Die Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und Tolyltriazol kommen im *Ablauf der ARA Werdhölzli* im Mikrogramm pro Liter-Bereich vor (millionstel Gramm). Die Werte sind vergleichbar mit anderen kommunalen Kläranlagen.

Von zehn untersuchten Röntgenkontrastmitteln konnten im *Ablauf der ARA Werdhölzli* sechs wieder gefunden werden. Am häufigsten kommen Iopromid, Iohexol und Ioxitalaminsäure vor, welche in der Schweiz auch hohe Verkaufszahlen aufweisen (Verbrauch von Iopromid im Jahr 2003 in der Schweiz: 5.3 Tonnen).

- Die *Limmat* weist oberhalb der ARA Werdhölzli im allgemeinen niedrigere Konzentrationen an organischen Spurenstoffen auf als unterhalb der ARA. Trotzdem wurden auch oberhalb der ARA Werdhölzli vier verschiedene Antibiotika und zwei Röntgenkontrastmittel im Limmatwasser nachgewiesen.

In der Limmat selbst unterliegt nur das Antibiotikum Azithromycin einer Elimination um ca. 70%. Ansonsten findet man in der Limmat bei Dietikon fast die gesamten Frachten an

organischen Spurenstoffen wieder, die aus dem Kläranlagenablauf und aus der Limmat vor der Kläranlage stammen.

- Aus der Untersuchung der allgemeinen chemisch-physikalischen Wasserparameter geht hervor, dass das *Grundwasser* im Pumpwerk Schanzen fast ausschliesslich aus Limmatwasser besteht, das nur zwei bis drei Wochen vom Fluss bis zur Fassung unterwegs war. Beim Pumpwerk Betschenrohr II ist dagegen der Anteil von „jungem Flusswasser“ kleiner.

Im Grundwasser der Pumpwerke Schanzen und Betschenrohr II wurde von den untersuchten Antibiotika nur Sulfamethoxazol gefunden (11–19 ng/l). Da im Limmatwasser bei Dietikon im Schnitt 23 ng/l Sulfamethoxazol analysiert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass etwa 30 % des Antibiotikums im grundwasserführenden Sediment eliminiert werden und nicht zur Fassung gelangen.

Beim Übertritt von der Limmat in das grundwasserführende Sediment werden etwa 70 % der Korrosionsschutzmittel eliminiert. Das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol findet man in Konzentrationen zwischen 100 und 200 ng/l in den Grundwasserfassungen.

Von den Röntgenkontrastmitteln (RKM) wird im Grundwasser nur Amidotrizoesäure gefunden, obwohl in der Limmat drei andere RKM in weitaus höheren Konzentrationen vorkommen als die Amidotrizoesäure. Die RKM Iopromid, Iohexil und Ioxitalaminsäure werden offensichtlich durch das grundwasserdurchströmte Sediment zurückgehalten. Die Amidotrizoesäure-Konzentration in der Limmat bei Dietikon ist fast identisch mit derjenigen im Grundwasser des Pumpwerks Schanzen.

Die Resultate der Grundwasserproben und der Limmat stimmen gut mit den Ergebnissen der Untersuchungen überein, die in Bayern und Baden-Württemberg durchgeführt wurden.

### **Fazit**

Die im Grundwasser zweier flussnahen Pumpwerke gemessenen Konzentrationen des Antibiotikums Sulfamethoxazol und des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure sind so gering, dass sie weit unter den therapeutischen Dosen liegen und negative Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit nach heutigem Kenntnisstand ausgeschlossen werden können. Ein Mensch, der täglich 2 Liter Grundwasser vom Pumpwerk Schanzen trinkt, müsste dies 115'000 Jahre tun, um eine therapeutische Tagesdosis des Wirkstoffes Sulfamethoxazol aufzunehmen.

Nach wie vor unerforscht ist, welche unspezifischen Wirkungen Arzneimittelspuren bei ständiger Zufuhr durch Trinkwasser beim Menschen hervorrufen. Oftmals ist auch nicht bekannt, welche Abbauprodukte aus den Arzneimitteln entstehen und welche Kombinationseffekte zu erwarten sind.

Wenig erforscht sind auch die Wirkungen dieser Arzneimittel auf Organismen in der aquatischen Umwelt. Aufgrund einer in der vorliegenden Studie durchgeführten Risikobetrachtung wird das Antibiotikum Clarithromycin als ökotoxikologisch relevant eingestuft. Möglicherweise begünstigen in die Umwelt gelangte Antibiotika die Entwicklung von resistenten, pathogenen Keimen, was dann auch für den Menschen gefährlich werden könnte.

Hormonaktive Substanzen können bereits im Nanogramm pro Liter-Bereich Wirkungen erzielen. Diese Stoffe wurden jedoch in den Grundwasserproben des Limmattals sowie in den

Proben der Seewasserwerke am Zürichsee bis heute nicht nachgewiesen (Nachweisgrenze: Nanogramm pro Liter-Bereich).

### **Ausblick**

Im Sinne der Vorsorge sollten flussnahe Grundwasserpumpwerke regelmässig auf ihren Gehalt an organischen Spurenstoffen untersucht werden. Gleichzeitig sollten aber auch Überlegungen angestellt und allenfalls Massnahmen getroffen werden, mit denen der Eintrag von organischen Spurenstoffen in die aquatischen Systeme bei Herstellung und Verbrauch (Industrie, Spitäler etc.) reduziert werden kann (Quellenstopp). Auch könnten bei entsprechenden Anpassungen in Kläranlagen mehr organische Spurenstoffe zurückgehalten werden, als dies heute der Fall ist. Bei der Entwicklung neuer Arzneimittel sollte nicht nur deren human- sondern auch deren ökotoxikologische Wirkung untersucht werden.

## 1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Bedingt durch die Verfügbarkeit neuer und empfindlicherer Analysengeräte und die Verbesserung analytischer Nachweisverfahren werden immer wieder neue organische Stoffe und Stoffgruppen in der aquatischen Umwelt nachgewiesen. In der Kläranlage wird ein Teil dieser Stoffe durch Sorption, Filtration und biologischen Abbau eliminiert. Der andere Teil gelangt mit dem geklärten Abwasser in die Gewässer. Im Jahr 2003 liess die Wasserversorgung Zürich Fluss- und Grundwasserproben beim Hardhof, ein Jahr später 10 Kläranlagen-Ausläufe rund um den Zürichsee auf den Gehalt an organischen Spurenstoffen untersuchen [32]. Da es in der Schweiz noch kein Labor gab, welches umfangreiche Analysen auf organische Spurenstoffe durchführen konnte, wurden die Wasserproben beim Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe (TZW) analysiert. Von den insgesamt 83 untersuchten Stoffen konnten Spuren von 25 Arzneimitteln, fünf Röntgenkontrastmitteln und drei hormonaktiven Substanzen in den Kläranlagen-Ausläufen nachgewiesen werden. Substanzen, welche im Mikrogramm-Bereich gemessen wurden, waren das Schmerzmittel Diclofenac, das Röntgenkontrastmittel Iopromid und der Betablocker Atenolol. Die übrigen Substanzen kamen im Nanogramm-Bereich vor [32].

Das Kantonale Labor Zürich (KLZ) und das AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft liessen im März 2004 10 Rohwasserproben von Trinkwasserfassungen im Zürichsee sowie vier Proben aus Grundwasserfassungen des Zürcher Limmattals mit dem Standard-Programm des TZW Karlsruhe analysieren.

Die Analysenresultate wurden den Spezialisten der Eawag zur Sichtung und Bewertung übergeben. Die Eawag teilte am 22. Juni 2004 mit, dass durch die Spurenkonzentrationen im Nanogramm-Bereich des Arzneimittels Sulfamethoxazol sowie der Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Amidotrizoesäure in den Wasserproben eine Gesundheitsgefährdung des Menschen ausgeschlossen werden könne [7]. Die Eawag regte zudem an, Untersuchungen anzustellen, wie die Arzneimittel in das Grundwasser gelangten und wie solche Verunreinigungen zukünftig vermieden werden könnten.

AWEL, Eawag und Kantonales Labor Zürich bildeten schliesslich eine Arbeitsgruppe, welche die Untersuchungskampagne vorbereitete. Als Untersuchungsgebiet wurde das Zürcher Limmattal ausgewählt, weil sich dort einerseits die grösste Kläranlage der Schweiz befindet, welche pro Jahr 80 bis 90 Millionen Kubikmeter gereinigtes Abwasser in die Limmat leitet. Andererseits fliesst dort der Limmattal-Grundwasserstrom, aus dem die Gemeinden des Zürcher Limmattals den grössten Teil ihres Trinkwassers beziehen. Zudem ist der Kenntnisstand über die hydrogeologischen Zusammenhänge und die Anzahl von Messstellen im Limmattal ausgezeichnet und für derartige Kampagnen sehr gut geeignet. Unterstützung erhielt die Arbeitsgruppe vom Hydrogeologen Dr. Walter Labhart vom Büro Dr. H. Jäckli AG sowie vom Analytiker Stefan Bertschi des Labor Veritas.

In einer konzentrierten Untersuchungskampagne, die von Oktober bis Dezember 2004 dauerte, wurden kontinuierlich und stichprobenartig Kläranlagenabwasser-, Fluss- und Grundwasserproben erhoben und auf die Gehalte an Röntgenkontrastmitteln, Antibiotika, Korrosionsschutzmitteln sowie allgemeine chemisch-physikalische Parameter untersucht. Die Resultate wurden durch die Fachspezialisten ausgewertet, mit Publikationen aus anderen Ländern verglichen und im vorliegenden Bericht dokumentiert.

## 2      **UNTERSUCHUNGSPROGRAMM LIMMATTAL**

### 2.1   **Ergebnisse der Messkampagne vom März 2004**

Im Frühjahr 2004 wurden Wasserproben aus dem Zürichsee und von aufbereitetem Trinkwasser auf Rückstände von verschiedenen Arzneimitteln wie Antibiotika, Hormone und Röntgenkontrastmittel untersucht. Die im Auftrag des Kantonalen Labors Zürich und der Seewasserwerke im Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe durchgeführten Analysen zeigten, dass Spuren solcher Stoffe im Zürichsee vorhanden sind. Es wurden geringe Mengen des Antibiotikums Sulfamethoxazol sowie von vier Röntgenkontrastmitteln gefunden. Hormonaktive Substanzen waren hingegen nicht nachweisbar.

Nach der Aufbereitung des Rohwassers in den Seewasserwerken mit den Stufen Flockung / Sandfiltration / Ozonierung / Aktivkohlefiltration waren im Trinkwasser keine der im Zürichseewasser angetroffenen Spurenstoffe mehr nachweisbar.

Parallel zu den Untersuchungen im Zürichsee wurden in vier *Grundwasserfassungen* des Limmattals Wasserproben entnommen und auf Rückstände von Arzneimitteln untersucht. Dabei waren in drei Proben Spuren des Röntgenkontrastmittels Iopamidol und in zwei Proben kleinste Mengen von Amidotrizoesäure nachweisbar. Die Substanz Amidotrizoesäure, welche ebenfalls zur Stoffgruppe der Röntgenkontrastmittel zählt, wurde in den Wasserproben aus dem Zürichsee nicht vorgefunden.

Neben den genannten Röntgenkontrastmitteln wurden in zwei Grundwasserproben Spuren des Antibiotikums Sulfamethoxazol angetroffen. Ebenso wie im Zürichseewasser waren auch im Grundwasser *keine hormonaktiven Substanzen* nachweisbar.

Tabelle 1: *Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen im März 2004.*

<b>Grundwasserfassung</b>		<b>Röntgenkontrastmittel</b>		<b>Antibiotika</b>	<b>Hormonaktive Substanzen</b>
		<i>Iopamidol</i>	<i>Amidotrizoesäure</i>	<i>Sulfamethoxazol</i>	
PW Schlachthof	Zürich	15	n.n.	n.n.	n.n.
PW Betschenrohr II	Schlieren	61	32	15	n.n.
PW Schönenwerd I	Dietikon	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PW Schanzen	Unterengstringen	46	46	24	n.n.

Konzentrationsangaben in ng/L, n.n. = unter der Bestimmungsgrenze

## 2.2 Kriterien für die Wahl des Untersuchungsgebietes

Neben den Erkenntnissen aus den Voruntersuchungen waren verschiedene weitere Gründe ausschlaggebend für die Wahl des Untersuchungsgebietes «Limmattal».

Das Grundwasservorkommen im Limmattal stellt eine wichtige Trinkwasserressource dar. Die bevölkerungsreichen Gemeinden im unteren zürcherischen Limmattal decken ihren Wasserbedarf überwiegend durch Grundwasser. Das in mehreren Pumpwerken geförderte Grundwasser weist dabei einen unterschiedlichen, zumeist nennenswerten Anteil an Limmatafiltrat auf.

Die Infiltrationsstrecken von Limmatwasser ins Grundwasser liegen unterhalb der Kläranlage Werdhölzli, so dass die mit den gereinigten Abwässern der Stadt Zürich in die Limmat eingebrachten, organischen Spurenstoffe über das Limmatafiltrat in die Grundwasserfassungen gelangen können. Die Kläranlage Werdhölzli ist mit ca. 450'000 Einwohnergleichwerten die grösste Anlage der Schweiz. Es sind ca. 275'000 Einwohner angeschlossen. Jährlich werden 80–90 Millionen Kubikmeter Abwasser gereinigt und es entstehen ca. 11'000 Tonnen Klärschlamm (Trockensubstanz). Das Wasser durchläuft vier Reinigungsstufen.

Die Grundwasserverhältnisse im Limmattal sind dank zahlreicher Untersuchungen sowie langfristiger Messreihen gut bekannt. Bereits im Jahre 1969 hat das Amt für Gewässerschutz und Wasserbau (heute AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft) eine systematische Erkundung des Grundwasservorkommens veranlasst [17]. Seither sind zahlreiche Resultate von Bohrungen und Messungen hinzugekommen.

Auch die chemische Beschaffenheit der Limmat ist dank der laufenden Überwachung durch das AWEL gut bekannt. Die Messdaten sowie die zugehörigen automatischen Probenehmer beim Hönggersteg und unterhalb des Stauwehres Dietikon standen für die Untersuchungen zur Verfügung.

## 2.3 Probenahmestellen und -Logistik

Die Untersuchungen hinsichtlich organischer Spurenstoffe umfassten den Auslauf der Kläranlage (ARA) Werdhölzli, die Limmat oberhalb und unterhalb der Kläranlage sowie die beiden Grundwasserpumpwerke Betschenrohr II (Gde. Schlieren) und Schanzen (Gde. Unterengstringen).

Bei den Messstellen Auslauf ARA Werdhölzli, Limmat Hönggersteg und Limmat EKZ-Dietikon konnte für die Beprobung auf vorhandene automatische Probensamplern mit integrierten Kühlaggregaten zurückgegriffen werden. Die Probenahme der *Tagesmischproben* im Auslauf der ARA Werdhölzli erfolgte abflussproportional, bei den anderen beiden Probesamplern zeitproportional. Die Proben wurden ein- bis zweimal wöchentlich eingesammelt und wie alle Einzelproben bis zur Analytik kühl gelagert.

Bei der Messstelle EKZ-Dietikon wurden an vereinzelt Tagen zusätzlich zu den Tagesmischproben auch Einzelproben für die Analyse der allgemeinen Trinkwasserparameter gezogen. Die Proben der Grundwasserfassungen Betschenrohr II und Schanzen sind Einzelproben.

Die Wasserproben zur Bestimmung der Sulfonamide, Makrolide, Benzotriazole sowie der allgemeinen Trinkwasserparameter wurden in den ersten zwei Wochen am Montag und am

Donnerstag, danach einmal wöchentlich jeweils am Montag an die Eawag geliefert. Die Proben für die Analyse auf Antibiotika und Benzotriazole wurden im Labor der Eawag sofort filtriert (Glasfaser Mikrofilter GF/F, ca. 0.7 µm) und kühl gestellt. Die Aufarbeitung erfolgte innerhalb 48 Stunden nach Ankunft der Probe an der Eawag.

Die kühl gelagerten Proben für die RKM-Analytik wurden durch Mitarbeiter des TZW Karlsruhe nach Abschluss der Probenahmekampagne in Zürich abgeholt.

Figur 1: Untersuchungsgebiet mit Lage der Probenahmestellen.

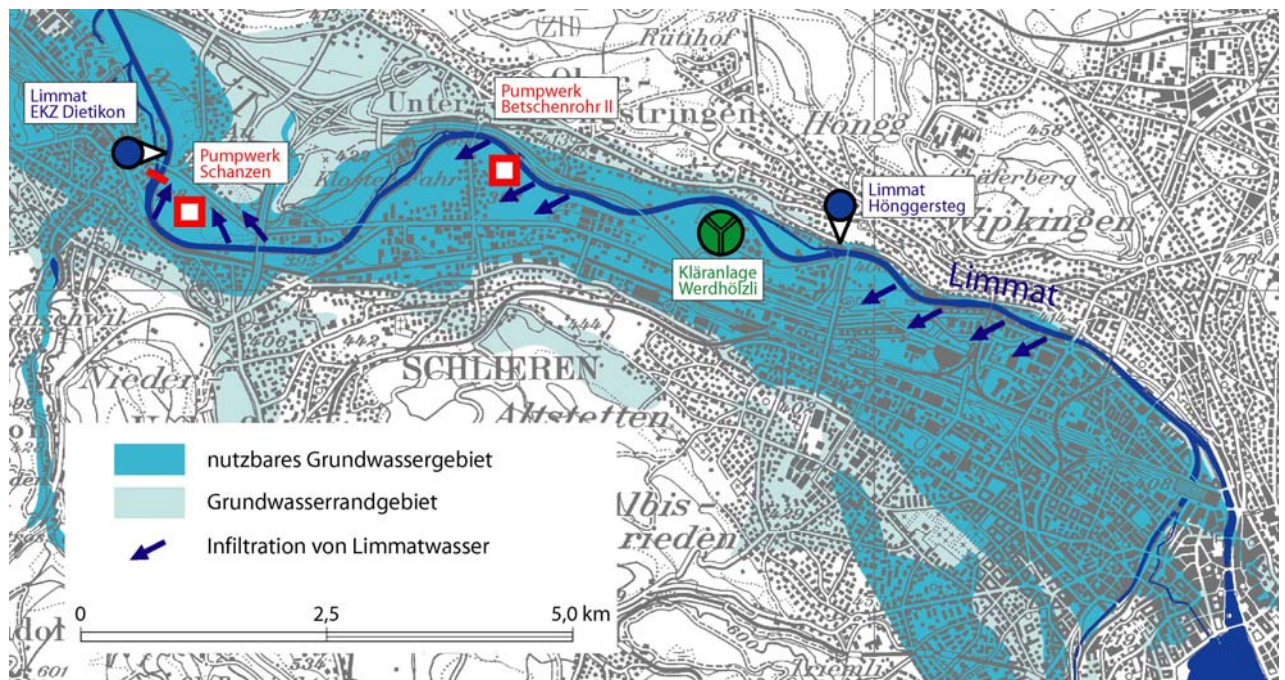


Tabelle 2: Probenahmestellen und -methodik.

Probenahme-stelle	Typ	Probe-nehmer	Analytik	Probenahme	Behältnisse
Auslauf Nord ARA Werdhölzli	ARA	ERZ	RKM	Tagesmischprobe, abflussproport.	1 L Glas
			Antibiotika	Tagesmischprobe, abflussproport.	1 L Glas
Hönggersteg	Limmat	Labor Veritas	RKM	Tagesmischprobe, zeitproport.	1 L Glas
			Antibiotika	Tagesmischprobe, zeitproport.	2.5 L Glas
EKZ-Dietikon	Limmat	Labor Veritas	RKM	Tagesmischprobe, zeitproport.	1 L Glas
			Antibiotika	Tagesmischprobe, zeitproport.	2.5 L Glas
			Trinkwasser	Einzelprobe	2x 0.5 L Glas
PW Betschenrohr II	Grundwasser	KLZ	RKM	Einzelprobe	1 L Glas
			Antibiotika	Einzelprobe	2.5 L Glas
PW Schanzen	Grundwasser	KLZ	RKM	Einzelprobe	1 L Glas
			Antibiotika	Einzelprobe	2.5 L Glas
			Trinkwasser	Einzelprobe	2x 0.5 L Glas



## 2.5 Untersuchte Parameter

### 2.5.1 Chemisch-physikalische Wasseruntersuchungen

An den Wasserproben aus der Limmat unterhalb des Stauwehres Dietikon sowie aus den beiden Grundwasser-Pumpwerken Betschenrohr II und Schanzen wurden folgende allgemeine chemisch-physikalische Wasserparameter bestimmt:

- elektrische Leitfähigkeit
- pH
- DOC
- Gesamthärte
- Karbonathärte
- $\text{Ca}^{2+}$
- $\text{Mg}^{2+}$
- $\text{Na}^{+}$
- $\text{K}^{+}$
- $\text{NO}_3^{-}$
- $\text{Cl}^{-}$
- $\text{SO}_4^{2-}$

### 2.5.2 Organische Spurenstoffe

In der Schweiz sind gut 10'000 Medikamente mit etwa 3'300 verschiedenen Wirkstoffen im Einsatz. 1997 wurden ca. 90 Tonnen Antibiotika verbraucht. Dabei kamen 56 Tonnen in der Tiermedizin und gut 34 Tonnen in der Humanmedizin zur Anwendung [10][23].

Da im Rahmen der Messkampagne vom März 2004 in den untersuchten Grundwasserproben keine hormonaktiven Substanzen gefunden worden waren (vgl. Kap. 2.1), wurde auf die aufwändige Analyse dieser Stoffgruppe bei den im Oktober / November 2004 entnommenen Wasserproben zum vornherein verzichtet.

Die analysierten Substanzen und deren Verbrauchsmengen sind in der *Tabelle 4* aufgelistet. Weitere Angaben zu Verbrauchszahlen von Arzneimittelwirkstoffen in der Humanmedizin sind im *Anhang A5* zusammengestellt.

Die wichtigsten Eigenschaften und Anwendungsbereiche der analysierten Substanzen werden nachfolgend kurz beschrieben.

**Makrolid-Antibiotika** wirken vor allem gegen gram-positive pathogene Bakterien und wirken durch spezifische Blockierung der bakteriellen Eiweiss-Synthese. Sie werden für die Behandlung des oberen und unteren Atmungstrakts eingesetzt und dienen als Alternative zu Penicillinen. Im sauren Milieu des Magens wird Erythromycin zu einem grossen Teil unter Wasserabspaltung in den inaktiven Metaboliten Erythromycin- $\text{H}_2\text{O}$  umgewandelt. Dieser Metabolit kann nicht rücktransformiert werden. Die anderen Makrolide sind im sauren Milieu stabil.

**Sulfonamid-Antibiotika** wirken bakteriostatisch gegen viele gram-negative and gram-positive pathogene Bakterien und agieren als kompetitive Antagonisten der *p*-Aminobenzoensäure in der bakteriellen Folsäuresynthese. Heutzutage werden Sulfonamide hauptsächlich im fixen Verhältnis von 5:1 mit Trimethoprim eingesetzt, welches die Dihydrofolatreduktase hemmt und in Kombination zu einem bakteriziden Effekt führt. Sulfonamide werden in hohen Mengen sowohl in der Humanmedizin (v.a. Sulfamethoxazol) wie auch in der Veterinärmedizin (v.a. Sulfamethazin) eingesetzt. Sie werden im Urin hauptsächlich in der Form von Metaboliten ausgeschieden und zu einem kleineren Teil als aktive Substanz. Eine wichtige Klasse der humanen Metabolite stellen die acetylierten Formen der Sulfonamide

dar. Sulfamethoxazol z.B. wird zu 50 % der eingenommen Dosis als *N*<sup>4</sup>-Acetylsulfamethoxazol ausgeschieden und nur zu 10 % als Sulfamethoxazol. Es gibt deutliche Hinweise, dass der acetylierte Metabolit in der Kläranlage wieder zur ursprünglichen aktiven Form zurückgespalten werden kann. Sulfapyridin wird selber nicht als Antibiotika eingesetzt sondern entsteht als wichtigster menschlicher Metabolit aus Sulfasalazin, einem Mittel gegen chronisch entzündliche Darmerkrankungen.

Tabelle 4: Namen, Verwendungsbereich und Verbrauchszahlen der analysierten Substanzen.

	CAS Nummer	Verwendung <sup>a</sup>	Verbrauch Humanmedizin in der Schweiz (kg/Jahr)	
			1999 <sup>b</sup>	2003 <sup>c</sup>
<b>Antibiotika</b>				
Sulfamethoxazol	723-46-6	H	2600	3538
<i>N</i> <sup>4</sup> -Acetylsulfamethoxazol	21312-10-7	HM		
Sulfapyridin	144-83-2	H	840 <sup>d</sup>	
Sulfadiazin	68-35-9	V + H	70	
Sulfathiazol	72-14-0	V		
Sulfamethazin	57-68-1	V		
Trimethoprim	738-70-5	V + H	520	708 <sup>e</sup>
Azithromycin	83905-01-5	H	320	288
Clarithromycin	81103-11-9	H	1700	1386
Erythromycin	114-07-8	H	220	
Roxithromycin	80214-83-1	H	150	
<b>Benzotriazole</b>				
Benzotriazol	95-14-7			
Tolyltriazol	29385-43-1			
<b>Röntgenkontrastmittel</b>				
Iopromid	73334-07-3	H		5390
Iohexol	66108-95-0	H		3104
Ioxitalaminsäure	28179-44-4	H		4041
Amidotrizoesäure	117-96-4	H		487
Ioxaglinsäure	59017-64-0	H		
Iopamidol	60166-93-0	H		4017
Iomeprol	78649-41-9	H		
Iodipamid	606-17-7	H		
Iopansäure		H		
Iotalaminsäure	2276-90-6	H		

<sup>y</sup> H = Humanmedizin, V = Veterinärmedizin, HM = humaner Metabolit

<sup>b</sup> Verbrauch 1999 ohne Spitäler [33],[13]

<sup>c</sup> Verbrauch 2003 mit Spitälern (Angaben des Schweizerischen Apothekerverbandes SAV, Quelle: IMS Health GmbH)

<sup>d</sup> Der Verbrauch von Sulfapyridin wurde aus Verbrauchszahlen von Sulfasalazin berechnet, unter der Annahme einer 100% Konvertierung

<sup>y</sup> Annahme: Trimethoprimverbrauch = 20% des Sulfamethoxazolverbrauchs

**Benzotriazole** werden als Korrosionsschutzmittel in Kühlflüssigkeiten, Antifrostmittel und Enteisungsmitteln eingesetzt. Sie dienen aber vor allem auch als Silberschutzmittel in Geschirrspülmitteln. Sie sind gut wasserlöslich und relativ persistent gegenüber Bioabbau. In den natürlichen Gewässern sind Benzotriazole ein Zeichen für eine Belastung mit Abwasser.

**Röntgenkontrastmittel** sind Stoffe, welche Röntgenstrahlen stärker abschwächen als das körpereigene Gewebe, sodass sie zur Darstellung von Hohlorganen (z.B. Blutgefässen, Gelenkhöhlen, innere Organe) dienen können. Verwendung finden vor allem Derivate der Triiodobenzoessäure. Die Röntgenkontrastmittel dürfen keine pharmakodynamische Eigenwirkungen besitzen und werden nahezu unverändert wieder ausgeschieden. Sie werden in hohen Dosen von bis zu 600 mg Jod/kg Körpergewicht verabreicht.

## 2.6 Analytische Methoden

### ***Makrolid- und Sulfonamid-Antibiotika***

Die quantitative Bestimmung der Makrolid- und Sulfonamid-Antibiotika erfolgte gemäss einer an der Eawag entwickelten Methode mit LC/MS/MS nach einer Festphasenanreicherung [12]. Die experimentelle Durchführung und Auswertung wurde durch Frau Eva Molnar (Eawag) ausgeführt. Für die Abwasserproben wurden zweimal 250 mL, für die Limmat- und Grundwasserproben zweimal 1 L Wasser aufgearbeitet. Es wurden Durchschnittswerte aus Doppelbestimmungen und die Abweichungen vom Mittelwert bestimmt. Für die Kläranlagenauslaufproben wurde zusätzlich eine Messung mit einem verdünnten Extrakt (5x verdünnt) durchgeführt und die Standardabweichung der drei Proben berechnet. Die Verdünnung erfolgte, um für Azithromycin, welches anfällig auf Matrixeffekte ist, schönere Peakformen zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, dass die verdünnten Proben keine wesentlich anderen Messwerte ergaben, was an den kleinen Standardabweichungen zu erkennen ist (siehe Tabelle im *Anhang A1*). Die Standardabweichungen (bzw. die Abweichungen vom Mittelwert) waren generell kleiner als 33 % (zwei Ausnahmen von 40 bzw. 48 %).

Die Konzentrationswerte wurden über einen internen Standard, der nach der Filtration der Proben zugegeben wurde, berechnet, und wurden nicht über die Wiederfindung korrigiert. Exakte Wiederfindungen konnten aufgrund der begrenzten Probenmengen nicht ermittelt werden. Frühere Messungen von anderen Kläranlagenabläufen ergaben Wiederfindungen, die generell grösser als 80 % waren (ausser TRI mit einer Wiederfindung von 35 %) [12]. Erythromycin wird während der Probeaufbereitung bei pH 4 vollständig zu Erythromycin-H<sub>2</sub>O umgewandelt. Deshalb erfolgte die Messung des Erythromycin ausschliesslich über den inaktiven humanen Metaboliten Erythromycin-H<sub>2</sub>O, wie er auch in der Umwelt zum grössten Teil vorliegt. Die Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle 1 aufgezeichnet (S/N = 10).

### ***Korrosionsschutzmittel (Benzotriazol und Tolyltriazol)***

Die Bestimmung der Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und Tolyltriazol erfolgte durch Herrn Christian Schaffner (Eawag) mit einer von ihm entwickelten, in Kurzform publizierten Methode [31]. Die Methode umfasst eine Anreicherung der Proben auf einer OASIS HLB Kartusche (Waters), gefolgt von einer Umkehrphasen-Chromatographie und Tandem-Massenspektrometrischer Detektion mit positiver Elektrospray-Ionisation. Für die Abwasserproben wurden zweimal 25 mL, für die Limmat- und Grundwasserproben zweimal 100 mL Wasser

aufgearbeitet. Es wurden ebenfalls Doppelbestimmungen durchgeführt und Abweichungen vom Mittelwert bestimmt, welche generell kleiner als 15 % waren (siehe Tabelle *Anhang A2*). Wiederfindungen wurden in früheren Messungen von Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern bestimmt und waren grösser als 95 %. Die Bestimmungsgrenzen finden sich in *Tabelle 5*.

### **Röntgenkontrastmittel**

Die Röntgenkontrastmittel wurden am Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe mit einer dort entwickelten Methode durchgeführt [26]. Für alle Proben wurden 1 L Wasser aufgearbeitet, wobei die Abwasserproben 1:5 verdünnt wurden. Falls die Konzentration über 5000 ng/l lag, wurde die Probe zusätzlich 1:10 verdünnt. Die Messunsicherheit liegt für Oberflächen- und Grundwasserproben bei ca. 15 %, für Abwasserproben bei mindestens 25 %. Die Wiederfindung wurde bei der Kalibrierung über das Gesamtverfahren berücksichtigt. Die quantitativen Bestimmungsgrenzen sind in *Tabelle 5* wiedergegeben.

*Tabelle 5: Bestimmungsgrenzen (LOQ) der einzelnen Analyten.*

<b>Analyt</b>	<b>LOQ (ng/l)</b>		
	<b>ARA Ablauf</b>	<b>Limmat</b>	<b>Grundwasser</b>
Sulfonamid-Antibiotika	5	2	2
Makrolid-Antibiotika	10	2	2
Benzotriazol	110	20	20
Tolyltriazol	60	20	20
Röntgenkontrastmittel	50	10	10

## **2.7 Logger-Messungen in der Limmat und im PW Schanzen**

Mit Hilfe von kontinuierlichen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Wassertemperatur lassen sich zeitlich wesentlich besser aufgelöste Aussagen über die Infiltration von Flusswasser ins Grundwasser machen. In Ergänzung zu den chemischen Wasseruntersuchungen wurden daher diese physikalischen Wasserparameter während der Dauer der Beprobungen mittels automatisch registrierender Messsonden in der Limmat, beim Zulauf zum Golfplatz Unterengstringen, und im Grundwasser-Pumpwerk Schanzen erfasst.

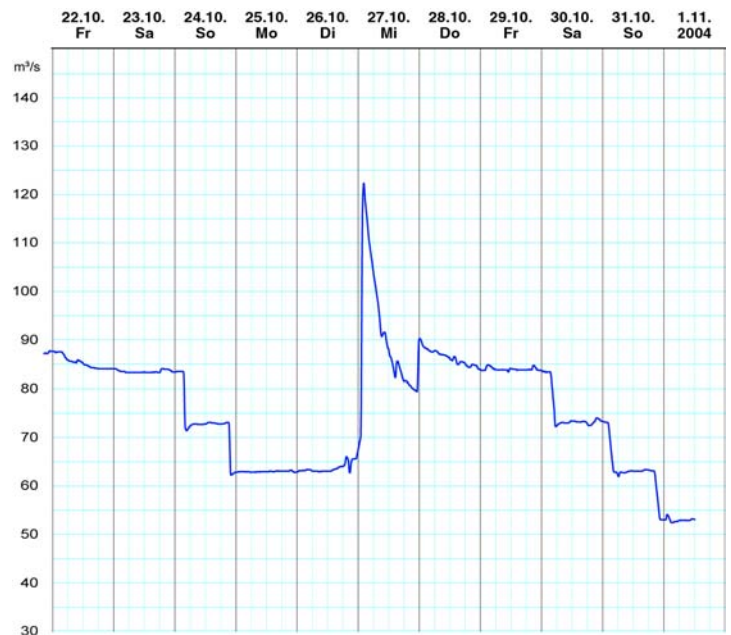
Die Sonden vom Typ Aquitronic zeichneten die Messwerte in 5-Minuten-Intervallen auf. Zusätzlich wurden mit den installierten Sonden auch der pH-Wert sowie der Wasserstand registriert.

### 3 RESULTATE UND DISKUSSION

#### 3.1 Hydrologische Randbedingungen

Zu Beginn der Probenahmekampagne am Montag 25.10.2004 lag der Abfluss der Limmat an der Messstation Unterhard bei rund 60 m<sup>3</sup>/s, was einem niedrigen Mittelwasserabfluss entspricht. In der Nacht vom 26. auf den 27.10.2004 führten stärkere Niederschläge zu einem kurzzeitigen Anstieg auf 125 m<sup>3</sup>/s (Figur 2). Diese kleine Hochwasserspitze flachte in der Folge rasch ab und wenige Tage später betrug der Limmatabfluss bereits weniger als 60 m<sup>3</sup>/s.

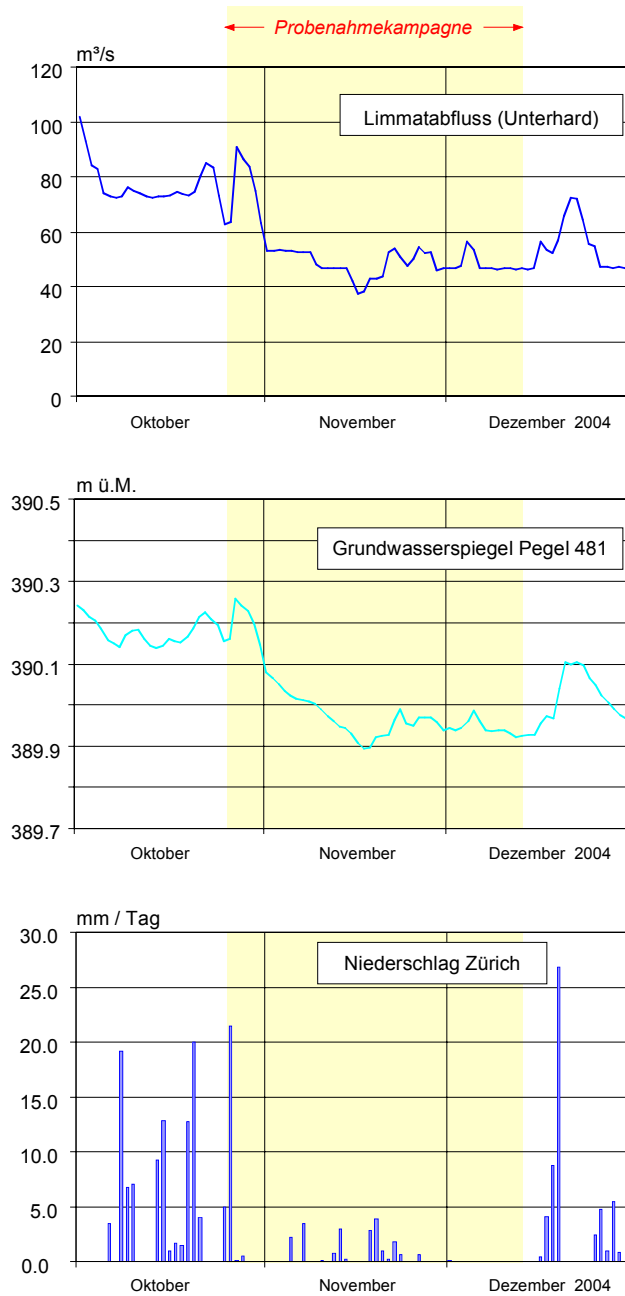
Figur 2:  
Limmat-Abfluss an der Messstation Unterhard, Zeitraum 22.10.-1.11.2004.



Die nachfolgende Periode von November bis zum Ende der Messkampagne Mitte Dezember zeichnete sich durch wenig Niederschlag sowie geringe Abflussmengen der Limmat von rund 40 bis 55 m<sup>3</sup>/s aus.

Die Ganglinie des Grundwasserspiegels am Pegel 481 in Schlieren zeigt einen ähnlichen Verlauf wie der Limmatabfluss (Figur 3). Generell lagen die Wasserspiegel während der Dauer der Messkampagne wenig über bis knapp unter dem mittleren Grundwasserspiegel (MW 390.0 m ü.M.).

Figur 3: *Limmat-Abfluss (Tagesmittelwert), Grundwasserspiegel am Pegel 481 in Schlieren und tägliche Niederschläge (Meteo Schweiz Zürich) von Oktober bis Dezember 2004.*

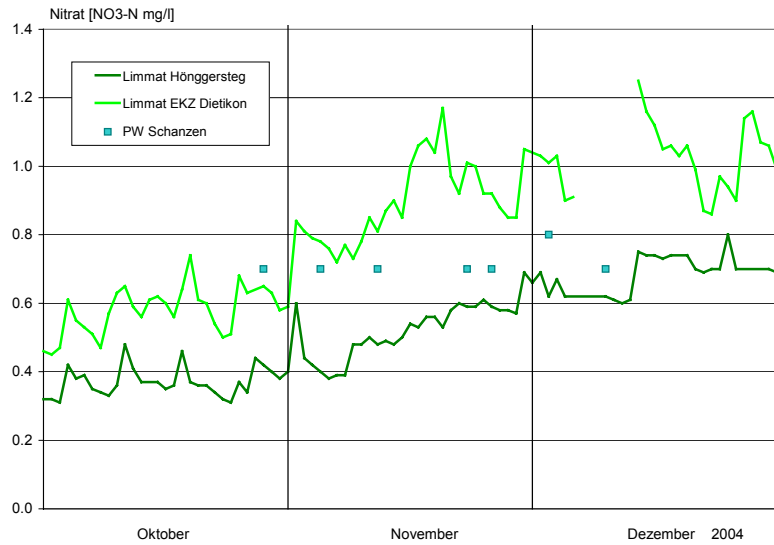


## 3.2 Allgemeine chemisch-physikalische Wasserparameter

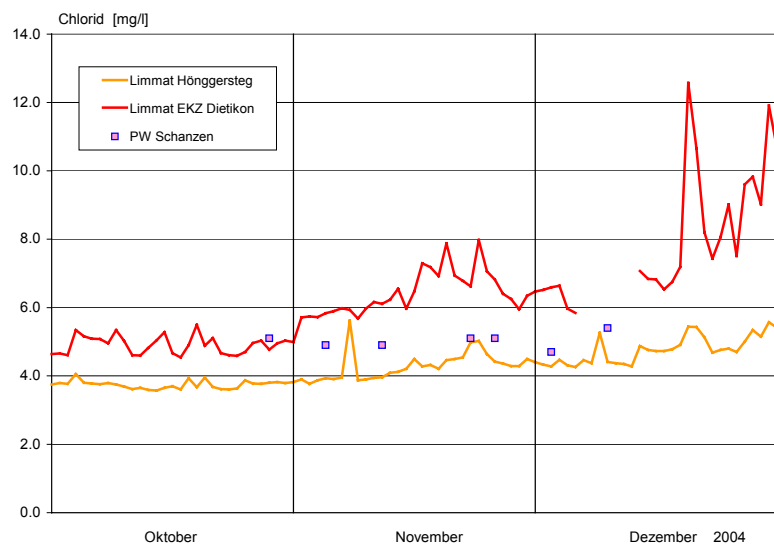
### 3.2.1 Limmat

Die unterhalb des EKZ-Wehrs in Dietikon gezogenen Limmatwasserproben wiesen bei Leitfähigkeitswerten zwischen 240 und 260  $\mu\text{S}/\text{cm}$  eine geringe Gesamthärte von 13–14 °fH (1.30–1.40 mmol/L) und eine Karbonathärte von 11–13 °fH (2.27–2.52 mmol/L) auf.

Figur 4: Verlauf des Nitratgehaltes im Limmatwasser und Resultate von Einzelmessungen im Pumpwerk Schanzen.



Figur 5: Verlauf des Chloridgehaltes im Limmatwasser und Resultate von Einzelmessungen im Pumpwerk Schanzen.



Auch die Chlorid- und Nitratgehalte des Limmatwassers sind generell niedrig, wobei im Beobachtungszeitraum von Oktober bis Dezember 2004 sowohl an der Probenahmestelle beim Hönngersteg als auch beim EKZ-Dietikon ein leichter Anstieg der Konzentrationswerte beobachtet werden konnte. Diese Konzentrationszunahme kann auf den gleichzeitigen Rückgang des Limmatabflusses resp. auf den geringeren Anteil an Niederschlagswasser zurückgeführt werden. Auffallend sind auch die deutlich höheren Konzentrationswerte des Limmatwassers beim EKZ-Dietikon unterhalb der ARA Werdhölzli im Vergleich zu den Proben beim Hönngersteg. Diese, durch die Zumischung der stärker mineralisierten, gereinigten Abwässer bedingten Konzentrationsunterschiede sind umso grösser, je geringer der Limmatabfluss ist.

### 3.2.2 Grundwasserfassung Schanzen

#### **Generelle Angaben**

Die Grundwasserfassung Schanzen der Gruppenwasserversorgung Geroldswil-Oberengstringen-Weiningen liegt rechts der durch das EKZ-Wehr Dietikon gestauten Limmat. Mit der Inbetriebnahme des Pumpwerkes Schönenwerd II im Jahre 1984 wurde die im PW Schanzen geförderte Wassermenge von durchschnittlich rund 3'000 m<sup>3</sup>/d auf 1'500 m<sup>3</sup>/d reduziert. Diese markante Verringerung der Pumpmenge hatte zur Folge, dass der Zufluss von «echtem» landseitigen Schotter-Grundwasser deutlich zurückging, wodurch auch die Gesamthärte des geförderten Wassers von 25–30 °fH auf lediglich noch 17 °fH abnahm. Ebenso konnte beim Chlorid- und Nitratgehalt eine signifikante Konzentrationsverminderung festgestellt werden. Aufgrund der gemessenen Wasserhärte resp. der Chlorid- und Nitratgehalte beträgt der Anteil an direktem Limmatwasser-Infiltrat heute mehr als 80 % der geförderten Wassermenge.

Hinsichtlich der Verweilzeit des Limmat-Infiltrates bis zum Eintreffen im PW Schanzen geben uns die Ergebnisse eines im Jahre 1995 durchgeführten Markerversuches wichtige Hinweise [18]. Der im Nahbereich der Limmat direkt in das Grundwasser eingegebene Farbstoff traf bereits nach 16 Tagen im PW Schanzen ein. Aus dem Farbstoffdurchgang resultierte eine mittlere Verweilzeit von rund 30 Tagen. Im Förderwasser des PW Schanzen sind demzufolge Limmat-Infiltratanteile mit einer mittleren Aufenthaltszeit von minimal etwa einem Monat enthalten. Für weiter obstrom gelegene Infiltrationsstrecken ist eine entsprechend längere Verweilzeit des Limmat-Infiltrates im Untergrund anzunehmen.

#### **Resultate der Probenahmen**

Die während der Messkampagne von Ende Oktober bis Mitte Dezember aus dem PW Schanzen entnommenen Wasserproben zeigten eine praktisch konstante Gesamthärte zwischen 16.6 und 16.8 °fH und eine Karbonathärte zwischen 15.3 und 15.8 °fH.

Die Nitratkonzentrationen waren äusserst niedrig. Mit 0.7–0.8 mg NO<sub>3</sub>-N/L (3.1–3.5 mg NO<sub>3</sub>/L) lagen die Nitratwerte im Grundwasser sogar noch wenig unter den beim EKZ-Wehr im November/Dezember in der Limmat gemessenen Werten (vgl. *Figur 4*). Die tiefen Nitratwerte sind nicht auf Denitrifikation von Nitrat unter reduzierenden Bedingungen zurückzuführen, wie die ausreichende Sauerstoffsättigung und das Fehlen von Nitrit in den untersuchten Grundwasserproben belegen.

Ein ähnliches Bild zeigte sich auch bei den Chloridgehalten, welche zwischen 4.7 und 5.1 mg/l schwankten. Diese Werte entsprechen den im Oktober 2004, zu Beginn der Messkampagne, beim Wehr Dietikon in der Limmat gemessenen Gehaltswerten. Ab November wies das Limmatwasser an der genannten Probenahmestelle sogar leicht höhere Chloridgehalte als das Grundwasser im PW Schanzen auf (vgl. *Figur 5*).

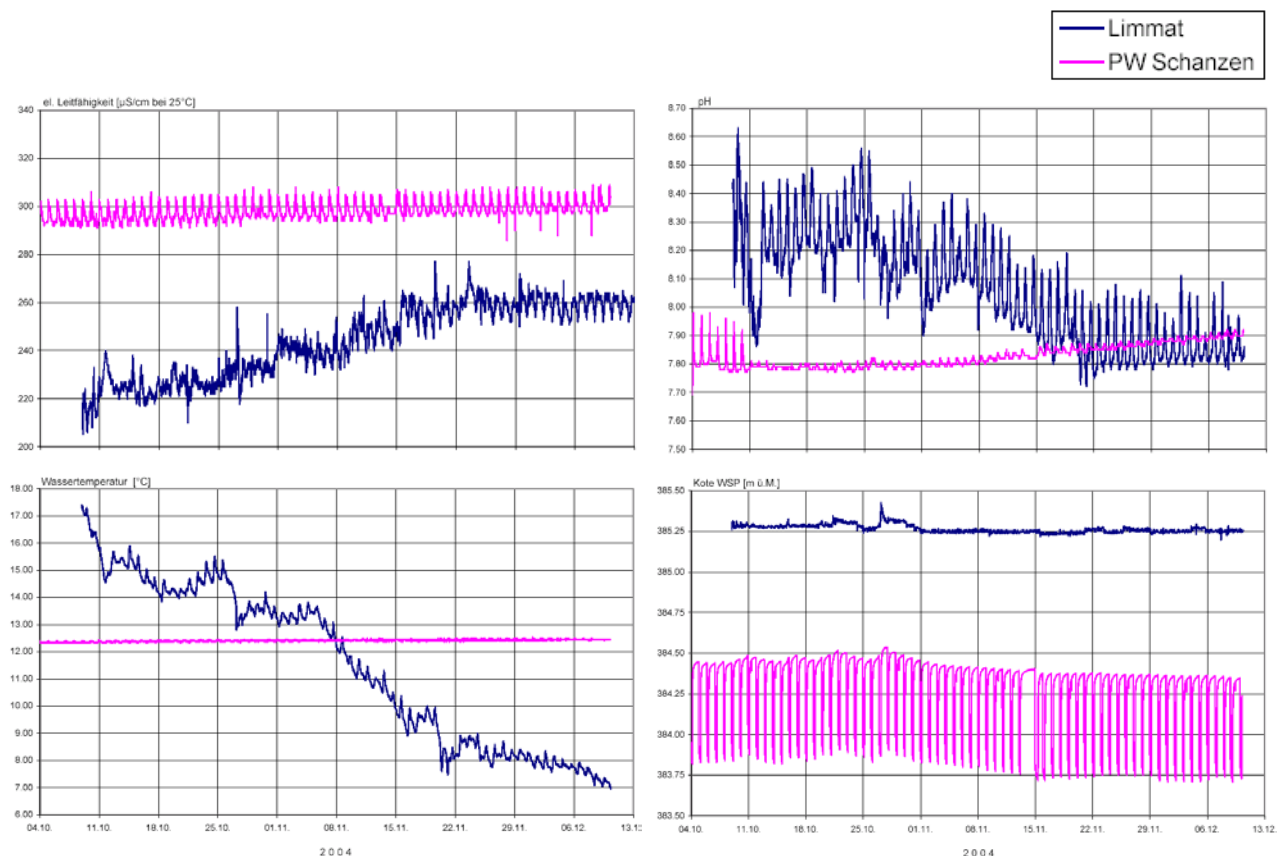
Die niedrigen Nitrat- und Chloridgehalte im Grundwasser lassen auf einen hohen bis sehr hohen Limmat-Infiltratanteil schliessen. Andererseits wirken sich Konzentrationsanstiege im Limmatwasser, wie sie im November / Dezember feststellbar waren, nicht unmittelbar auf die chemische Beschaffenheit des Förderwassers im PW Schanzen aus. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen des Markerversuches und lässt vermuten, dass die Verweilzeit zwischen Infiltrationsbereich und dem PW Schanzen im Mittel mindestens 1–2 Monate beträgt.

### 3.2.3 Loggermessungen in der Limmat und im PW Schanzen

Die Resultate der während der Probenahmekampagne in der Limmat und im PW Schanzen kontinuierlich aufgezeichneten Messwerte von Leitfähigkeit, pH-Wert, Temperatur und Wasserspiegel sind in *Figur 6* dargestellt.

Die elektrische Leitfähigkeit des Limmatwassers nahm im Beobachtungszeitraum von Anfang Oktober bis Mitte Dezember 2004 von rund 220 auf 260  $\mu\text{S}/\text{cm}$  zu. Dieser Anstieg der Leitfähigkeitswerte korreliert mit dem beobachteten Rückgang des Limmatabflusses. Im Tagesverlauf betragen die Schwankungen der Leitfähigkeitswerte in der Limmat 10 bis maximal 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

*Figur 6: Kontinuierliche Aufzeichnungen von Leitfähigkeit, pH, Temperatur und Wasserspiegel in der Limmat und im PW Schanzen.*



In der Grundwasserfassung Schanzen zeigen die Leitfähigkeitsmessungen charakteristische Tagesschwankungen mit einer Amplitude von rund 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , welche direkt mit dem Pumpbetrieb gekoppelt sind. Es ist zu vermuten, dass bei Förderbetrieb der Anteil an weniger mineralisiertem Limmatinfiltrat im Filterbrunnen kurzzeitig leicht zunimmt. Im PW Schanzen war im Verlauf der Messungen ebenfalls eine, allerdings nur geringfügige Leitfähigkeitszunahme feststellbar. Im Vergleich zur Limmat wies das Grundwasser 40 bis 70  $\mu\text{S}/\text{cm}$  höhere Leitfähigkeitswerte auf.

Die Messungen der Limmat-Wassertemperatur zeigten entsprechend dem jahreszeitlichen Gang eine sukzessive Abkühlung von maximal 17.5 °C im Oktober auf 7-8 °C anfangs Dezember 2004. Demgegenüber konnten im PW Schanzen nahezu gleichbleibende Grundwassertemperaturen zwischen 12.25 und 12.50 °C gemessen werden. Entgegen dem Temperaturverlauf in der Limmat waren im Grundwasser bis Ende November leicht steigende Temperaturwerte zu beobachten. Die Infiltration von "warmem" Limmatwasser in den Sommermonaten machte sich im PW Schanzen demzufolge mit einer zeitlichen Verzögerung von rund drei Monaten sowie in stark abgeschwächter Form bemerkbar. Unter Berücksichtigung eines retardationsfaktors von 2,5–3,0 für die Temperaturausbreitung im Grundwasser gegenüber einem «idealen» Wasserteilchen stimmt dieser Befund gut mit den Beobachtungen des Markerversuches überein [18].

### 3.3 Organische Spurenstoffe im Abwasser der Kläranlage Werdhölzli

#### **Antibiotika**

Alle in der Humanmedizin eingesetzten Antibiotika, die untersucht wurden, fanden sich im Ablauf der Kläranlage Werdhölzli. Die Konzentrationsbereiche sind in *Tabelle 6* aufgezeichnet. Die Antibiotika Sulfamethoxazol, Azithromycin, Clarithromycin, Trimethoprim und Sulfapyridin kamen in dieser Reihenfolge in abnehmenden Konzentrationen vor. Die Makrolid-Antibiotika Erythromycin-H<sub>2</sub>O und Roxithromycin wurden in kleineren Konzentrationen ebenfalls im Kläranlagenablauf gefunden, genauso wie das Sulfonamid Sulfadiazin.

Diese Konzentrationen entsprechen denjenigen, die auch in den Abläufen anderer kommunalen Kläranlagen im Kanton Zürich gefunden wurden [1, 8, 9, 12, 14, 23, 24, 32]. Göbel et al. [13] untersuchten die Rohzuläufe der Kläranlagen Kloten-Opfikon und Altenrhein in den Jahren 2002 / 2003 auf Sulfonamid- und Makrolid-Rückstände und fanden eine Korrelation der gefundenen Werte mit den Verkaufszahlen der Antibiotika. Die gemessenen und berechneten Werte lagen um nicht mehr als einen Faktor 2 auseinander. Die gefundenen Konzentrationen an Azithromycin in der Kläranlage Werdhölzli sind eher etwas höher als die Konzentrationen, die in anderen Kläranlagen gefunden wurden. Da im Einzugsgebiet der Kläranlage Werdhölzli, im Gegensatz zu den anderen untersuchten Kläranlagen, sehr viele Spitäler liegen, könnten die Werte auf einen hohen Verbrauch an Azithromycin in den Spitälern hindeuten. Sulfamethoxazol wird hauptsächlich als der Metabolit *N*<sup>4</sup>Acetylsulfamethoxazol aus dem menschlichen Körper ausgeschieden, und man findet entsprechend auch deutlich höherer Mengen an *N*<sup>4</sup>Acetylsulfamethoxazol als an Sulfamethoxazol in den Zuläufen von Kläranlagen [13]. Die Konzentration von *N*<sup>4</sup>Acetylsulfamethoxazol im Ablauf ist jedoch um einiges kleiner als diejenige von Sulfamethoxazol. Es gibt deutliche Hinweise, dass der Metabolit in der Kläranlage wieder zur aktiven Substanz rückgespalten werden kann. Deshalb muss für korrekte Massenbilanzen immer die Summe von Sulfamethoxazol und *N*<sup>4</sup>Acetylsulfamethoxazol betrachtet werden.

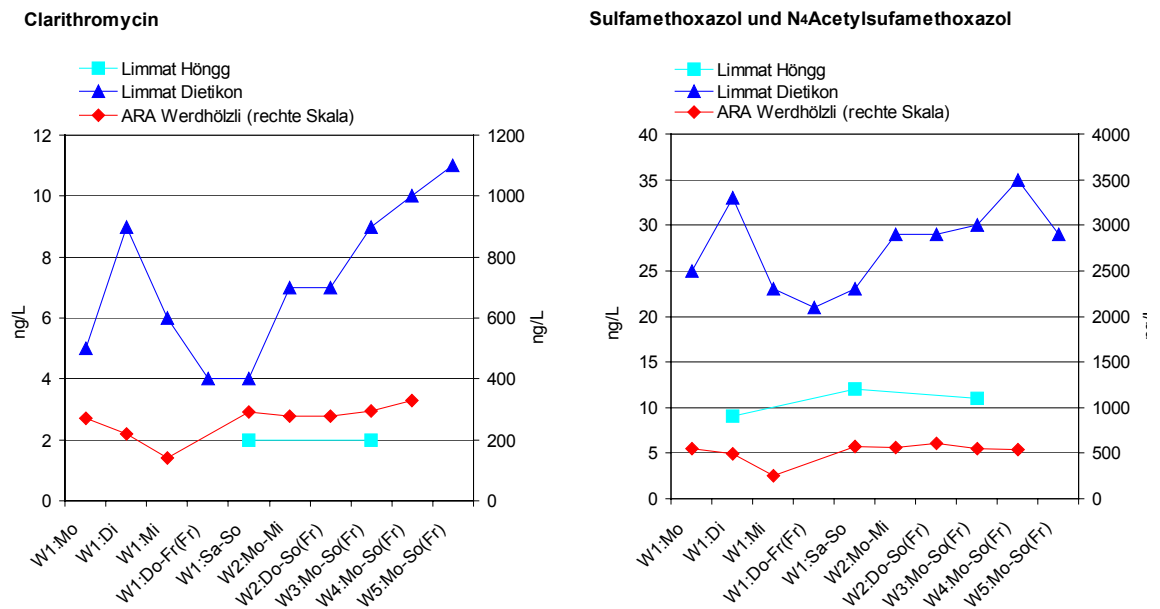
Sulfathiazol und Sulfamethazin werden nur in der Veterinärmedizin und nicht in der Humanmedizin eingesetzt und deshalb erwartet man diese Substanzen nicht im kommunalen Abwasser. Trotzdem ergaben sich einzelne Befunde im Ablauf der Kläranlage Werdhölzli (3–17 ng/l in der ersten und zweiten Probewoche). Auch in anderen Studien finden sich immer wieder einzelne positive Befunde. Ein Eintrag in die Kläranlage kann durch unsachgemässe

der einzelne positive Befunde. Ein Eintrag in die Kläranlage kann durch unsachgemässe Entsorgung von Veterinärantibiotika oder durch Auswaschen eines Gülletanks geschehen.

Tabelle 6: Konzentrationsbereiche und Durchschnittswerte der Sulfonamid- und Makrolid-Antibiotika im Ablauf der Kläranlage Zürich-Werdhölzli und in der Limmat bei Dietikon.

	Konzentration ARA Ablauf ng/l		Konzentration Limmat Dietikon ng/l	
	Durchschnitt	Min. – Max.	Durchschnitt	Min. – Max.
Sulfamethoxazol	476	220 – 574	23.4	17 – 29
N <sup>4</sup> Acetylsulfamethoxazol	40	27 – 67	4.2	3 – 6
Sulfapyridin	176	67 – 320	6.0	3 – 12
Sulfadiazin	13	6 – 17	–	–
Sulfathiazol	1	< 2 – 4	–	–
Sulfamethazin	5	< 5 – 17	–	–
Trimethoprim	150	53 – 290	5.8	4 – 9
Azithromycin	684	150 – 1100	8.0	< 2 – 21
Clarithromycin	260	140 – 330	7.2	4 – 11
Erythromycin – H <sub>2</sub> O	56	26 – 72	0.8	< 2 – 2
Roxithromycin	26	14 – 39	–	–

Figur 7: Der Konzentrationsverlauf des Antibiotikums Clarithromycin und der Summe von Sulfamethoxazol und N<sup>4</sup>-Acetylsulfamethoxazol im Ablauf der Kläranlage Zürich-Werdhölzli und in der Limmat.



### **Benzotriazole**

Benzotriazol wurde in ca. fünfmal höheren Konzentrationen als Tolyltriazol gefunden (siehe *Tabelle 7*), aber auch Tolyltriazol wurde in deutlich höheren Konzentrationen als die Antibiotika gefunden. Verkaufszahlen in der Schweiz sind nicht erhältlich. Diese Konzentrationen entsprechen denjenigen, die auch in den Abläufen anderer kommunalen Kläranlagen im Kanton Zürich gefunden wurden [30, 32]. Für die Frachten an Benzotriazol fand man einen Maximalwert von 2.0 kg/Tag im Kläranlagenablauf (siehe *Figur 9*).

### **Röntgenkontrastmittel**

Iopromid wurde im Ablauf der Kläranlage Werdhölzli in den höchsten Konzentrationen gefunden, gefolgt von Iohexol, Ioxitalaminsäure und Amidotrizoesäure (siehe *Tabelle 7*). Die Konzentrationen an Iopromid und Iohexol bewegen sich in der gleichen Grössenordnung wie diejenigen von Benzotriazol. Iodipamid, Iopansäure und Iotalaminsäure werden laut Arzneimittel-Kompendium der Schweiz (Documed, <http://www.kompendium.ch>) nicht in der Schweiz vertrieben, deshalb erstaunen auch die negativen Befunde nicht. Die Grössenordnungen der gefundenen Mengen stimmen mit Messungen aus den Abläufen von Kläranlagen im Kanton Zürich und in Altenrhein (SG) überein [19, 24, 32]. Der Literaturvergleich zeigt jedoch, dass in den unterschiedlichen ARA Abläufen nicht nur verschiedene Konzentrationen, sondern auch andere Verteilungsmuster der einzelnen Röntgenkontrastmittel gefunden werden. Joss et al. [19] haben gezeigt, dass wegen der hohen verabreichten Dosen bei mittelgrossen Kläranlagen (25'000–50'000 angeschlossene natürliche Einwohner) nur wenige Patienten zur täglichen Fracht an Iopromid beitragen. Dadurch kann es zu grösseren lokalen und zeitlichen Schwankungen der gemessenen Mengen kommen. Iopromid, Iohexol und Ioxitalaminsäure weisen hohe Verkaufszahlen auf, was die Funde bestätigen. Iopamidol wurde trotz relativ hohen Verkaufszahlen in nur tiefen Konzentrationen gefunden. Im Maximum wurde eine Fracht von 1.9 kg/Tag an Iopromid im Kläranlagenablauf gefunden (siehe *Figur 3*).

## **3.4 Organische Spurenstoffe in der Limmat**

An der Probenahmestelle Limmat Hönnggersteg, die flussaufwärts des Ablaufs der Kläranlage Werdhölzli liegt, wurden generell tiefere Konzentrationen gefunden als an der Probenahmestelle Limmat Dietikon nach dem Kläranlagenablauf, wo von einer vollständigen Durchmischung des Limmatwassers ausgegangen werden kann. Von den Antibiotika fand man die höchsten Konzentrationen für Sulfamethoxazol (9–35 ng/l für die Summe aus Sulfamethoxazol und *N*<sup>4</sup>Acetylsulfamethoxazol, siehe *Tabelle 2*). Benzotriazol (bis 530 ng/l, *Tabelle 6*) und die Röntgenkontrastmittel (Iopromid bis 520 ng/l, *Tabelle 7*) fand man in wesentlich höheren Konzentrationen. Ähnliche Konzentrationen wurden auch in anderen Studien von Schweizer Oberflächengewässern gefunden [1, 23, 24, 30, 32].

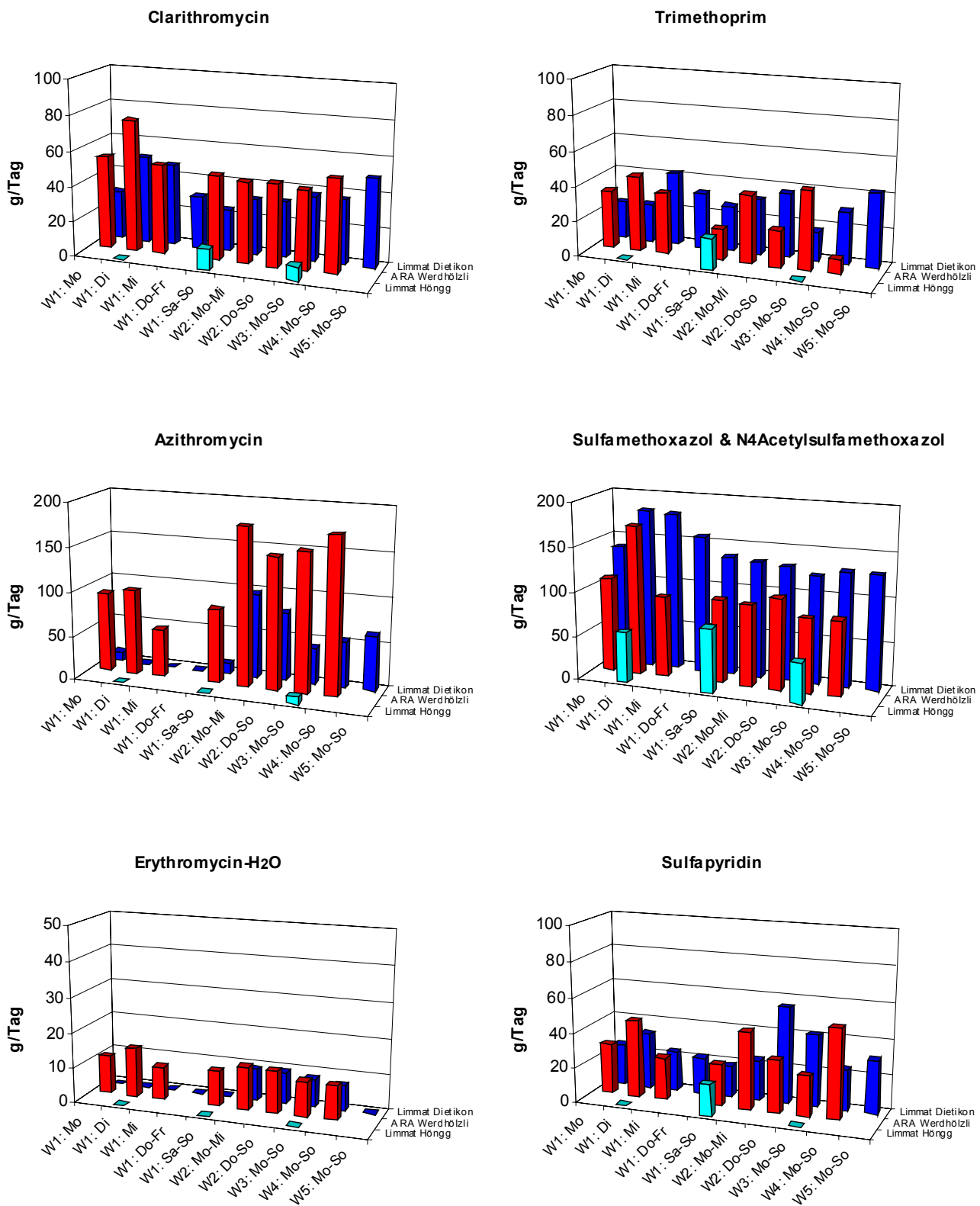
Die Konzentrationen in der Limmat in Dietikon waren durchschnittlich zwanzig bis vierzig mal tiefer als die Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage Werdhölzli für die meisten der untersuchten Verbindungen. Einzig das Antibiotikum Azithromycin lag in der Limmat Dietikon in noch tieferen Konzentrationen als im Ablauf der Kläranlage vor. Diese Konzentrationsverminderung wird grösstenteils durch Verdünnung erreicht. Vergleicht man nämlich die Frachten der Antibiotika in der Limmat und im Kläranlagenablauf, so zeigen sich ähnliche Mengen (siehe *Figur 8* und *Figur 9*). In der Limmat in Dietikon fand man fast die gesamte Fracht wie-

der, die aus dem Kläranlagenablauf und aus der Limmat beim Höggersteg vor der Kläranlage stammte (63–89 % für die Antibiotika, 83 % bzw. 82 % für die Benzotriazole, 77–130 % für die Röntgenkontrastmittel). Das Antibiotikum Azithromycin fand man nur zu 30–40 % wieder in der Limmat Dietikon, d.h. es findet eine signifikante Elimination in der Limmat statt.

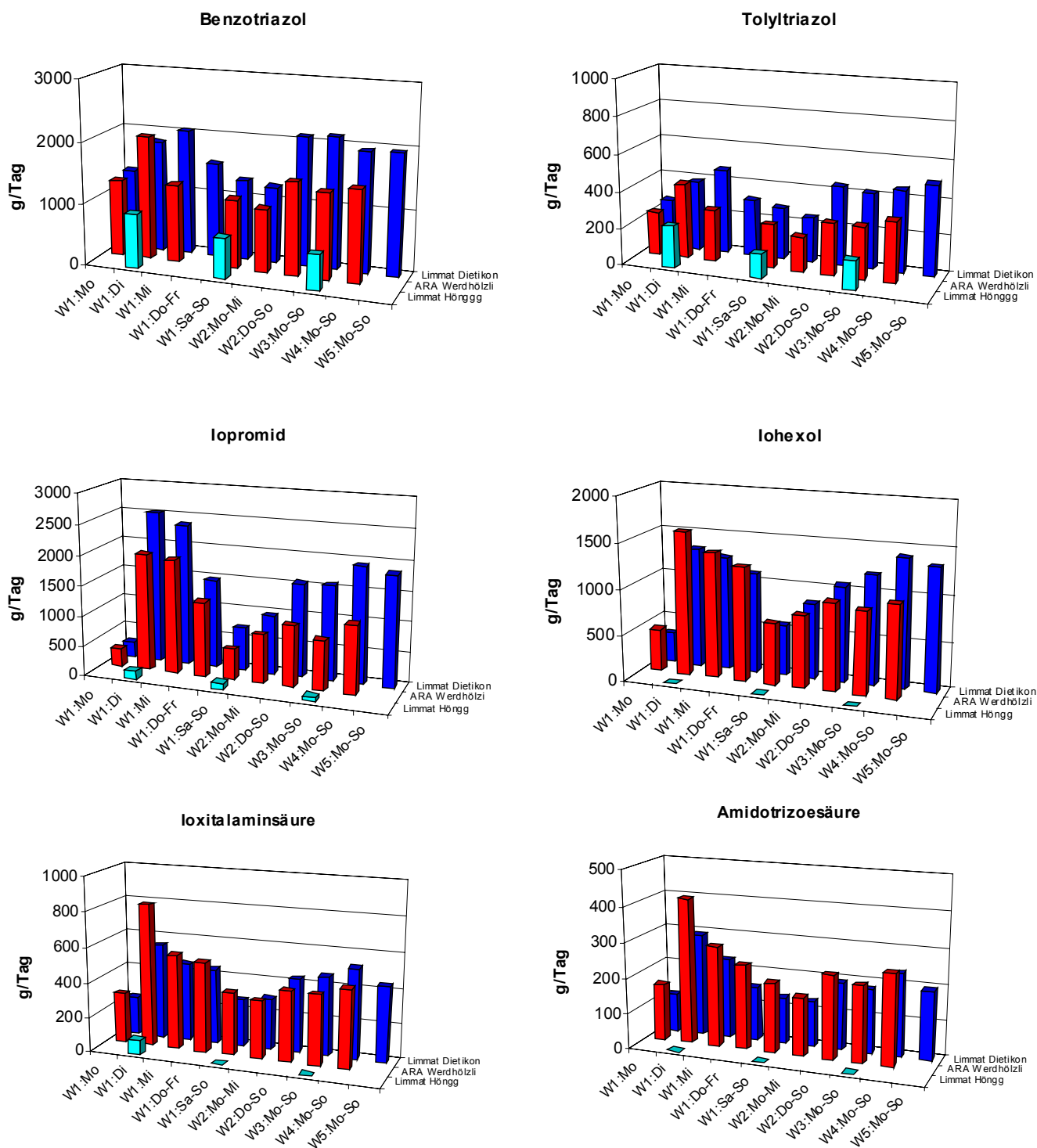
Tabelle 7: Konzentrationsbereiche und Durchschnittswerte der Benzotriazole und Röntgenkontrastmittel im Ablauf der Kläranlage Zürich-Werdhölzli und in der Limmat bei Dietikon.

	Konzentration ARA Ablauf ng/l		Konzentration Limmat Dietikon ng/l	
	Durchschnitt	Min. – Max.	Durchschnitt	Min. – Max.
<b>Benzotriazole</b>				
Benzotriazol	7050	3500 – 9300	348	210 – 530
Tolyltriazol	1419	780 – 2055	74	42 – 120
<b>Röntgenkontrastmittel</b>				
Iopromid	4989	1500 – 7000	299	49 – 520
Iohexol	4878	2400 – 6300	209	62 – 380
Ioxitalaminsäure	2222	1500 – 2800	81	41 – 140
Amidotrizoesäure	1178	780 – 1600	37	20 – 63
Ioxaglinsäure	484	240 – 760	20	< 10 – 36
Iopamidol	337	120 – 630	21	< 10 – 31
Iomeprol	13	< 50 – 60	< 10	< 10
Iodipamid	< 50	< 50	< 10	< 10
Iopansäure	< 50	< 50	< 10	< 10
Iotalaminsäure	< 50	< 50	< 10	< 10

Figur 8: Tagesfrachten von Clarithromycin, Trimethoprim, Azithromycin, Sulfamethoxazol & N<sup>4</sup>Acetylsulfamethoxazol, Erythromycin-H<sub>2</sub>O und Sulfa pyridin in der Limmat beim Hönningersteg und in Dietikon sowie in Abwasserproben des Ablaufs der Kläranlage Werdhölzli.



Figur 9: Tagesfrachten von Benzotriazol, Tolyltriazol, und den Röntgenkontrastmitteln Iopromid, Iohexol, Ioxitalaminsäure und Amidotrizoesäure in der Limmat, beim Hönggersteg und in Dietikon sowie in Abwasserproben des Ablaufs der Kläranlage Werdhölzli.



### 3.5 Organische Spurenstoffe im Grundwasser

Im Grundwasser der Pumpwerke Betschenrohr II und Schanzen wurden von den untersuchten Antibiotika nur **Sulfamethoxazol** gefunden. In Betschenrohr II fanden sich 17–19 ng/l und in Schanzen 11–16 ng/l (siehe *Figur 10*). In der Limmat Dietikon wurden im Schnitt 23 ng/l Sulfamethoxazol gefunden (bzw. 28 ng/l Sulfamethoxazol und *N*<sup>4</sup>Acetylsulfamethoxazol zusammen), d.h. im Grundwasser werden 65–75 % (bzw. 50–65 % unter Mitberücksichtigung des Metaboliten *N*<sup>4</sup>Acetylsulfamethoxazol) der Konzentrationen in der Limmat gemessen.

**Benzotriazol** wurde in den Grundwasserproben in den Konzentrationen 100–200 ng/l in Betschenrohr II und 44–170 ng/l in Schanzen gefunden. Die Konzentrationen an Benzotriazol sind also rund 10 mal grösser als diejenigen des Antibiotikums Sulfamethoxazol. Im Grundwasser finden sich 25–45 % der Konzentration an Benzotriazol in der Limmat bei Dietikon, wo im Durchschnitt 348 ng/l Benzotriazol auftraten.

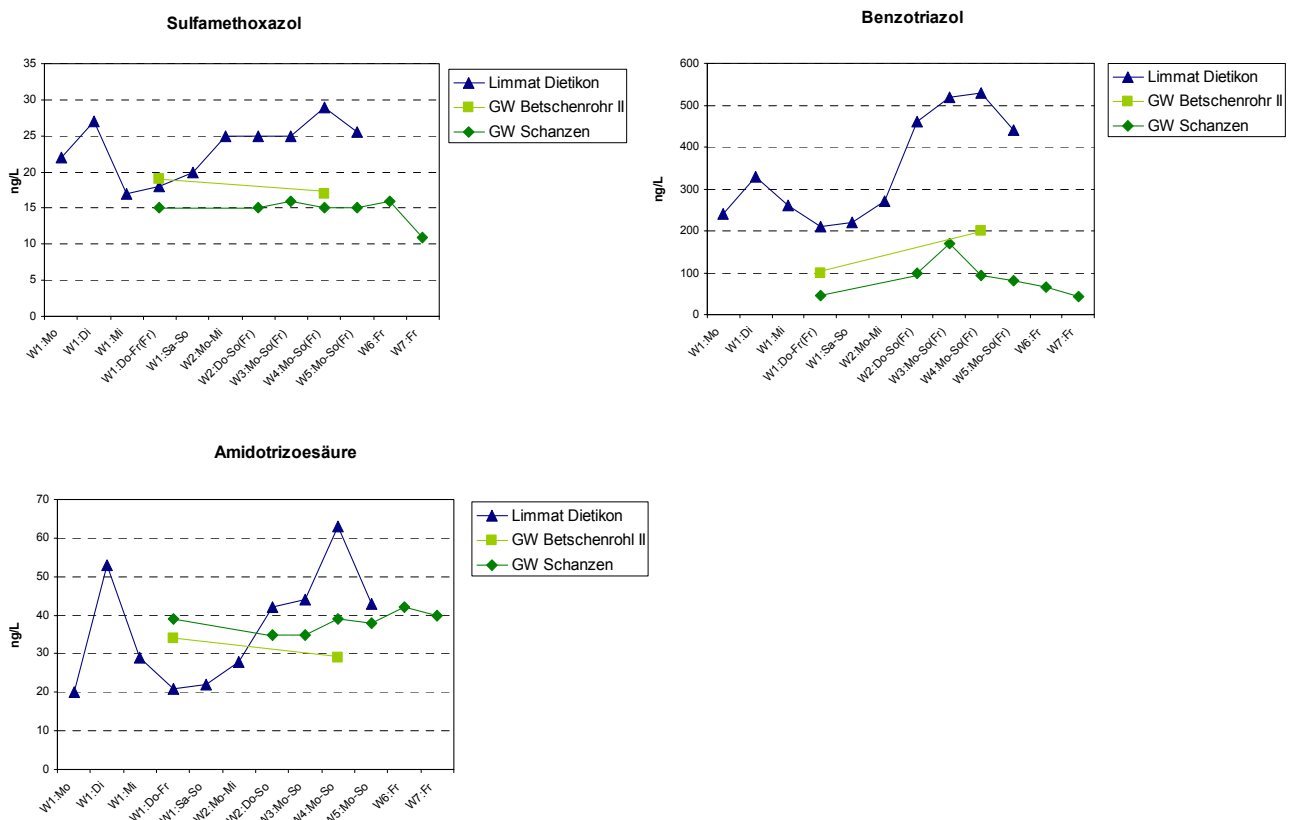
Von den Röntgenkontrastmitteln wurde nur **Amidotrizoesäure** im Grundwasser gefunden, obwohl in der Limmat die drei Substanzen Iopromid, Iohexol und Ioxitalaminsäure in höheren Konzentrationen vorkommen. Die Konzentrationen von Amidotrizoesäure lagen bei 29–34 ng/l in Betschenrohr II und 35–42 ng/l in Schanzen, während 37 ng/l in der Limmat bei Dietikon gefunden wurden. Somit finden sich im Grundwasser 85–105 % der Konzentration in der Limmat.

Damit wurden die früheren Funde an Pharmazeutika in Grundwasserpumpwerken des Limmattals bestätigt (vgl. *Kap. 2.1*). Dazumal wurden als einziges Pharmazeutika Sulfamethoxazol, sowie die Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure und Iopamidol gefunden. In Untersuchungen in Deutschland sind ebenfalls Arzneimittelrückstände im Grundwasser gefunden worden. Sacher und Mitarbeiter [26], welche 105 Grundwasserproben in Baden-Württemberg auf 60 Arzneimittel analysiert haben, fanden total 8 Arzneimittel, unter anderen ebenfalls Sulfamethoxazol, Iopamidol und Amidotrizoesäure. Die jeweils gefundenen Konzentrationen waren höher als die entsprechenden Konzentrationen im Limmattal-Grundwasser. In fast allen Proben, in welchen Rückstände gefunden wurden, ist auch die Konzentration von Bor erhöht, welches als Tracersubstanz für Abwasser betrachtet werden kann. Ausserdem liegt eine Pressemitteilung des Bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit vom 6. Juni 2003 vor, die von Sulfamethoxazol-Spuren in Trinkwasser berichtet, welche Wissenschaftler der Ludwig-Maximilians-Universität in München nachgewiesen haben. Auch in einer anderen grösseren Studie in Deutschland [5] wurden 164 Grundwasserproben untersucht und dabei auch Amidotrizoesäure und Sulfamethoxazol nachgewiesen. In Bayern wurde in einer Grundwasser-Messstelle Sulfamethoxazol gefunden, einer Messstelle, die bekanntlich von Mainwasser beeinflusst ist [34].

Aus der Untersuchung der allgemeinen chemisch-physikalischen Wasserparametern geht hervor, dass das Grundwasser im PW Schanzen zu mehr als 80 % aus Limmatinfiltrat besteht (vgl. *Kap. 3.2.2*), während das Grundwasser im PW Betschenrohr II auf Grund seiner chemischen Zusammensetzung einen etwas kleineren Anteil an Infiltrat aufweist. Die Funde an Spurenstoffen im Grundwasser des PW Schanzen bestätigen diese Aussage. Amidotrizoesäure scheint demzufolge keine Elimination in der Bodenpassage zu erfahren, während Sulfamethoxazol und v.a. Benzotriazol zu einem Teil eliminiert werden. Ob Abbau- oder Sorptionsprozesse dabei eine Rolle spielen, kann nicht schlüssig gesagt werden, da keine Literatur dazu vorliegt. Die gefundenen Substanzen können als Tracer für einen Abwassereintrag ver-

wendet werden. In Betschenrohr II finden sich ähnliche Konzentrationen wie in Schanzen, d.h. es zeigt sich kein Unterschied, der auf einen kleineren Anteil an Limmatinfiltrat hinweisen würde. Es könnte jedoch gut sein, dass im Infiltrationsgebiet von Betschenrohr II die Limmat das Abwasser der ARA Werdhölzli noch nicht gut durchmischt hat und sich demzufolge am linken Ufer, wo sich die ARA und das Pumpwerk befinden, in der Limmat tendenziell höhere Konzentrationen befinden. Die kleinere Infiltrationsmenge könnte also durch diese grösseren Konzentrationen im Infiltrat kompensiert worden sein.

Figur 10: Konzentrationen von Sulfamethoxazol, Benzotriazol und Amidotrizoesäure in der Limmat bei Dietikon sowie in den beiden Grundwasserpumpwerken Betschenrohr II und Schanzen.



### 3.6 Diskussion

#### 3.6.1 Auswirkungen auf den Menschen (Humantoxikologie)

Arzneimittel zählen zu den humantoxikologisch am besten untersuchten und charakterisierten Stoffen. Die Auswirkungen einer geringen, jedoch permanenten Exposition gegenüber Arzneimittelwirkstoffen sind ökotoxikologisch und humantoxikologisch hingegen weitgehend unerforscht [5]. Ebenso fehlen Daten zum Verhalten solcher Stoffe bei der Aufbereitung von Wasser [27].

Die Frage, ob die Aufnahme von Arzneistoffspuren mit dem Trinkwasser zu einer "Zwangsmedikation" der Bevölkerung führt, wurde in verschiedenen Arbeiten als nicht kritisch eingestuft [3].

Die niedrigsten therapeutischen Dosierungen waren je nach Wirksubstanz um den Faktor  $2.5 \times 10^6$  bis  $2.2 \times 10^7$  höher als die maximal mit dem Trinkwasser aufgenommenen Arzneimittelmengen [6].

Das folgende Berechnungsbeispiel soll zeigen, was mit dem Begriff Spuren gemeint ist. Sulfamethoxazol, der Wirkstoff eines Chemotherapeutikums, welches häufig bei bakteriellen Infektionen verschrieben wird, konnte in einem Grundwasser nachgewiesen werden. Die Konzentration wurde mit 19 Nanogramm pro Liter Wasser bestimmt. Die therapeutische Standarddosierung des Medikamentes für Kinder über 12 Jahre und Erwachsene beträgt  $2 \times 800$  Milligramm pro Tag. Ein Mensch der täglich 2 Liter Wasser trinkt, müsste dies demzufolge 115'000 Jahre tun, um eine Tagesdosis des Wirkstoffes aufzunehmen.

Ausgehend von einer unter Therapiebedingungen einzunehmenden Dosis eines Arzneimittels, ist eine humantoxikologische oder therapeutische Wirkung von in Spuren vorhandenen Arzneistoffen im Trinkwasser nicht zu erwarten [2]. Eine Gefährdung des Menschen wird als äusserst unwahrscheinlich beurteilt [25].

Die Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV) regelt die zulässigen Gehalte von problematischen Stoffen im Trinkwasser. Für Diagnostika und Arzneimittel sind keine Grenz- und Toleranzwerte festgelegt.

### **3.7 Auswirkungen auf das Ökosystem (Ökotoxikologie)**

Die Untersuchung möglicher ökotoxischer Wirkungen ist aufgrund der Komplexität natürlicher Ökosysteme, der individuellen Empfindlichkeit verschiedener Spezies und Lebensstadien äusserst schwierig. Es ist jedoch davon auszugehen, dass insbesondere Sexualhormone, Antibiotika aber auch Zytostatika aufgrund ihrer spezifischen Wirkungen ein Risiko für die Umwelt darstellen können [5].

Als mögliche Schadwirkungen von organischen Spurenstoffen auf Gewässerorganismen werden vorwiegend chronische Wirkungen und die Resistenzbildung von pathogenen Umweltorganismen diskutiert [25].

Sexualhormone können z. B. bei Fischen zu Fehlbildungen der Fortpflanzungsorgane und einer Veränderung des Geschlechtsverhältnisses führen. Durch Antibiotika ist die Selektion von resistenten Mikroorganismen möglich [5].

Um eine Abschätzung der Beeinträchtigung in einem Umweltkompartiment vorzunehmen, wird der Quotient PEC/PNEC herangezogen.

Die PEC (Predicted Environmental Concentration) ist die geschätzte Konzentration eines Wirkstoffes in einem Umweltkompartiment. Sie wird aus Verbrauchszahlen der Medikamente und weiteren Kennzahlen ermittelt.

$$\text{PEC Oberflächengewässer (ng/l)} = \frac{A \times (100 - R) \times 10^{12} \text{ ng}}{(365 \times P \times V \times D \times 100) \times 1 \text{ kg}}$$

- A (kg) = Verbrauch pro Jahr in der Schweiz
- R (%) = Abbaurate (Adsorption, Verflüchtigung, Hydrolyse und andere natürliche Prozesse **ohne** Elimination in der Kläranlage)
- P = 7'100'000 Einwohner der Schweiz
- V (L) = 390 Liter Abwasservolumen pro Kopf und Tag in der Schweiz
- D = 10, Verdünnungsfaktor von Abwasser mit Oberflächenwasser

Die PNEC (Predicted No Effect Concentration) ist die niedrigste gemessene Wirkschwellenkonzentration eines Stoffes, unterhalb der nach dem heutigen Kenntnisstand keine Schädlicheffekte auf das aquatische Ökosystem zu erwarten sind. Die Bestimmung erfolgt in den Testorganismen verschiedener trophischer Ebenen unterschiedlichen Wirkstoffkonzentrationen ausgesetzt werden. Den ungleichen Bedingungen Labor / reale Umwelt, akute / chronische Toxizität, Kombinationswirkungen und weiteren Aspekten wird durch Anwendung eines Unsicherheitsfaktors Rechnung getragen [5].

Liegt die ermittelte PNEC über der abgeschätzten Konzentration in der Umwelt, PEC, ist keine Umweltbeeinträchtigung zu erwarten. Zur Risikobewertung wird der Quotient PEC/PNEC verwendet und folgende Einteilung vorgenommen:

Tabelle 8: Einteilung der PEC/PNEC – Quotienten nach [4].

<b>PEC/PNEC</b>	<b>Ökotoxikologische Relevanz</b>
>>1	sehr relevant
ca.1	relevant
<1	nicht relevant

Der PEC/PNEC-Quotient berücksichtigt nicht, dass Substanzen einem möglichen Abbau durch den Stoffwechsel, durch natürliche Prozesse oder der Elimination in der Kläranlage unterliegen. Der MEC/PNEC-Quotient bildet die realen Verhältnisse besser ab. Die MEC (Measured Environmental Concentration) ist die im Umweltkompartiment tatsächlich gemessene Konzentration eines Wirkstoffes. In den beiden folgenden Tabellen sind die während des Untersuchungszeitraumes maximalen MEC-Werte in der Limmat bei Dietikon aufgeführt.

Tabelle 9: PEC bzw. MEC/PNEC – Quotienten Arzneiwirkstoffe.

Substanz	MEC <sub>max</sub> ng/l	PEC ng/l	PNEC ng/l	PEC/PNEC	MEC/PNEC	Quelle PEC	Quelle PNEC
Sulfamethoxazol	29	350	3300	0.106	0.009	[20]	[21]
Trimethoprim	9	70	180000	0.00039	0.000050	[20]	[15]
Roxithromycin	<2	15	4000	0.0037	<0.00050	[11]	[4]
Clarithromycin	11	172	6	<b>28.7</b>	<b>1.8</b>	[11]	[16]
Azithromycin	21	27				[20]	
Erythromycin-H <sub>2</sub> O	2	17	1600	0.0105	0.00125	[11]	[37]
Iopromid	520	533	10000000	0.000053	0.000052	[22]	[5]

Tabelle 10: PEC bzw. MEC/PNEC – Quotienten Korrosionsschutzmittel.

Substanz	MEC <sub>max</sub> ng/l	PEC ng/l	PNEC ng/l	PEC/PNEC	MEC/PNEC	Quelle PEC	Quelle PNEC
Benzotriazol	530		30000		0.018		[36]
Tolyltriazol	120		60000		0.0020		[35]

Aufgrund dieser Risikoabschätzung ist einzig das Antibiotikum Clarithromycin mit einem PEC/PNEC deutlich über 1 als ökotoxikologisch relevant einzustufen. Dieses Resultat stimmt gut mit Befunden aus Bayern überein, die ebenfalls Clarithromycin als einziges relevantes Antibiotikum identifizierten [4].

Allerdings muss berücksichtigt werden, dass bei der Bestimmung des PNEC-Wertes für Clarithromycin aufgrund der geringen Datenlage mit einem hohen Unsicherheitsfaktor gerechnet wurde. Die Bewertung kann sich nach Vorliegen von weiteren Toxizitätsdaten deutlich verändern [4].

Aus gesetzlicher Sicht ist die Beurteilung von Gewässern in der Gewässerschutzverordnung (GSchV) geregelt. In der Schweiz sind für Diagnostika und Arzneimittel keine numerischen Anforderungen festgelegt [3].

Auf europäischer Ebene ist seit 1981 für Tierarzneimittel und seit 1993 für Humanarzneimittel eine Prüfung der umweltrelevanten Eigenschaften bei der Neuzulassung von Arzneimitteln erforderlich. Für Tierarzneimittel existiert ein genaues Prüfschema. Für die Humanarzneimittel besteht ein Leitfadentwurf, der eine vertiefte ökotoxikologische Prüfung vorsieht, wenn die Wirkstoffkonzentration mindestens 10 Nanogramm pro Liter Oberflächenwasser beträgt [29].

## 4 AUSBLICK UND WEITERES VORGEHEN

Die Entwicklung neuer analytischer Techniken wird weiterhin voranschreiten. Dadurch werden immer neue organische Spurenstoffe in immer geringeren Konzentrationen in aquatischen Systemen festgestellt werden können. Viele der heute erfassbaren Spurenstoffe sind mit hoher Wahrscheinlichkeit schon seit langer Zeit in der aquatischen Umwelt vorgekommen, ohne dass sie mit den analytischen Verfahren erfasst worden wären. Die anthropogenen Inhaltsstoffe sind also häufig nicht neue Stoffe, sondern solche, die erst seit kurzer Zeit analytisch nachweisbar sind. Der analytische Nachweis eines Stoffes im Grundwasser oder im Rohwasser eines Wasserwerks erhöht jedoch nicht zwangsläufig dessen Umweltrelevanz und muss auch nicht unverzüglich die Einleitung von Massnahmen durch die Umweltbehörden und seitens der Wasserwerke zur Folge haben [28]. Das Problem wird jedoch auch nicht dadurch gelöst, dass auf die analytische Untersuchung der entsprechenden Proben verzichtet wird.

Für die organischen Spurenstoffe kann beim derzeitigen Kenntnisstand bei den im Trinkwasser des Limmattals nachgewiesenen Konzentrationen eine Gesundheitsgefährdung für den Verbraucher ausgeschlossen werden. Die Limmattal-Studie zeigt auf, dass ein besonderes Augenmerk auf Grundwasserfassungen, die hauptsächlich durch Uferfiltrat gespeist werden, gelegt werden muss. Folgende Ansatzpunkte stehen im Vordergrund:

### ***Monitoring der Grundwasserfassungen im Zürcher Limmattal***

Die nahe bei der Limmat befindlichen Grundwasserfassungen sollten periodisch beprobt und auf organische Spurenstoffe untersucht werden, damit ein allfälliger Anstieg oder das Auftreten eines neuen Stoffes festgestellt werden kann.

### ***Analoge Untersuchungen in weiteren wichtigen Flusstälern des Kantons***

Zur Erweiterung des Kenntnisstandes sollten auch in anderen Flusstälern, in welchen sich Grundwasserfassungen in der Nähe der Flussufer befinden, analoge Studien zum Gehalt und Transport von organischen Spurenstoffen im Kläranlagenabwasser, Fluss- und Grundwasser durchgeführt werden.

### ***Verminderung des Eintrags von organischen Spurenstoffen (Quellenstopp)***

Arzneimittel sind in aquatischen Systemen nicht erwünscht, ob sie nun erwiesenermassen toxikologisch relevant sind oder nicht. Es sollten Überlegungen angestellt und allenfalls Massnahmen getroffen werden, mit denen der Eintrag von organischen Spurenstoffen in die aquatischen Systeme bei der Herstellung und beim Verbrauch (Industrie, Spitäler etc.) reduziert werden kann.

### ***Verbesserung des Wirkungsgrades von Kläranlagen***

Bei entsprechenden Anpassungen könnten in Kläranlagen prozentual mehr organische Spurenstoffe zurückgehalten werden als dies heute der Fall ist. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Kläranlagen im Kanton Zürich im Normalfall einen hohen Ausbaustandard aufweisen.

### ***Human- und ökotoxikologische Studien über organische Spurenstoffe***

Auswirkungen von Arzneimitteln auf den Menschen und auf Säugetiere sind wegen der strengen Zulassungsbedingungen bei der Bestimmung der therapeutischen Tagesdosis in der Regel sehr gut untersucht. Wissenslücken bestehen jedoch über Langzeitauswirkungen, über die Abbauprodukte von Arzneimitteln im Boden und Grundwasser und über Kombinationseffekte dieser Stoffe, und das sowohl in der Human- wie auch in der Ökotoxikologie. Es ist die Aufgabe des Gesetzgebers dafür zu sorgen, dass diese Wissenslücken geschlossen werden und vollzugstaugliche Toleranz- und Grenzwerte für Oberflächengewässer und Grundwasser festgelegt werden können.

## LITERATUR

- [1] Alder, A. C., McArdell, C. S., Golet, E. M., Ibric, S., Molnar, E., Nipales, N. S. & Giger, W. (2001): *Occurrence and Fate of Fluoroquinolone, Macrolide, and Sulfonamide Antibiotics during Wastewater Treatment and in Ambient Waters in Switzerland, in Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment*. Scientific and Regulatory Issues, Daughton, C. G. and Jones-Lepp, T. Symposium Series 791; American Chemical Society, Washington, D.C., USA, 2001, pp. 56-69.
- [2] Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (2003): *Arzneistoffe in Elbe und Saale 2003*. [www.arge-elbe.de](http://www.arge-elbe.de)
- [3] Baudirektion Kanton Zürich (2004): *Mikroverunreinigungen in Gewässern*. AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft; Abteilung Gewässerschutz.
- [4] Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2004): *Arzneimittel in der Umwelt*. F+E-Vorhaben 2000-2002, Schlussbericht, Materialien Nr. 114.
- [5] BLAC (2003): *Arzneimittel in der Umwelt; Auswertung der Untersuchungsergebnisse*. Hrsg.: Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit.
- [6] DVGW (1999): *Rückstände von Arzneimitteln in Wasserproben – Befunde und deren Bewertung aus der Sicht der Trinkwasserversorgung*. DVGW- Schriftenreihe Wasser Nr. 94.
- [7] Eawag (2004): *Stellungnahme zum Auftreten von Pharmazeutika in Grundwasserproben*. Dübendorf, 22. Juni 2004 (Autoren: Christa McArdell, Alfredo Alder, Walter Giger).
- [8] Giger, W., Alder, A. C., Golet, E. M., Kohler, H.-P. E., McArdell, C. S., Molnar, E., Siegrist, H., and Suter, M. J.-F. (2003): *Occurrence and Fate of Antibiotics as Trace Contaminants in Wastewaters, Sewage Sludges and Surface Waters*. *Chimia* 57 (9), 485-491.
- [9] Giger, W., Alder, A. C., Golet, E. M., Kohler, H.-P., McArdell, C. S., Molnar, E., Pham Thi, N. A. & Siegrist, H. (2003): *Antibiotikaspuren auf dem Weg von Spital- und Gemeindeabwasser in die Fliessgewässer: Umweltanalytische Untersuchungen über Einträge und Verhalten; in „Spurenstoffe in Gewässern“*. Track, T. and Kreysa, G. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2003, pp. 21-33.
- [10] Giger, W., Alder, A. C., McArdell, C. S., Molnar, E., Golet, E. M. & Göbel, A., (2005): *Antibiotikarückstände in Abwasser und Gewässern*. *gwa* 1, 17-23.
- [11] Giger W. (2005): *Antibiotikarückstände in Abwasser und Gewässern*. *gwa* 1/2005, p 17 - 23
- [12] Göbel, A., McArdell, C. S., Suter, M. J.-F. & Giger, W. (2004): *Trace Determination of Macrolide and Sulfonamide Antimicrobials, a Human Sulfonamide Metabolite, and Trimethoprim in Wastewater Using Liquid Chromatography Coupled to Electrospray Tandem Mass Spectrometry*. *Anal. Chem.* 76 (16), 4756-4764.
- [13] Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C. S., Joss, A., & Giger, W. (2005): *Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides and Trimethoprim*. Activated Sludge Treatment, *Environ. Sci. Technol.* in press.
- [14] Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H., & Giger, W. (2005): *Fate of Sulfonamides, Macrolides and Trimethoprim*. Different Wastewater Treatment Technologies, submitted.
- [15] Halling Sørensen, B. et al. (2000): *Environmental risk assessment of antibiotics: Comparison of me-cillinam, trimethoprim and ciprofloxacin*. *Journal of antimicrobial chemotherapy* 46, Suppl. S1, p. 53-58.

- [16] Hanisch B., Abbas B., Kratz W. & Schüürmann G. (2004): *Humanarzneimittel im aquatischen Ökosystem*. UWSF – Z Umweltchem Ökotox 16 (4) p 223-238.
- [17] Jäckli, Heinrich Dr. (1969): *Die Grundwasserverhältnisse im Limmattal*. Auftraggeber AWEL (AGW).
- [18] Jäckli, Heinrich Dr. AG (1996): *Golfanlage Unterengstringen - Hydrogeologische Beurteilung der Gewässerprojekte*. Bericht vom 25.4.1996.
- [19] Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Göbel, A., McArdell, C. S., Ternes, T. A. & Siegrist, H. (2005): *Removal of Pharmaceuticals and Fragrances*. Biological Wastewater Treatment, Water Res. submitted.
- [20] Kantonales Labor Zürich (2005): *Eigene Schätzung mit Angaben zu Absatzmengen des Schweizerischen Apothekerverbandes SAV*. Quelle: IMS Health GmbH.
- [21] Knacker, T. (2003): *Preliminary Environmental Risk Assessment (ERA) for Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs)*. Vortrag gehalten an der ENVIRPHARM in Lyon 14.-16. April 2003, ECT Oekotoxikologie GmbH, 65439 Flörsheim am Main, Deutschland.
- [22] McArdell, C.S. (2001): *PEC calculated for POSEIDON compounds in Switzerland (Tabelle)*. Eawag October 2001.
- [23] McArdell, C. S., Molnar, E., Suter, M. J.-F. & Giger, W. (2003): *Occurrence and Fate of Macrolide Antibiotics in Wastewater Treatment Plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland*. Environ. Sci. Technol. 37 (24), 5479-5486.
- [24] Meier, W. (2005): *Arzneimittelrückstände und hormonell wirksame Stoffe in Fließgewässern und Kläranlagenabläufen*. Baudirektion Kanton Zürich, AWEL, Zürich.
- [25] Merkel W. (2004): *Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt*. GWF Wasser Abwasser 2004, Nr.5, p. 326-335.
- [26] Sacher, F., Lange, F. T., Brauch, H.-J. & Blankenhorn, I. (2001): *Pharmaceuticals in Groundwaters: Analytical Methods and Results of a Monitoring Program in Baden-Württemberg, Germany*. Journal Chromatogr. A 938 (1-2), 199-210.
- [27] Sacher, F. & Brauch, H.-J. (2004): *Anthropogene Spurenstoffe in Gewässern – Relevanz für die Trinkwasserversorgung*. Fachtagung über anthropogene Spurenstoffe im Wasser, 26. November 2004, Zürich, Schweizerischer Verein des Gas und Wasserfaches.
- [28] Sacher, F. (2005): *Anthropogene Spurenstoffe, Bedeutung für die Trinkwasserversorgung*. gwa 1/2005.
- [29] Salomon, M. (2005): *Arzneimittel in der aquatischen Umwelt*. USWF-Z Umweltchem Ökotox 17(1) 50-53, 2005.
- [30] Schaffner, C. & Giger, W. (2003): *Chemikalien für Rostschutz und Silberschutz als Verunreinigungen in Abwasser und Gewässern: Benzotriazol und Methylbenzotriazole*. Eawag Jahresbericht 2003.
- [31] Schaffner, C. & Giger, W. (2004): *Anticorrosive Benzotriazoles as Contaminants in Wastewaters and River*, Chimia 58 (7/8), 453.
- [32] Schächli, B. (2004): *Untersuchung der organischen Spurenstoffe in den Zuflüssen und Kläranlagenabläufen im Einzugsgebiet des Zürichsees*. Bericht zum Berufspraktikum, Wasserversorgung Zürich.
- [33] Schweizerische Marktstatistik Pharmazeutika (1999): *Verkaufszahlen in der Schweiz*.

- [34] Sengl, M. & Schüssler, W. (2004): *Arzneimittel in der Umwelt*. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München, August 2004, pp. 89.
- [35] Statsbygg (2002): *Revidert brukerveiledning for stedsspesifikk risikovurdering av forurenset grunn på Fornebu*.
- [36] Steber, J. & Hater, W. (1997): *Oekologische Beurteilung von Kühlwasserbehandlungsmitteln*. VGB-Konferenz "Chemie im Kraftwerk 1997", VGB-TB 433, VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Essen, Deutschland.
- [37] Thorsten, Christian (2004): *Antibiotika in Oberflächengewässern Nordrhein-Westfalens - Herkunft, Eintrag, Verbleib und Relevanz*. Dissertation Rheinische Friedrichs-Wilhelms-Universität Bonn.
- [38] Vercaemst, P., Vandebroek, A., Hoessels, M., Witters, H. & Dijkmans, R.: *Beste Beschikbare Technieken (BBT) voor ziekenhuizen en andere verzorgingsinstellingen (Eindversie)*. [www.emis.vito.be](http://www.emis.vito.be); Vito Mai 2005.
- [39] Voulvoulis, Nick (2004): *Environmental risk management for pharmaceutical compounds*. *Organohalogen compounds*, Volume 66 (2004), p. 3481-3489.



## **ANHANG**



**Tabelle A1: Konzentrationen und Frachten der Antibiotika.**

Zum Teil wurden mehrere Tagessammelproben zu einer Mischprobe gemischt (m). Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze werden mit nn bezeichnet. Es wurden jeweils Doppel- oder Dreifachbestimmungen gemacht (siehe Text für Details) und die Abweichung vom Mittelwert bestimmt ( $\pm$  %). Für einzelne Proben liegt nur ein Wert vor (\*).

<b>Woche 1: 25.10.04 – 31.10.04</b>											
	<b>Ablauf ARA Werdhölzli</b>										
	Mo		Di		Mi		Do+Fr		Sa+So <sup>m</sup>		
	ng/l	$\pm$ %	ng/l	$\pm$ %	ng/l	$\pm$ %	ng/l	$\pm$ %	ng/l	$\pm$ %	g/Tag
Sulfadiazin	14	8	12	7	6	20	9	12	9	12	1.5
Sulfathiazol	nn		nn		nn		nn		nn		
Sulfapyridin	146	8	130	9	67	15	149	3	149	3	24
Sulfamethazin	nn		6	3	nn		nn		nn		
Trimethoprim	170	21	130	31	100	33	keine		110	20	18
Sulfamethoxazol	515	2	440	9	220	2	Probe		550	3	90
N4Acetylsulfamethoxazol	40	6	57	6	32	3			27	2	4.4
Azithromycin	460	3	280	4	150	4			510	8	84
Erythromycin – H <sub>2</sub> O	54	5	41	0	26	0			62	1	10
Clarithromycin	270	9	220	7	140	3			290	12	48
Roxithromycin	23	3	19	4	14	1			20	0	3.3



**Woche 1: 25.10.04 - 31.10.04**

	Limmat Honggersteg				Limmat EKZ Dietikon				Sa+So <sup>m</sup>						
	Mo-Mi <sup>m</sup>		Sa+So <sup>m</sup>		Mo		Di		Mi		Do+Fr <sup>m</sup>				
	ng/l	± %	g/Tag	ng/l	± %	g/Tag	ng/l	± %	g/Tag	ng/l	± %	g/Tag	ng/l	± %	g/Tag
Sulfadiazin	nn			nn			nn			nn			nn		
Sulfathiazol	nn			nn			nn			nn			nn		
Sulfapyridin	nn			3	30	18	4.4	5	24	6	8	32	3	10	23
Sulfamethazin	nn			nn			nn			nn			nn		
Trimethoprim	nn			3	30	18	4	8	22	4	30	22	4.3	7	32
Sulfamethoxazol	7	1	44	10	24	60	22	3	120	27	3	149	17	2	133
N4Acetylsulfamethoxazol	2	13	13	2	18	12	3	6	17	6	1	32	6	3	46
Azithromycin	nn			nn			2	3	11	nn			nn		
Erythromycin – H <sub>2</sub> O	nn			nn			nn			nn			nn		
Clarithromycin	nn			2	20	12	5	12	28	9	17	50	6	3	47
Roxithromycin	nn			nn			nn			nn			nn		

**Woche 1: 25.10.04 - 31.10.04**

	PW Betschenrohr II		PW Schanzen			
	Fr		Fr			
	ng/l	± %	g/Tag	ng/l	± %	g/Tag
Sulfadiazin	nn			nn		
Sulfathiazol	nn			nn		
Sulfapyridin	nn			nn		
Sulfamethazin	nn			nn		
Trimethoprim	nn			nn		
Sulfamethoxazol	19	5	0.03	15	1	0.03
N4Acetylsulfamethoxazol	nn			nn		
Azithromycin	nn			nn		
Erythromycin – H <sub>2</sub> O	nn			nn		
Clarithromycin	nn			nn		
Roxithromycin	nn			nn		



Woche 2: 1.11.04 - 7.11.04									
	ARA Werdhölzili			Limmat Dietikon			PW Schanzen		
	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l ± %	g/Tag	Do-So <sup>m</sup> ng/l ± %	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l ± %	g/Tag	Do-So <sup>m</sup> ng/l ± %	g/Tag	Fr ng/l ± %	g/Tag
Sulfadiazin	17	11	2.8	17	11	2.9	nn	nn	nn
Sulfathiazol	4	6	0.7	3	15	0.5	nn	nn	nn
Sulfapyridin	264	*	44	176	5	30	5	*	23
Sulfamethazin	20	48	3	11	19	1.9	nn	*	32
Trimethoprim	239	5	39	123	4	21	7	*	37
Sulfamethoxazol	521	6	86	574	3	97	25	1	114
N4Acetylsulfamethoxazol	36	4	6	37	4	6	3.5	1	16
Azithromycin	1080	4	178	880	4	148	17	11	78
Erythromycin – H <sub>2</sub> O	70	1	12	72	5	12	2	0	9
Clarithromycin	277	2	46	278	2	47	7	0	32
Roxithromycin	28	1	4.6	31	2	5.2	nn	nn	nn

Woche 3: 8.11.04 - 14.11.04									
	ARA Werdhölzili			Limmat Dietikon			PW Schanzen		
	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l ± %	g/Tag	Do-So <sup>m</sup> ng/l ± %	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l ± %	g/Tag	Do-So <sup>m</sup> ng/l ± %	g/Tag	Fr ng/l ± %	g/Tag
Sulfadiazin	17	5	2.6	nn	nn	nn	nn	nn	nn
Sulfathiazol	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
Sulfapyridin	152	11	23	10	7	41	nn	nn	nn
Sulfamethazin	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
Trimethoprim	290	7	45	4	21	17	nn	nn	nn
Sulfamethoxazol	500	2	77	25	1	103	nn	nn	nn
N4Acetylsulfamethoxazol	45	0	7	4.5	0	19	16	2	0.03
Azithromycin	1010	2	156	10	3	41	nn	nn	nn
Erythromycin – H <sub>2</sub> O	65	1	10	2	2	8	nn	nn	nn
Clarithromycin	294	2	45	9	3	37	nn	nn	nn
Roxithromycin	31	8	4.8	nn	nn	nn	nn	nn	nn



<b>Woche 4: 15.11.04 - 21.11.04</b>								
	<b>ARA Werdhölzli</b>		<b>Limmat Dietikon</b>		<b>PW Betschenrohr II</b>		<b>PW Schanzen</b>	
	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l ± %	g/Tag	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l ± %	g/Tag	Fr ng/l ± %	g/Tag	Fr ng/l ± %	g/Tag
Sulfadiazin	12	21	1.9	nn	nn	nn	nn	nn
Sulfathiazol	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
Sulfapyridin	320	13	51	6.2	3	23	nn	nn
Sulfamethazin	nn	nn	8.5	nn	nn	nn	nn	nn
Trimethoprim	53	8	8.5	8	9	30	nn	nn
Sulfamethoxazol	490	2	78	29	3	108	17	1
N4Acetylsulfamethoxazol	45	2	7.2	5.6	4	21	nn	0.03
Azithromycin	1100	12	176	14	16	52	nn	nn
Erythromycin – H2O	60	2	9.6	2	3	7	nn	nn
Clarithromycin	330	2	53	10	5	37	nn	nn
Roxithromycin	39	1	6.2	nn	nn	nn	nn	nn

<b>Woche 5: 22.11.04 - 28.11.04</b>						<b>Woche 6: 29.11.04 - 5.12.04</b>						<b>Woche 7: 6.12.04 - 12.12.04</b>					
	<b>Limmat Dietikon</b>		<b>PW Schanzen</b>		<b>PW Schanzen</b>		<b>PW Schanzen</b>		<b>PW Schanzen</b>		<b>PW Schanzen</b>		<b>PW Schanzen</b>		<b>PW Schanzen</b>		
	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l ± %	g/Tag	Fr ng/l ± %	g/Tag	Fr ng/l ± %	g/Tag	Fr ng/l ± %	g/Tag	Fr ng/l ± %	g/Tag	Fr ng/l ± %	g/Tag	Fr ng/l ± %	g/Tag	Fr ng/l ± %	g/Tag	
Sulfadiazin	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	
Sulfathiazol	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	
Sulfapyridin	6.7	5	30	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	
Sulfamethazin	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	
Trimethoprim	9.0	40	40	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	
Sulfamethoxazol	25.6	1	114	14.6	0	0.03	16	2	0.03	11.3	30	0.02	nn	nn	nn	nn	
N4Acetylsulfamethoxazol	3.4	3	15	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	
Azithromycin	14	11	62	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	
Erythromycin – H2O	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	
Clarithromycin	11	1	50	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	
Roxithromycin	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	



**Tabelle A2: Konzentrationen und Frachten der Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und Tolyltriazol.**

Zum Teil wurden mehrere Tagessammelproben zu einer Mischprobe gemischt (m). Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze werden mit nn bezeichnet. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen gemacht und die Abweichung vom Mittelwert bestimmt ( $\pm$  %).

<b>Woche 1: 25.10.04 – 31.10.04</b>						
<b>Ablauf ARA Werdhölzli</b>						
	Mo	Di	Mi	Do+Fr	Sa+So <sup>m</sup>	
	ng/l	ng/l	ng/l		ng/l	g/Tag
Benzotriazol	6415	5935	3475	keine	6880	1130
Tolyltriazol	1210	1200	780	Probe	1460	239

<b>Woche 1: 25.10.04 - 31.10.04</b>														
<b>Limmat Hänggersteg</b>														
	Mo-Mi <sup>m</sup>		Sa+So <sup>m</sup>		Mo				Di		Do+Fr <sup>m</sup>		Sa+So <sup>m</sup>	
	ng/l	g/Tag	ng/l	g/Tag	ng/l	g/Tag	ng/l	g/Tag	ng/l	g/Tag	ng/l	g/Tag	ng/l	g/Tag
Benzotriazol	136	880	110	660	240	1300	330	1820	260	2040	210	1540	220	1310
Tolyltriazol	36	226	22	131	48	261	69	380	59	463	42	309	47	281

<b>Woche 1: 25.10.04 - 31.10.04</b>			
<b>PW Betschenrohr II</b>		<b>PW Schanzen</b>	
	Fr	Fr	
	ng/l	ng/l	g/Tag
Benzotriazol	100	45	0.10
Tolyltriazol	nn	nn	



**Woche 2: 1.11.04 - 7.11.04**

	ARA Werdhölzli			Limmat Dietikon			PW Schanzen								
	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l	± %	g/Tag	Do-So <sup>m</sup> ng/l	± %	g/Tag	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l	± %	g/Tag	Do-So <sup>m</sup> ng/l	± %	g/Tag	Fr ng/l	± %	g/Tag
Benzotriazol	6200	3	1020	8960	3	1510	270	1	1240	460	3	2100	100	6	0.22
Tolyltriazol	1155	6	190	1680	3	283	53	0	244	95	1	433	nn		

**Woche 3: 8.11.04 - 14.11.04**

	ARA Werdhölzli			Limmat Hänggersteg			Limmat Dietikon			PW Schanzen					
	Mo-So <sup>m</sup> ng/l	± %	g/Tag	Mo-So <sup>m</sup> ng/l	± %	g/Tag	Mo-So <sup>m</sup> ng/l	± %	g/Tag	Mo-So <sup>m</sup> ng/l	± %	g/Tag	Fr ng/l	± %	g/Tag
Benzotriazol	9200	0	1390	140	1	580	520	6	2150	170	15	0.37			
Tolyltriazol	1815	0	280	37	6	153	104	5	413	nn					

**Woche 4: 15.11.04 - 21.11.04**

	ARA Werdhölzli			Limmat Dietikon			PW Betschenrohr II			PW Schanzen					
	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l	± %	g/Tag	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l	± %	g/Tag	Fr ng/l	± %	g/Tag	Fr ng/l	± %	g/Tag	Fr ng/l	± %	g/Tag
Benzotriazol	9300	5	1490	530	3	1960	200	4	0.35	93	6	0.2			
Tolyltriazol	2055	7	329	120	1	445	nn			nn					

**Woche 5: 22.11.04 - 28.11.04**

	Limmat Dietikon			PW Schanzen			Limmat Dietikon			PW Schanzen					
	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l	± %	g/Tag	Fr ng/l	± %	g/Tag	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l	± %	g/Tag	Fr ng/l	± %	g/Tag	Fr ng/l	± %	g/Tag
Benzotriazol	440	0	1970	82	9	0.18	67	12	0.14	44	6	0.10			
Tolyltriazol	110	1	491	nn			nn			nn					

**Woche 6: 29.11.04 - 5.12.04**

	PW Schanzen			PW Schanzen		
	Fr ng/l	± %	g/Tag	Fr ng/l	± %	g/Tag

**Woche 7: 6.12.04 - 12.12.04**

	PW Schanzen			PW Schanzen		
	Fr ng/l	± %	g/Tag	Fr ng/l	± %	g/Tag



**Tabelle A3: Konzentrationen und Frachten der Röntgenkontrastmittel.**

Zum Teil wurden mehrere Tagessammelproben zu einer Mischprobe gemischt (m).

<b>Woche 1: 25.10.04 – 31.10.04</b>										
<b>Ablauf ARA Werdhölzli</b>										
	Mo		Di		Mi		Do+Fr		Sa+So <sup>m</sup>	
	ng/l	g/Tag	ng/l	g/Tag	ng/l	g/Tag	ng/l	g/Tag	ng/l	g/Tag
Iopamidol	150	29	250	85	120	43	320	64	440	72
Iopromid	1500	292	5700	1948	5200	1884	6200	1236	3100	508
Iomeprol	nn		nn		nn		nn		nn	
Amidotrizoesäure	820	160	1200	410	780	283	1200	239	1200	197
Iodipamid	nn		nn		nn		nn		nn	
Iohexol	2400	468	4600	1572	3800	1377	6300	1256	4100	672
Iopansäure	nn		nn		nn		nn		nn	
Iotalaminsäure	nn		nn		nn		nn		nn	
Ioxaglinsäure	490	96	640	219	240	87	420	84	760	125
Ioxitalaminsäure	1500	292	2400	820	1500	544	2600	518	2200	361



Woche 1: 25.10.04 - 31.10.04										
	Limmat Honggersteg			Limmat EKZ Dietikon						
	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l	g/Tag	Sa+So <sup>m</sup> ng/l	Mo ng/l	Di ng/l	Mi ng/l	Do+Fr <sup>m</sup> ng/l	Sa+So <sup>m</sup> ng/l	g/Tag	
lopamidol	nn		nn	nn	19	105	86	nn		
lopromid	22	138	17	49	460	2532	200	120	716	
lomeprol	nn		nn	nn	nn		nn	nn		
Amidotrizoesaure	nn		nn	20	53	292	21	22	131	
Iodipamid	nn		nn	nn	nn		nn	nn		
Iohexol	nn		nn	62	240	1321	150	93	555	
lopansaure	nn		nn	nn	nn		nn	nn		
lotalaminsaure	nn		nn	nn	nn		nn	nn		
loxaglinsaure	nn		nn	16	36	198	11	17	101	
loxitalaminsaure	13	81	nn	41	100	550	59	46	275	

Woche 1: 25.10.04 - 31.10.04			
	PW Betschenrohr II		PW Schanzen
	Fr ng/l	g/Tag	Fr ng/l
lopamidol	nn		nn
lopromid	nn		nn
lomeprol	nn		nn
Amidotrizoesaure	34	0.06	39
Iodipamid	nn		nn
Iohexol	nn		nn
lopansaure	nn		nn
lotalaminsaure	nn		nn
loxaglinsaure	nn		nn
loxitalaminsaure	nn		nn



<b>Woche 2: 1.11.04 - 7.11.04</b>										
	<b>ARA Werdhölzli</b>		<b>Limmat Dietikon</b>		<b>PW Schanzen</b>					
	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l	g/Tag	Do-So <sup>m</sup> ng/l	g/Tag	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l	g/Tag	Do-So <sup>m</sup> ng/l	g/Tag	Fr ng/l	g/Tag
lopamidol	280	46	630	106	14	64	23	105	nn	
lopromid	4900	807	6000	1010	210	965	340	1551	nn	
lomeprol	nn		nn		nn		nn		nn	
Amidotrizoesäure	1000	165	1400	236	28	129	42	192	35	0.08
lodipamid	nn		nn		nn		nn		nn	
lohexol	4800	791	5700	959	180	827	230	1049	nn	
lopansäure	nn		nn		nn		nn		nn	
lotalaminsäure	nn		nn		nn		nn		nn	
loxaglinsäure	350	58	470	79	14	64	16	73	nn	
loxitalaminsäure	2000	329	2400	404	64	294	94	429	nn	

<b>Woche 3: 8.11.04 - 14.11.04</b>								
	<b>ARA Werdhölzli</b>		<b>Limmat Hänggersteg</b>		<b>Limmat Dietikon</b>		<b>PW Schanzen</b>	
	Mo-So <sup>m</sup> ng/l	g/Tag	Mo-So <sup>m</sup> ng/l	g/Tag	Mo-So <sup>m</sup> ng/l	g/Tag	Fr ng/l	g/Tag
lopamidol	490	76	nn		26	107	nn	
lopromid	5300	817	17	70	380	1569	nn	
lomeprol	60	9	nn		nn		nn	
Amidotrizoesäure	1400	216	nn		44	182	35	0.08
lodipamid	nn		nn		nn		nn	
lohexol	5900	909	nn		290	1198	nn	
lopansäure	nn		nn		nn		nn	
lotalaminsäure	nn		nn		nn		nn	
loxaglinsäure	490	76	nn		21	87	nn	
loxitalaminsäure	2600	401	nn		110	454	nn	



<b>Woche 4: 15.11.04 - 21.11.04</b>								
	<b>ARA Werdhölzli</b>		<b>Limmat Dietikon</b>		<b>PW Betschenrohr II</b>		<b>PW Schanzen</b>	
	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l	g/Tag	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l	g/Tag	Fr ng/l	g/Tag	Fr ng/l	g/Tag
lopamidol	350	56	31	115	nn		nn	
lopromid	7000	1121	520	1927	nn		nn	
lomeprol	58	9	nn		nn		nn	
Amidotrizoesäure	1600	256	63	234	29	0.05	39	0.08
lodipamid	nn		nn		nn		nn	
lohexol	6300	1009	380	1408	nn		nn	
lopansäure	nn		nn		nn		nn	
totalaminsäure	nn		nn		nn		nn	
loxaglinsäure	500	80	28	104	nn		nn	
loxitalaminsäure	2800	448	140	519	nn		nn	

<b>Woche 5: 22.11.04 - 28.11.04</b>						<b>Woche 6: 29.11.04 - 5.12.04</b>						<b>Woche 7: 6.12.04 - 12.12.04</b>					
	<b>Limmat Dietikon</b>		<b>PW Schanzen</b>		<b>PW Schanzen</b>		<b>PW Schanzen</b>		<b>PW Schanzen</b>		<b>PW Schanzen</b>		<b>PW Schanzen</b>		<b>PW Schanzen</b>		
	Mo-Mi <sup>m</sup> ng/l	g/Tag	Fr ng/l	g/Tag	Fr ng/l	g/Tag	Fr ng/l	g/Tag	Fr ng/l	g/Tag	Fr ng/l	g/Tag	Fr ng/l	g/Tag	Fr ng/l	g/Tag	
lopamidol	23	103	nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		
lopromid	410	1831	nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		
lomeprol	nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		
Amidotrizoesäure	43	192	38	0.08	42	0.08	40	0.09	40	0.09	40	0.09	40	0.09	40	0.09	
lodipamid	nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		
lohexol	300	1340	nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		
lopansäure	nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		
totalaminsäure	nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		
loxaglinsäure	25	112	nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		
loxitalaminsäure	97	433	nn		nn		nn		nn		nn		nn		nn		



**Tabelle A4: Abwassermengen im Ablauf der ARA Werdhölzli (gemessen von 00:01 bis 23:59) und Wassermengen der Limmat.**

Tägliche Gemäss dem Probenahmeplan wurden auch Mittelwerte von mehreren Tagen berechnet (m<sup>3</sup>/Tag bzw. m<sup>3</sup>/sec Probenahme).

	Ablauf ARA Werdhölzli		Limmat	
	m <sup>3</sup> /Tag	m <sup>3</sup> /Tag Probenahme	m <sup>3</sup> /sec	m <sup>3</sup> /sec Probenahme
Montag	25.10.04	194 973	194 973	62.9
Dienstag	26.10.04	341 829	341 829	72.5
Mittwoch	27.10.04	362 345	362 345	90.8
Donnerstag	28.10.04	199 791	199 300	85.1
Freitag	29.10.04	198 809	163 895	83.9
Samstag	30.10.04	167 890	75.0	69.1
Sonntag	31.10.04	159 899	63.2	
Montag	1.11.04	168 535	53.1	
Dienstag	2.11.04	164 161	53.1	53.2
Mittwoch	3.11.04	161 412	53.5	
Donnerstag	4.11.04	160 042	53.0	
Freitag	5.11.04	170 138	52.9	52.8
Samstag	6.11.04	146 923	52.7	
Sonntag	7.11.04	195 967	52.6	

	Ablauf ARA Werdhölzli		Limmat	
	m <sup>3</sup> /Tag	m <sup>3</sup> /Tag Probenahme	m <sup>3</sup> /sec	m <sup>3</sup> /sec Probenahme
Montag	8.11.04	160 317	52.8	
Dienstag	9.11.04	154 155	47.8	
Mittwoch	10.11.04	153 893	46.7	
Donnerstag	11.11.04	151 682	46.8	47.8
Freitag	12.11.04	149 589	46.7	
Samstag	13.11.04	171 619	46.8	
Sonntag	14.11.04	137 416	46.7	
Montag	15.11.04	149 986	42.0	
Dienstag	16.11.04	148 884	37.5	
Mittwoch	17.11.04	149 180	38.2	
Donnerstag	18.11.04	147 322	43.1	42.9
Freitag	19.11.04	243 767	43.0	
Samstag	20.11.04	145 210	43.7	
Sonntag	21.11.04	136 305	52.6	
Mo-So	22.-28.11.04			51.7
Mo-So	29.11.-5.12.04			49.1
Mo-So	6.-12.12.04			46.6



**Tabelle A5: Verbrauchszahlen Arzneimittelwirkstoffe Humanmedizin.**

Wirkstoff	Land	Verbrauchsmengen in kg pro Jahr										Quelle (s. Lit.verz.)
		1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004		
<i>Röntgenkontrastmittel</i>												
Iopamidol	Schweiz				4'990	4'522	4'017					[20]
	Deutschland	44'973		26'530	28'709	42'994						[5]
Iopromid	Schweiz				4'198	4'355	5'390					[20]
	Deutschland	67'314		65'533	64'934	64'056						[5]
	Belgien		9'589									[38]
Amido-trizoensäure	Schweiz				509	507	487					[20]
	Deutschland	41'520		48'470	54'285	60'687						[5]
	Belgien		5'154									[38]
Iomeprol	Deutschland	18'449		32'355	33'123	83'377						[5]
Iohexol	Schweiz				780	776	3'104	3'892				[20]
	Deutschland			8'053								[5]
	Belgien		7'860									[38]
Ioxagljinsäure	Belgien		7'732									[38]
Ioxitalaminsäure	Schweiz				2'752	3'091	4'041	4'356				[20]
	Deutschland			8'895								[5]
	Belgien		17'306									[38]
<i>Antibiotika</i>												
Sulfadiazin	Deutschland	2'471		2'082		1'608						[5]
	Schweiz				793	708	708					[20]
	Deutschland	12'626		12'496	12'467	11'427						[5]
Sulfamethoxazol	Schweiz				3'966	3'542	3'538					[20]
	Schweiz				2'572							[22]
	Deutschland	57'769		58'364	58'407	53'600						[5]
	Belgien		4'390									[38]
Azithromycin	Schweiz				320							[11]
	Schweiz				290	265	288	273				[20]
	Deutschland	2'476		3'239		2'964						[5]
Erythromycin	Schweiz				170							[11]
	Deutschland	25'672		27'042	24'057	19'199						[5]
	Belgien		2'580									[38]
	England					26'484						[39]
Clarithromycin	Schweiz				1'740							[11]
	Schweiz				1'797	1'363	1'386	1'324				[20]
	Deutschland	7'954		9'928	9'229	7'159						[5]
Roxithromycin	Belgien		2'748									[38]
	Schweiz				149							[22]
	Schweiz				150							[11]
	Deutschland	6'296		6'227	7'054	9'555						[5]

\* Abschätzung unter der Annahme, dass der Verbrauch an Trimethoprim 20% des Verbrauchs an Sulfamethoxazol ausmacht.

