MIKROVERUNREINIGUNGEN AUS SIEDLUNGEN

MESSUNGEN IN 20 MISCHABWASSERENTLASTUNGEN MIT PASSIVSAMMLER

Niederschlags- und Mischabwasserentlastungen aus Siedlungen tragen zu Mikroverunreinigungen in Gewässern bei. Mit Passivsammlern wurden erstmals Konzentrationsbereiche an 20 Standorten für insgesamt 95 Ereignisse bestimmt, was die Analyse von Unterschieden zwischen Standorten sowie die Identifikation relevanter Eintragspfade unterstützt. An 13 Standorten waren bei mindestens einer Substanz die Konzentrationen im Mischabwasser höher als akute Qualitätskriterien.

Lena Mutzner, Eawag; Simon Mangold, Eawag, aktuell: Agroscope; Simon Dicht, Eawag
Christoph Bohren, Eawag, aktuell: Holinger AG; Etiënne L.M. Vermeirssen, Oekotoxzentrum
Andreas Scheidegger; Heinz Singer; Christoph Ort, Eawag*

RÉSUMÉ

MIKROVERUNREINIGUNGEN AUS SIEDLUNGEN – MESSUNGEN IN 20 MISCHABWASSERENTLASTUNGEN MIT PASSIVSAMMLERN

Des collecteurs passifs ont été utilisés pour la première fois afin de mesurer la présence de micropolluants dans les évacuations d'eaux mixtes. Sur 20 sites, 95 événements ont fait l'objet d'études à la recherche de 13 substances (principalement des pesticides et des produits pharmaceutiques). Des réponses ont été apportées aux questions suivantes:

- Les collecteurs passifs sont-ils plus efficaces que les prélèvements d'échantillons conventionnels pour les substances en solution? Oui. Il ne faut pas de source d'énergie et seulement peu de place, aucun tuyau ne se bouche et le travail de préparation des échantillons est comparable. Les collecteurs passifs conviennent principalement lorsqu'il faut analyser un grand nombre d'évacuations et qu'il faut identifier des sites potentiellement critiques.
- Existe-t-il des évacuations non critiques? Oui. Il existe des sites sur lesquels aucune des concentrations d'eaux mixtes ne dépasse les critères de qualité environnementaux aigus. Cependant, dans 13 évacuations sur 20, certaines concentrations ont dépassé les critères de qualité aigus – ceci concerne les micropolluants présents à la fois dans l'eau de pluie et dans les eaux usées.

> S. 35

EINLEITUNG

Unsere Oberflächengewässer sind durch eine Vielzahl von Schadstoffen beeinträchtigt [1]. Eine wichtige Schadstoffgruppe sind Mikroverunreinigungen, Beispiele dafür sind Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel und Biozide. Bereits in tiefsten Konzentrationen können sie ökotoxikologische Effekte verursachen. Niederschlagsabwassereinleitungen und Mischabwasserentlastungen können einen relevanten Eintragspfad für Mikroverunreinigungen darstellen [2–7]. Speziell für kleinere und mittlere Gewässer können ökotoxikologisch negative Effekte nicht ausgeschlossen werden [8]. Daher müssen potenziell kritische (und unkritische) Entlastungsstandorte identifiziert werden, um Massnahmen gezielt einzusetzen.

Die Entlastungsmengen und -konzentrationen weisen eine hohe zeitliche Dynamik auf, zudem ist die Anzahl der Einleitstellen in der Schweiz mit geschätzt weit über 5000 Standorten sehr gross [3, 4]. Dies bringt herkömmliche Messmethoden und die Kalibration von Modellen an ihre Grenzen. Die Hauptschwierigkeiten herkömmlicher Messmethoden sind: i) unbekannte Ereignisdauer mit hohen Konzentrationsschwankungen, ii) grosse Anzahl von Entlastungsstandorten und iii) Installation und Unterhalt der Probenahmegeräte.

** Kontakt: christoph.ort@eawag.ch*

Darum prüften wir erstmals Passvisammler systematisch auf deren Eignung zur Beprobung von Mikroverunreinigungen in Entlastungen. In Experimenten und Feldtests wurden dazu Passivsammler und herkömmliche (aktive) Probenahme mit automatischen Probenehmern verglichen [9, 10]. Dank den vielversprechenden Ergebnissen setzten wir dann Passivsammler in 20 Entlastungsstandorten ein *(Fig. 1)*. Folgende Fragen bezüglich (gelösten) Mikroverunreinigungen standen im Vordergrund:

- Sind Passivsammler eine geeignete Alternative zur aktiven Probennahme, um eine grössere Anzahl Standorte zu beproben?
- Können Entlastungsstandorte identifiziert werden, die zu relevanten Konzentrationen führen?
- Gibt es signifikante Unterschiede zwischen den Entlastungsstandorten, die beispielsweise mit Landnutzungsdaten erklärt werden könnte?
- Wie kann eine grobe Erstbeurteilung durchgeführt werden, um potenziell kritische Standorte zu identifizieren?

METHODE

PROBENAHME MIT PASSIVSAMMLERN

Für die Passivsammler spricht, dass sie kontinuierlich Substanzen aus der Wasserphase aufnehmen, ohne externen Energiebedarf oder der Notwendigkeit, grosse Wasservolumina zu sammeln, transportieren, konservieren und lagern. Mit der aufgenommenen Substanzmasse kann die zeitgemittelte Wasserkonzentration über das gesamte Ereignis berechnet werden [10]. Die Aufnahmeraten der Passivsammler sind substanzabhängig und werden von Umweltbedingungen beeinflusst (Fliessgeschwindigkeit, Temperatur, pH) [11]. Daher wurden die Aufnahmeraten unter Bedingungen wie sie im Kanal vorherrschen sowie für kurze Exposition (Ereignisdauern < 36 h) bestimmt. Die Experimente zeigten, dass der Massentransfer vom Sorptionsmaterial oder von der Wasser-Grenzschicht und dem Sorptionsmaterial gemeinsam dominiert wird [10]. Zusätzlich wurde in einer theoretischen Betrachtung analysiert, welchen Einfluss fluktuierende Konzentrationen auf die Bestimmung der zeitgemittelten Konzentration haben. Die Resultate zeigen, dass fluktuierende Konzentrationen einen gleichen oder sogar kleineren Einfluss auf die Unsicherheit haben als die chemische Analyse der Proben oder Umweltfaktoren [9].

Das Sorptionsmaterial der verwendeten Passivsammler (*Empore, styrenedivinylbenzene reverse phase sulfonated disks, SDB-RPS,* 47 mm Durchmesser) nahm über das gesamte Entlastungsereignis kontinuierlich gelöste, polare Substanzen ($\log K_{ow} < 4$) auf [13]. Nach der Exposition wurden die Passivsammler in Aceton bei –20 °C gelagert, später extrahiert [12] und mittels LC-HRMS[1] analysiert [10].

VERGLEICH PASSIVSAMMLER ZU AKTIVER PROBENAHME

Um die Eignung von Passivsammlern in Entlastungen zu prüfen, wurden an drei Standorten gleichzeitig Passivsamm-

[1] *Flüssigchromatografie gekoppelt mit hochauflösender Tandem-Massenspektrometrie nach Elektrosprayionisation*

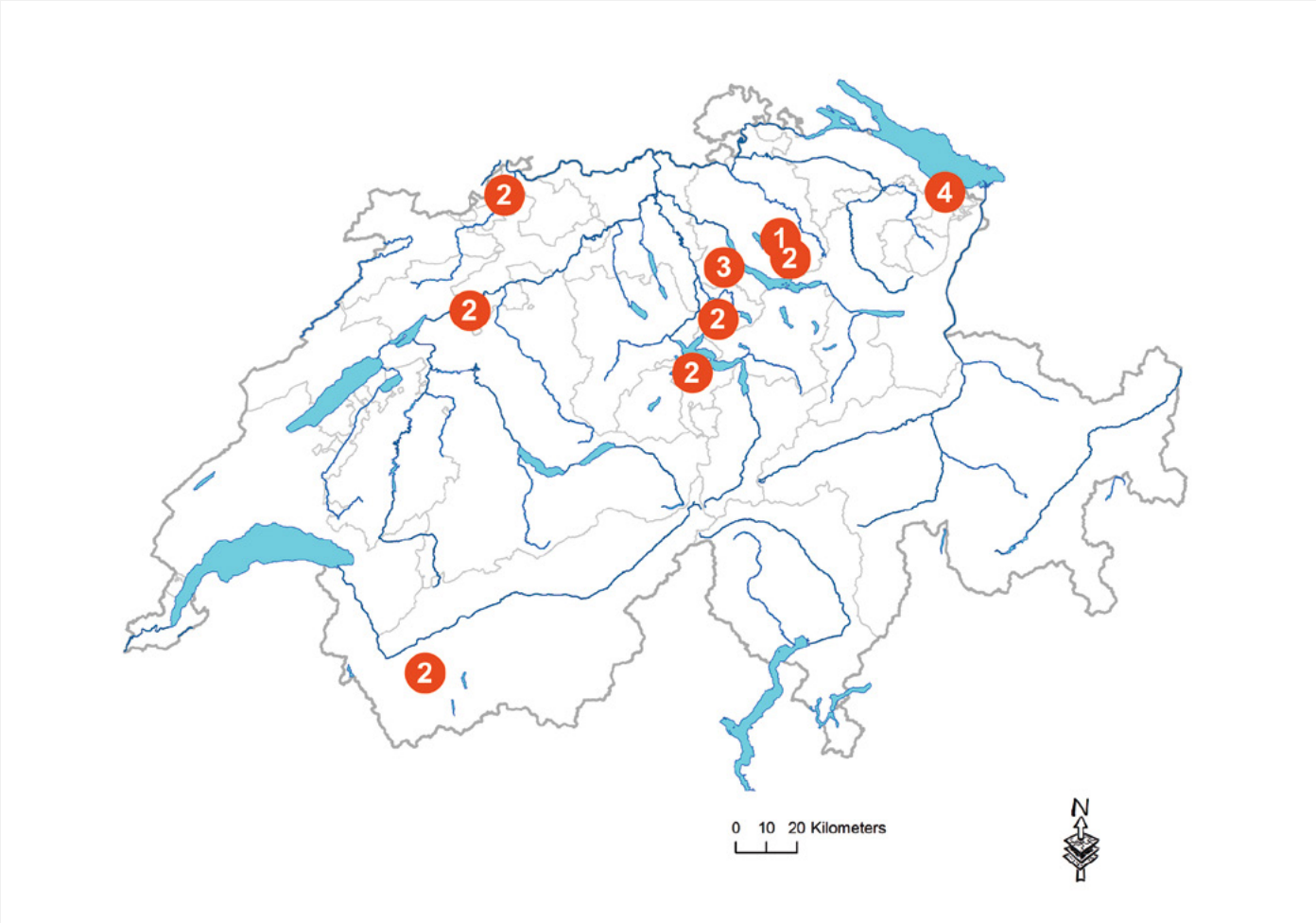

Fig. 1 In neun Kläranlageneinzugsgebieten wurden insgesamt 20 Mischabwasserentlastungen beprobt. Zahl = Anzahl Standorte pro Einzugsgebiet.

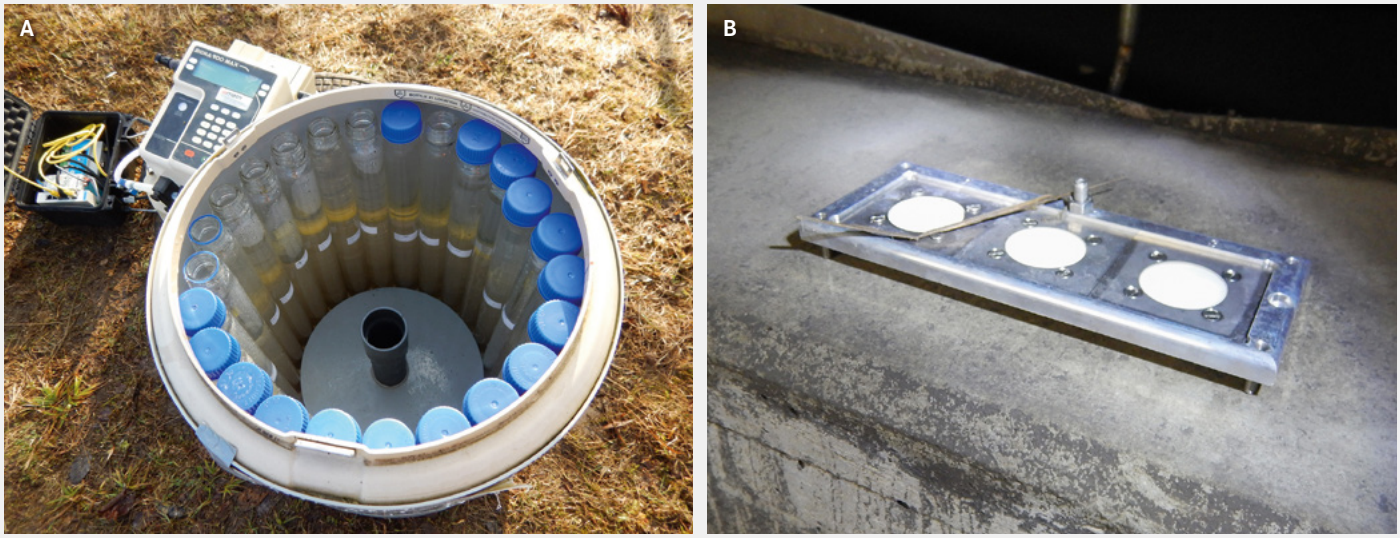

Fig. 2 Direkt im Feld nach der Beprobung eines Entlastungsereignisses für den Vergleich der aktiven Probennahme mit automatischem Probenehmer (A) und Passivsammler im Triplikat (B).

ler im Triplikat sowie herkömmliche automatische Probenehmer eingesetzt *(Fig. 2)*. Die automatischen Probenehmer nahmen alle fünf Minuten eine Probe, die als 20-Minuten-Mischproben gesammelt wurden [10]. Insgesamt wurden zehn Ereignisse für den Vergleich der beiden Methoden beprobt und auf 13 Substanzen analysiert.

Die zeitgemittelten Wasserkonzentrationen wurden anhand der vorgängig bestimmten Aufnahmeraten der Passivsammler berechnet [10]. Dann wurden Korrekturfaktoren aus dem Vergleich mit der aktiven Probennahme ermittelt, um systematische Abweichungen der berechneten Wasserkonzentrationen für nachfolgende Messungen im Feld zu korrigieren. Um auf der sicheren Seite zu sein, wurden dafür die höchsten Korrekturfaktoren (10%-Quantil) gewählt.

PASSIVSAMMLER IN 20 MISCHABWASSER-ENTLASTUNGEN

Insgesamt wurden 95 Entlastungsereignisse zwischen März und August 2017 beprobt und auf 13 Substanzen untersucht *(Tab. 1)*. Drei Passivsammler wurden jeweils horizontal direkt in der Entlastung installiert, mit destilliertem Wasser bis zum Entlastungsereignis feucht gehalten und nach jedem Ereignis ausgewechselt *(Fig. 3)* [10].

Pro Standort wurden zwei bis sieben Ereignisse beprobt. Zusätzlich wurde die Dauer der Ereignisse mit Wasserstandsmessungen respektive mit Überlaufdetektoren erhoben (Median 43 Minuten, min. 2 Minuten, max. 95 Stunden Dauer).

SUBSTANZWAHL UND RISIKOQUOTIENT

Die Substanzen wurden systematisch gemäss folgenden Kriterien gewählt:

- repräsentativ für unterschiedliche Quellen in Siedlungen
- relevant für Gewässerschutz
- einfach und zuverlässig messbar
- polare organische Substanz mit Haupttransport in gelöster Form
- allenfalls Indikatorsubstanz für vierte Reinigungsstufe auf Kläranlagen

Mit den daraus resultierenden 13 Substanzen kann zwischen den beiden Haupteintragspfaden differenziert werden *(Tab. 1)*. Möglicherweise gibt es weitere Substanzen, die in kritischen Konzentrationen in Mischabwasserentlastungen vorkommen können. Hauptsächlich via Niederschlagsabwasser eingetragene Substanzen werden nachfolgend auch als regengetriebene Mikroverunreinigungen bezeichnet.

Um die potenzielle Belastung des entlasteten Mischabwassers zu beurteilen, werden akute Umweltqualitätskriterien (UQK) verwendet, die für Gewässer gelten [13]. Dazu wurde der Risikoquotient

Substanz-Name	CAS-Nummer	Akutes UQK[a]	Indikator MV auf KA[b]	Quelle		
		ng/l		Schm.-Abw.	Nied.-Abw.	Landw.
2,4-D	94-75-7	4000			x	x
1,3-Benzothiazole-2-Sulfonate	941-57-1	–		x	**x**	
Benzotriazol	95-14-7	158000	x	**x**	x	
Carbamazepin	298-46-4	$2x10^6$	x	**x**		
Carbendazim	10605-21-7	700		x	**x**	x
Clarithromycin	81103-11-9	190	x	**x**		
Diazinon	333-41-5	20			**x**	
Diclofenac*	15307-86-5	50*	x	**x**		
Diuron	330-54-1	250			**x**	x
MCPA	94-74-6	6400			**x**	x
Mecoprop	7085-19-0	190000			**x**	x
Metolachlor	51218-45-2	33000			x	**x**
Terbutryn	886-50-0	340			**x**	

[a]Akutes Umweltqualitätskriterium für 24 bis 96 h gemäss Vorschlag Oekotoxzentrum [13]
[b]Indikatorsubstanz zur Prüfung der vierten Reinigungsstufe auf Kläranlagen (KA) [14]
*Chronisches UQK, da kein akuter Wert bekannt [13]

Tab. 1 Auswahl der 13 Mikroverunreinigungen, Umweltqualitätskriterien (UQK) und Quelle (Schm.-Abw.: Schmutzabwasser, Nied.-Abw.: Niederschlagsabwasser bzw. Oberflächenabfluss, Landw: Landwirtschaft). Die Hauptquelle ist mit **x** *markiert, andere (Neben)Quellen mit* x.

Fig. 3 Installationen der Passivsammler (Triplikate) zur Probennahme in 20 Mischabwasserentlastungen.

(RQ) ermittelt, die zeitgemittelte Konzentration in der Entlastung geteilt durch das akute UQK. Somit ist RQ ein Indikator dafür, welche Verdünnung im Gewässer notwendig wäre, um das akute UQK nicht zu überschreiten.

STANDORTWAHL

Alle beprobten Mischabwasserentlastungen haben Oberstrom keine weiteren Entlastungsbauwerke. Damit wurde sichergestellt, dass der gesamte Oberflächenabfluss eines Einzugsgebietes beprobt werden konnte. Die Landnutzungsverteilung ist in *Figur 4* ersichtlich. Um Unterschiede zwischen den Standorten zu charakterisieren, wurde die Variabilität der Standorte der Variabilität zwischen den Ereignissen innerhalb der

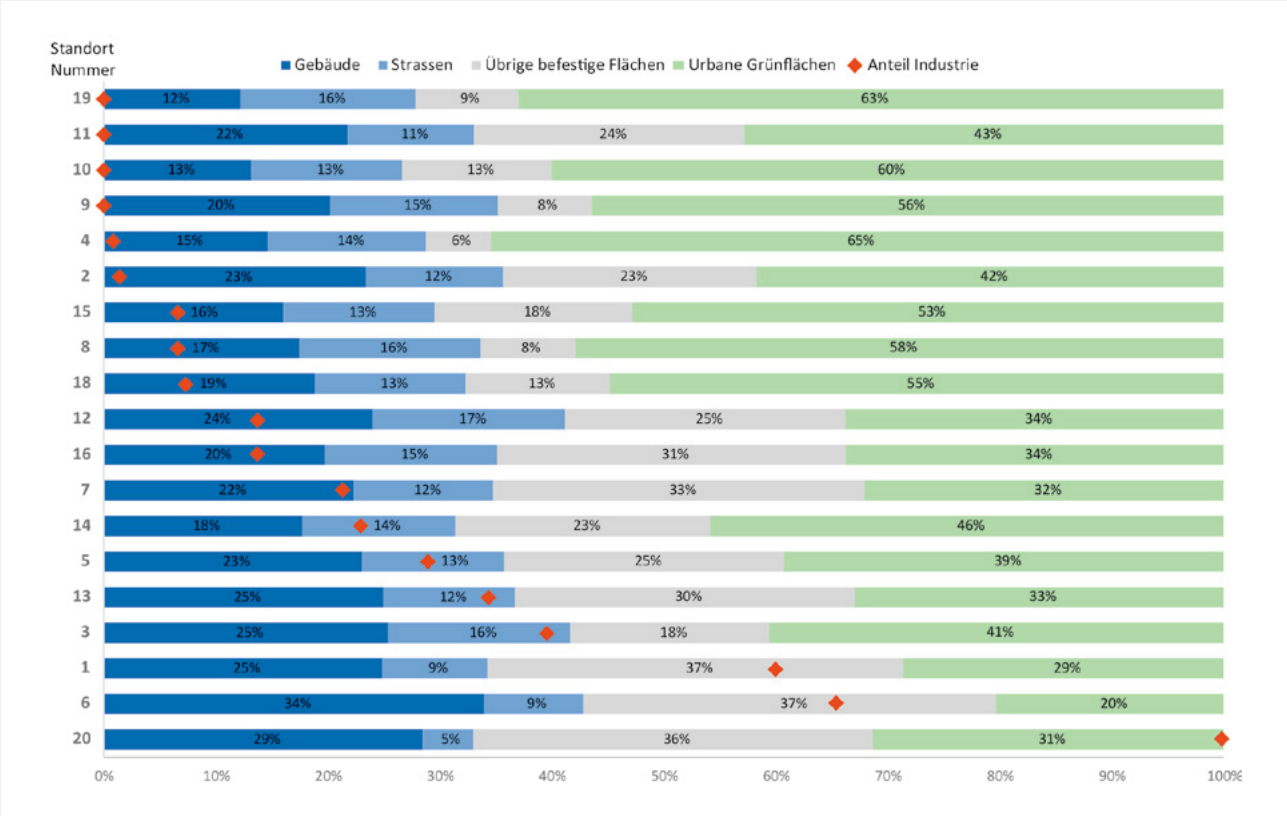

Fig. 4 Landnutzungsverteilung der angeschlossenen Einzugsgebiete. Für den Standort 17 liegen keine detaillierten Daten vor.

Standorte gegenübergestellt. Dazu wurde jeweils der Variationskoeffizient berechnet, definiert als Standardabweichung geteilt durch den Mittelwert. Zusätzlich wurden die Unterschiede zwischen gemessenen Konzentrationen an den Standorten auf einen möglichen Zusammenhang mit der Landnutzung in den Einzugsgebieten untersucht.

RESULTATE

VERGLEICH PASSIVSAMMLER – AKTIVE PROBENAHME

Für semiquantitative Aussagen – hier «kleiner Bestimmungsgrenze», «kleiner UQK» und «grösser UQK» – zeigten die Passivsammler im Vergleich zur aktiven Probenahme für insgesamt zehn Entlastungsereignisse ähnliche Resultate. Diese Ereignisse wurden für 13 Substanzen erfolgreich mit beiden Methoden beprobt, somit resultieren 10 × 13 = 130 Resultatpaare für den Vergleich, in der Folge als «Fälle» bezeichnet.

In 69% aller Fälle sind die Resultate der beiden Methoden gleich, d. h. entweder lieferten beide Methoden Konzentrationswerte grösser oder kleiner als das UQK oder die Substanz konnte mit beiden Methoden nicht nachgewiesen werden. In 29% der Fälle konnten Substanzen meistens nur mit der aktiven Probenahme nachgewiesen werden. Die Konzentrationen in diesen Fällen waren immer kleiner als das UQK. Mit dem Passivsammler kommt man nur durch eine Berechnung der Konzentration basierend auf Ereignisdauer und Bestimmungsgrenze zum gleichen Schluss. Nur in 2% der Fälle war die Beurteilung bezüglich UQK unterschiedlich.

Gemäss unseren Erfahrungen ist der Aufwand für die Installation von automatischen Probenehmern, die ereignisbasierte Probenahme, Unterhalt, Transport und Lagerung der Proben deutlich höher als für Passivsammler. Ausserdem hat die aktive Probenahme in sieben von 17 Ereignissen aus technischen Gründen nicht funktioniert und somit keine Resultate geliefert. Im Gegensatz dazu konnte praktisch jedes Ereignis mit Passivsammlern erfolgreich beprobt werden. Die Erfolgsquote mit herkömmlicher Probenahme war damit kleiner trotz deutlich höherem Aufwand. Passivsammler haben jedoch auch Limitierungen:

- Die Sammler müssen nach dem Ausbringen bis zum Ereignis feucht gehalten werden.
- Es kann nur eine Aussage über die zeitgemittelte Ereigniskonzentration und nicht über den Verlauf der Konzentration gemacht werden.
- Es können nur ausgewählte gelöste Substanzen beprobt werden und das Sorptionsmaterial bestimmt das Substanzspektrum.

Daher sind Passivsammler vor allem gut geeignet, wenn das Auftreten von gelösten Mikroverunreinigungen geprüft werden soll und kategorische Informationen, wie zum Beispiel ob Konzentrationen unter oder über den akuten UQK liegen, ausreichen.

ZEITGEMITTELTE KONZENTRATIONEN VERGLICHEN MIT UMWELTQUALITÄTSKRITERIEN

Die Konzentrationen vieler Substanzen im Mischabwasser waren kleiner als die akuten UQK, das heisst RQ < 1 *(Tab. 2)*. Daher werden die entsprechenden Entlastungsstandorte für diese Substanzen auch zu keinen Überschreitungen im Gewässer führen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Abschätzung mit Passivsammlern auf der sicheren Seite

		Anzahl beprobte Ereignisse	Substanz											
			2,4-D	Benzotriazol	Carbamazepin	Carbendazim	Clarithromycin	Diazinon	Diclofenac	Diuron	MCPA	Mecoprop	Metolachlor	Terbutryn
Arzneimittel					✓		✓		✓					
Pflanzenschutzmittel			✓							✓	✓	✓	✓	
Biozid						✓				✓		*		✓
Standort Nummer	1	5							9,0					
	2	5							2,5	1,7				
	3	5							1,1	0,1				0,2
	4	5							117					
	5	6							0,5	3,5				0,1
	6	2												
	7	6							8,5	0,5				0,5
	8	6							0,4	0,7				
	9	4						0,3	0,2	0,2				
	10	5							1,3					
	11	3							0,1	0,1				
	12	6				0,7		0,2	4,5	3,2				1,0
	13	3				5,7			11					5,7
	14	4							56					
	15	7							75	0,7				3,8
	16	4							3,9					
	17	5				0,5			2,1	1,4				0,5
	18	5				1,2		0,2	0,8	3,7				1,0
	19	5						4,0	1,9	4.4				
	20	4							14					

Beurteilung RQmax
sehr gut (RQ<0.1) gut (0,1<RQ<1) mässig (1<RQ<2) unbefriedigend (2<RQ<10)
unter Bestimmungsgrenze (< LOQ) schlecht (RQ>10)

*Tab. 2 Beurteilung der Risikoquotienten (RQ) der beprobten 20 Mischabwasserentlastungen. Die Zahl in den Boxen gibt die über alle beprobten Ereignisse summierte Dauer der Überschreitungen in Stunden an (RQ > 1), die Farbe den maximalen Risikoquotient (RQ) basierend auf maximaler zeitgemittelter Konzentration aller Entlastungsereignisse pro Standort im Verhältnis zu akuten Umweltqualitätskriterien (UQK) [13]. Für 1,3-Benzothiazole-2-sulfonate liegen keine Grenzwerte vor, die Substanz wurde jedoch an allen Standorten detektiert. Für Diclofenac wurde das chronische UQK von 50 ng/l verwendet, weil es kein akutes gibt. Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze implizieren, dass sie auch kleiner als die UQK sind. *Mecoprop wird in Durchwurzelungsschutzmitteln eingesetzt.*

ist [10]. Daher kann bei einem RQ < 1 auf eine unkritische Situation geschlossen werden.

Bei einem RQ > 1 gilt es, die Verdünnung im Gewässer zusätzlich zu berücksichtigen, um abzuschätzen, wie kritisch die Entlastungen im Einzelfall wirklich sind und ob allenfalls Massnahmen nötig sind. Ohne Diclofenac weisen 13 von 20 Standorten RQ > 1 auf und die mittlere Dauer beträgt 1,6 h mit einem Schwankungsbereich von 0,2 zu 4,1 h (80%-Interperzentil). Die gemessenen Diclofenac-Konzentrationen liegen im Bereich der Erwartungen aufgrund der Konzentrationen von Diclofenac im häuslichen Abwasser [2, 3]. Für Diclofenac waren die RQ an 19 von 20 Standorten während mindestens einem Ereignis > 1. Die Dauer von RQ > 1 für alle untersuchten Substanzen beträgt im Mittel 7,5 h mit einem Schwankungsbereich von 0,2 zu 9,7 h (80%-Interperzentil). Da für Diclofenac nur ein chronisches UQK vorliegt ist dies mit Sicherheit eine Überschätzung. Der Risikoquotient RQ ist grösser als 10 für Diclofenac an sechs Standorten, Diuron an drei Standorten und Diazinon an einem Standort. Offensichtlich hängt RQ von den definierten UQK ab. Diese könnte sich für einzelne Substanzen ändern, je nach Höhe der nummerischen Anforderungen, die bald in der revidierten Gewässerschutzverordnung bekannt gegeben werden.

RELEVANTE SUBSTANZEN UND EINTRAGSPFADE

Entlastungsereignisse mit RQ > 1 gibt es für Diuron (80%-Interperzentile von RQ: 0,09–4,3), Carbendazim (0,03–1,3), Diazinon (0,1–2,7) und Terburtryn (0,09–2,4) und für Diclofenac (1,6–21) *(Fig. 5)*. Diese Mikroverunreinigungen brauchen eine Verdünnung im Gewässer, um die akuten (für Diclofenac chronischen) UQK einzuhalten. Das individuelle Risiko an einem Standort hängt also vom UQK, dem Abfluss im Gewässer sowie der Hintergrundkonzentration ab.

Sieben Substanzen weisen keine RQ > 1 auf: Carbamazepin, Clarithormycin, Benzotriazol, 2,4-D, MCPA, Mecoprop und Metolachlor. Drei von diesen sieben Substanzen wurden sehr selten überhaupt detektiert und sind daher weniger geeignete als Indikatoren für Mikroverunreinigungen aus Siedlungen: Clarithromycin, MCPA und 2,4-D. Diese müssten bei einer vertieften Probennahme allenfalls nicht exakt quantifiziert werden.

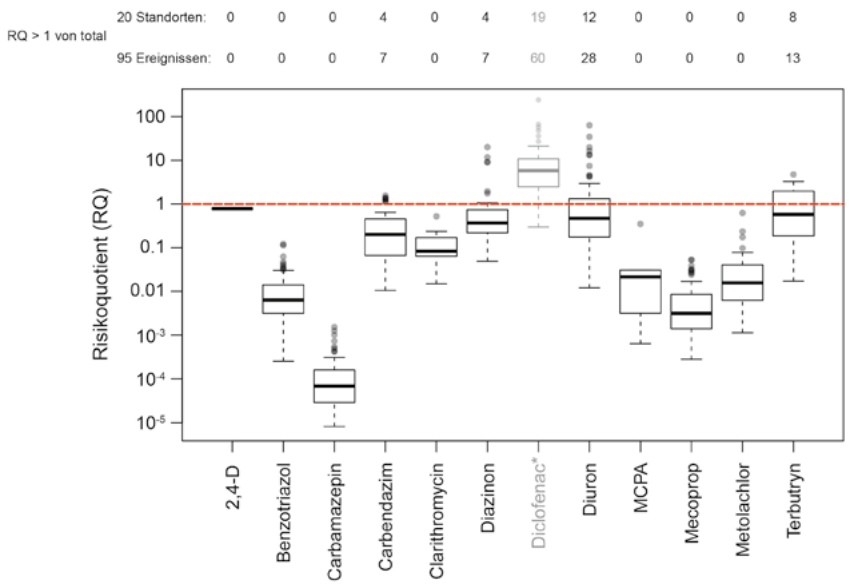

*Fig. 5 Risikoquotient (RQ) basierend auf zeitgemittelten Konzentrationen für alle Standorte im Vergleich zu akuten Umweltqualitätskriterien (UQK). RQ > 1, rot gestrichelte Linie. Dargestellt sind hier nur RQ für quantifizierbare Konzentrationen (50% der Ereignisse und Substanzen waren kleiner als die Bestimmungsgrenze). Für 1,3-Benzothiazol-2-sulfonate liegen keine UQK vor, die Substanz wurde jedoch in allen Standorten detektiert. *Für Diclofenac gibt es momentan nur ein chronisches UQK, das hier angewandt wurde, im Vergleich zu einem akuten UQK führt dies zu Überschätzungen des RQ.*

EMPFEHLUNGEN FÜR EINE ERSTBEURTEILUNG

Regengetriebene Mikroverunreinigungen im Niederschlagsabwasser und Mikroverunreinigungen im Schmutzabwasser können relevant sein und sollten berücksichtigt werden. Falls keine Messkampagne geplant ist, kann eine grobe Erstbeurteilung wie folgt durchgeführt werden:

- Regengetriebene Mikroverunreinigungen in Mischabwasserentlastungen erfordern rechnerisch eine minimale Verdünnung im Gewässer von $V = Q_{Gewässer}/Q_{Entlastung}$ = 1,3–4,3 (90%-Perzentile der Risikoquotienten von Carbendazim, Diuron, Diazinon, Terbutryn).
- Die Empfehlung eines Verdünnungsverhältnisses $V = Q_{347}/Q_{Einleitung}$ ~1 in der VSA-Richtlinie «Abwasserbewirtschaftung bei Regenwetter» *(Basismodul, Kapitel 5)* [18] für die Einleitung von Niederschlagsabwasser in Fliessgewässer kann als Mindestanforderung auch auf Mischabwasserentlastungen angewendet werden.
- Mikroverunreinigungen aus dem Schmutzabwasser (z. B. Diclofenac) können analog den Mindestanforderungen für Ammonium ermittelt und beurteilt werden *(Basismodul, Kapitel 8*, maximaler Entlastungsanteil 2% der jährlichen Gesamtfracht bezogen auf den mittleren jährlichen Abfluss [18]). Die Mikroverunreinigungsfracht kann direkt über die angeschlossene Bevölkerung abgeschätzt werden [4].
- Falls die Mindestanforderungen nicht eingehalten werden können, sollten Massnahmen zur Reduktion der Entlastungs- und Stoffmengen evaluiert werden (z. B. Systemoptimierung, Massnahmen an der Quelle, Versickerung).

Daten für Erstbeurteilung der Mikroverunreinigungen aus Mischabwasserentlastungen

Es werden $Q_{Gewässer}$ und $Q_{Entlastung}$, benötigt, idealerweise verfügbar in hoher zeitlicher Auflösung (oder mindestens Q_{347}). Um die Situation in der Schweiz umfangreicher analysieren zu können, sind wir sehr interessiert an Daten von möglichst vielen Entlastungsstandorten.

Falls Sie Daten und Interesse an einer Zusammenstellung haben, kontaktieren Sie bitte *christoph.ort@eawag.ch.*

Sowohl häusliches Abwasser als auch Oberflächenabfluss erscheinen als wichtige Quellen für Mikroverunreinigungen in Mischabwasserentlastungen. Vor allem bei Substanzen, die hauptsächlich dem Oberflächenabfluss zugeordnet werden *(Tab. 1),* wurde oft RQ > 1 gemessen. Diese regengetriebenen Substanzen können jedoch teilweise auch im Abwasser vorkommen aufgrund von unsachgemässer Entsorgung oder Einsatz in Haushaltprodukten. Obwohl einige Substanzen nicht über den UQK vorkommen, wurden sie in fast allen Standorten detektiert und können somit wichtige Hinweise auf Eintragspfade geben: Benzotriazol und Carbamazepin für Schmutzabwasser und Mecoprop für regengetriebene Mikroverunreinigungen sowie Metolachlor als Indikator für Einträge aus landwirtschaftlicher Anwendung.

UNTERSCHIEDE ZWISCHEN STANDORTEN

Die Messungen an den 20 Entlastungsstandorten zeigen, dass die Unterschiede zwischen den Standorten *(Kreuz in Fig. 6)* meistens höher ist als die Variabilität zwischen den einzelnen Ereignissen innerhalb eines Standorts *(Boxplot in Fig. 6).* Mit der vorliegenden Studie wurde – soweit bekannt – die grösste Anzahl an Standorten bisher abgedeckt. Auch frühere Studien mit einer kleineren Anzahl Standorte wiesen schon auf signifikante Unterschiede zwischen verschiedenen Mischabwasserentlastungen hin [7, 15, 16]. Die grossen Unterschiede der Messresultate zwischen den Standorten zeigen klar, dass es keine allgemeingültige Beurteilung von Mikroverunreinigungen in Entlastungen gibt.

Es wäre wünschenswert, wenn die substanziellen Unterschiede zwischen den Entlastungen mit einfach messbaren Faktoren erklärt werden könnten. Faktoren, welche Mikroverunreinigungen im Niederschlagsabwasser beeinflussen können, sind Landnutzung, das Applikationsverhalten (Produktwahl, Zeitpunkt und Menge der Applikation) sowie das generelle Vorkommen im Einzugsgebiet (z. B. aufgrund des Gebäudealters [7, 17]). Für Substanzen im Schmutzabwasser können ebenfalls eine Reihe von Faktoren eine Rolle spielen: Anteil Trennsystem, Tagesgang, Dimensionierung Kläranlage und Anteil Industrie. Es gibt beispielsweise nur bei Einzugsgebieten mit hohem Industrieanteil (Nr. 6 und 20) kaum eine Überschreitung bezüglich Diclofenac und keine bezüglich anderen untersuchten Substanzen. Jedoch hat die detailliertere Analyse des Zusammenhangs zwischen allgemein verfügbaren Landnutzungskategorien (Gebäude, Strassen, übrige befestigte Flächen und urbane Grünflächen, *Fig. 4*) und Konzentrationen von Mikroverunreinigungen keine eindeutigen Korrelationen ergeben.

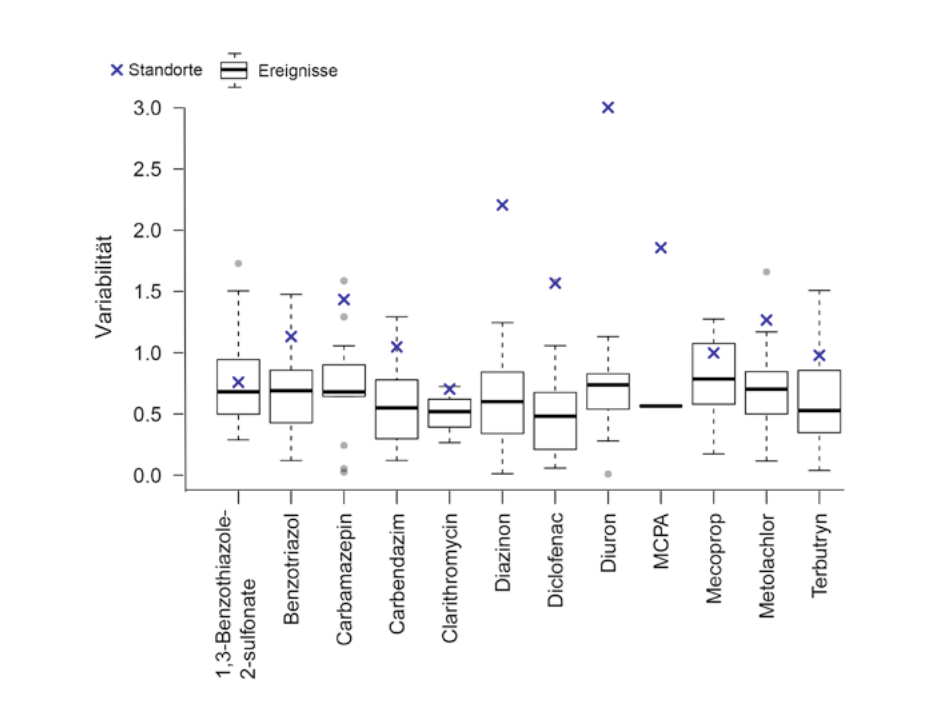

Fig. 6 Variabilität zwischen unterschiedlichen Standorten (Kreuz, Variationskoeffizient Standorte) im Vergleich zur Variabilität zwischen den Ereignissen eines Standortes (Box, Variationskoeffizient der Ereignisse eines Standortes). 2,4-D wurde nur an einem Standort gefunden.

FAZIT

- Mit Passivsammlern konnten 20 Mischabwasserentlastungen (insgesamt 95 Ereignisse) effizient beprobt werden. Die Beurteilung bezüglich Umweltqualitätskriterien ist mit Passivsammlern sehr ähnlich wie mit aktiver Probennahme.
- Passivsammler eignen sich vor allem, wenn eine grössere Anzahl von Entlastungen beprobt und das Auftreten von Substanzen sowie potenziell kritische Standorte identifiziert werden sollen. Es kann jedoch nur ein bestimmtes Spektrum gelöster Substanzen abgedeckt und keine Aussage über den Konzentrationsverlauf gemacht werden.
- Aufgrund des hohen und unterschiedlichen Vorkommens zwischen Standorten sind Diclofenac, Benzotriazol und Carbamazepin geeignete Indikatoren für Schmutzabwasser. Diazinon, Diuron, Carbendazim, Mecoprop, Metolachlor und Terbutryn sollten als relevante Substanzen für regengetriebene Mikroverunreinigungen berücksichtigt werden. Speziell Carbendazim, Diazinon, Diuron und Terbutryn können auch von ökotoxikologischer Relevanz sein mit RQ > 1.
- Die Unterschiede zwischen den Standorten sind meistens höher als die Variabilität der Ereignisse innerhalb eines Standortes. Da kein einfach messbarer Faktor – z. B. Landnutzung – eine Vorhersage erhöhter Konzentrationen erlaubt, sollten nach einer groben Erstbeurteilung *(s. Box)* alle potenziell relevanten Standorte genauer betrachtet werden.
- Es konnten auch unkritische Entlastungen identifiziert werden: Bei sieben Entlastungen gab es neben Diclofenac[2] keine Überschreitungen. Bei den anderen 13 Entlastungen kann man die Situation erst unter Berücksichtigung von Gewässerzustand, Verdünnung, Entlastungshäufigkeit, -menge und -dauer genauer einschätzen.
- Die Messungen zeigen deutlich auf, dass unbehandelte Emissionen aus Siedlungen Mikroverunreinigungen in

[2] *Chronisches Umweltqualitätskriterium, da es (noch) kein akutes gibt.*

Konzentrationen enthalten können, die speziell für kleine und mittlere Flüsse (in Abhängigkeit der Wassermenge) problematisch sein könnten.
- Für eine Identifikation von kritischen Standorten wäre eine Messung, die im Minimum die vorgeschlagenen potenziell kritischen Substanzen (Carbendazim, Diazinon, Diuron, Terbutryn) enthält, vorzusehen. Falls keine Messkampagne möglich ist, enthält die *Box* einen Vorschlag für eine Erstbeurteilung.

VERDANKUNG

Die Autoren danken folgenden Personen und Institutionen für deren wertvollen Beiträge und Unterstützung. Ohne sie hätte diese Studie nicht in diesem Umfang und dieser Qualität stattfinden können:
- Bundesamt für Umwelt: Finanzierung Projekt DIMES II
- *Kees Booij* (PaSOC): Expertise zu Passivsammlern
- Eawag-KollegInnen *Frank Blumensaat, Tobias Doppler, Christian Ebi, Philipp Longree, Richard Fankhauser, Jörg Rieckermann, Philipp Staufer* und *Irene Wittmer:* Feldarbeiten, Datenauswertung, Interpretation oder Gegenlesen
- Praxispartner AIB Baselland, ARA Fehraltorf, ARA Sihltal, ARA Jungholz Uster, ZASE Solothurn-Emme, GVRZ Zug, AVA Altenrhein, STEP Bagnes und ARA Rotzwinkel: Offenheit und tatkräftige Unterstützung bei den Feldversuchen
- *Irene Wittmer* (VSA), *Christoph Bitterli* (Kt. Solothurn), *Reto Flury* (Holinger AG) und *Markus Gresch* (Hunziker Betatech): Expertenaustausch im Zusammenhang mit der neuen Regenwasserrichtlinie *(s. Box S. 33)*
- *Max Maurer* (ETH/Eawag): Leitung Dissertation *Lena Mutzner*

BIBLIOGRAPHIE

[1] *Hollender, J. et al. (2008): Polar Organic Micropollutants In The Water Cycle, in Dangerous Pollutants (Xenobiotics) in Urban Water Cycle, P. Hlavinek, et al., Editors. Springer Netherlands. p. 103–116*

[2] *Wittmer, I. (2010): Influence of agricultural pesticide and urban biocide use on load dynamics in surface waters., in D-UWIS. ETH Zurich: Eawag*

[3] *Staufer, P.; Ort, C. (2011): Faktenblatt im Projekt Diffuse Mikroverunreinigungs-Emissionen aus Siedlungen (DIMES) – Quantifikation der abwasserbürtigen Stoffe. Bundesamt für Umwelt. 09.0033. PJ / J405-1714: p. Bern*

[4] *Mutzner, L. et al. (2016): Model-based screening for critical wet-weather discharges related to micropollutants from urban areas. Water Research. 104: p. 547–557*

[5] *Weyrauch, P. et al. (2010): Contribution of combined sewer overflows to trace contaminant loads in urban streams. Water Research. 44(15): p. 4451–62*

[6] *Launay, M.A. et al. (2016): Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. Water Research. 104: p. 82–92*

[7] *Wicke, D. et al. (2015): Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins – OgRe. KompetenzZentrum Wasser Berlin: Berlin*

[8] *Braun, C. et al. (2015): Mikroverunreinigungen in Fliessgewässern aus diffusen Einträgen. Situationsanalyse. Bundesamt für Umwelt: Bern, Switzerland. p. 78*

[9] *Mutzner, L. et al. (2019): Passive samplers in sewers and rivers with highly fluctuating micropollutant concentrations – Better than we thought. J Hazard Mater. 361: p. 312–320*

[10] *Mutzner, L. et al. (2019): Passive samplers to quantify micropollutants in sewer overflows: accumulation behaviour and field validation for short pollution events. Water Res. 160: p. 350–360*

[11] *Vermeirssen, E.L.M. et al. (2008): The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore™ SDB-RPS disks. Journal of Environmental Monitoring. 10(1): p. 119–128*

[12] *Vermeirssen, E.L. et al. (2013): Uptake and release kinetics of 22 polar organic chemicals in the Chemcatcher passive sampler. Anal Bioanal Chem. 405(15): p. 5225–36*

[13] *Ökotoxzentrum. (2018): Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen. [cited 2018 10.10.2018]; http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index?clear_lang=1 Accessed: 2018-10-10 (Archived by WebCite® at http://www.webcitation.org/733uxUHJH)*

[14] *Götz, C.; Otto, J.; Singer, H. (2015): Überprüfung des Reinigungseffektes – Auswahl geeigneter organischer Spurenstoffe. Aqua & Gas 2/15: p. 34–40*

[15] *Becouze-Lareure, C.A. et al. (2015): Source characterisation and loads of metals and pesticides in urban wet weather discharges. Urban Water Journal. 13(6): p. 1–18*

[16] *Rippy, M.A. et al. (2017): Pesticide occurrence and spatio-temporal variability in urban run-off across Australia. Water Res. 115: p. 245–255*

[17] *Wittmer, I.K. et al. (2011): Modelling biocide leaching from facades. Water Research. 45(11): p. 3453–60*

[18] *Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (2019): Richtlinie Abwasserbewirtschaftung bei Regenwetter. VSA, Glattbrugg*

> SUITE DU RÉSUMÉ

- Observe-t-on des différences d'un site à l'autre? Oui. Il existe des différences dépassant en importance la variabilité des événements au sein d'un site.

Nos mesures dans 20 évacuations montrent que des micropolluants peuvent être présents à des concentrations significatives et qu'il est donc nécessaire de procéder à une évaluation, et de prendre des mesures le cas échéant. Si aucune mesure n'est prévue, une première évaluation approximative d'autres sites peut être effectuée selon la directive du VSA «Gestion des eaux urbaines par temps de pluie» [1] en tenant compte de la dilution nécessaire.