



MIKROVERUNREINIGUNGEN IM ABWASSER

SUCHE NACH GEWERBLICHEN UND INDUSTRIELLEN EMISSIONSQUELLEN IM KANTON ST. GALLEN

Um die Emission von Mikroverunreinigungen aus gewerblichen und industriellen Quellen näher zu untersuchen, hat das Amt für Umwelt und Energie St. Gallen eine umfangreiche Messkampagne durchgeführt. Dabei sind 44 kommunale Kläranlagen untersucht worden. Die Analysen haben zahlreiche Hinweise auf übermässige Einträge problematischer Stoffe aus Gewerbe- und Industriebetrieben ergeben. Im Rahmen der regulären Vollzugstätigkeit konnten zusammen mit den verursachenden Betrieben teils schon Lösungen für die Verbesserung der Situation in die Wege geleitet werden.

Christian W. Götz, Envilab AG; Michael Eugster; Sergio Rezzonico; Elmar Zwicker, Amt für Umwelt und Energie (AFU) St. Gallen

RÉSUMÉ

MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX USÉES: RECHERCHE D'ÉMISSIONS PROVENANT DES EXPLOITATIONS ARTISANALES ET INDUSTRIELLES DANS LE CANTON DE ST GALL

En août 2012, le Service de l'environnement et de l'énergie du Canton de Saint-Gall a réalisé une campagne de mesures d'envergure auprès de 44 stations d'épuration des eaux usées communales (STEP). L'objectif de ces investigations était de déterminer des rejets de micropolluants provenant d'exploitations artisanales et industrielles. L'approche appliquée a consisté à réaliser des mesures dans le cours d'eau récepteur en aval des STEP (mesures d'immission). L'alternative aurait été d'analyser ces substances dans les eaux usées directement (mesures d'émissions). Cette dernière a été écartée, vu le nombre important et la nature en partie inconnue des formulations utilisées dans les différentes exploitations. En privilégiant les mesures d'immission on cible ainsi les charges de micropolluants excessives qui se démarquent fortement des charges communément attendues dans les eaux usées communales, lesquelles sont déterminées sur la base de la moyenne des charges mesurées en sortie de STEP. Par ailleurs, en connaissant les variations de débit du cours d'eau récepteur et en particulier le débit en condition d'étiage, il est possible d'évaluer les concentrations mesurées au vu de conditions extrêmes et de les comparer à des critères de qualité écotoxicologiques (concen-

EINLEITUNG

Persistente organische Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser können die aquatische Ökologie schon in Konzentrationen von wenigen Nanogramm pro Liter negativ beeinflussen [1]. Neben Stoffen aus dem häuslichen Abwasser und aus Regenwasser (Arzneimittel oder Biozide aus Materialschutz und Hausgärten) werden im kommunalen Abwasser auch Chemikalien aus industriellen und gewerblichen Betrieben sowie Spitälern gefunden. Diese gelangen über die Abwasserreinigungsanlagen (ARA), in denen sie nicht oder nur teilweise abgebaut werden, in die Gewässer. Im Vergleich zu Stoffen aus Haushalten, die näherungsweise kontinuierlich ins Abwasser und in die Gewässer gelangen, unterliegen die gewerblichen und industriellen Emissionen ungleich höheren Schwankungen. Häufig wird in intermittierenden Chargen produziert, was zur Folge hat, dass hohe Frachten an Schadstoffen in einzelnen Schüben eingetragen werden. Die Konzentrationsspitzen auf der ARA werden durch die Vermischung mit dem häuslichen Abwasser, Regenwasser und Fremdwasser sowie aufgrund der Aufenthaltszeit des Abwassers in der ARA zwar abgeschwächt, sind aber im Auslauf noch deutlich erkennbar: Im gereinigten Abwasser konnten Konzentrationen von problematischen Stoffen gewerb-

** Kontakt: christian.goetz@envilab.ch*

licher oder industrieller Herkunft gemessen werden, die um ein Vielfaches höher sind als die üblichen Konzentrationen derselben Rückstände aus häuslichem Abwasser oder Regenwasser [2, 3]. Auch der Einfluss von Spitalabwasser auf die Ablaufkonzentration von Medikamentenrückständen wurde untersucht.

IMMISSIONS- UND EMISSIONSSEITIGE ANSÄTZE

Grundsätzlich können potenziell problematische Indirekteinleiter über die Inventarisierung von im Betrieb verwendeten Chemikalien identifiziert werden (emissionsseitiger Ansatz). Eine andere Möglichkeit ist es, über die Messung von Stoffen im Abwasser direkt auf verursachende Betriebe zurückzuschliessen (immissionsseitiger Ansatz). Im Kanton St. Gallen sind über 20 000 gewerbliche und industrielle Betriebe verschiedener Branchen registriert, was die Identifizierung von potenziell problematischen Betrieben über die Emissionsseite schwierig und sehr aufwendig macht. Häufig sind in den einzelnen Betrieben, insbesondere in kleineren Gewerben, die eingesetzten Wirkstoffe nicht im Detail bekannt und wechseln oft. Aus diesem Grund hat sich das AFU St. Gallen für einen immissionsseitigen Ansatz entschieden und dazu

eine breit angelegte Messkampagne in den Kläranlagen des Kantons durchgeführt. Das in diesem Artikel vorgestellte Konzept ist als Komplementärstrategie zum emissionsseitigen Ansatz zu verstehen, der zurzeit durch das Bundesamt für Umwelt BAFU evaluiert wird.

Der immissionsseitige Ansatz und das verwendete Messkonzept sind in *Figur 1* schematisch dargestellt. Durch den Vergleich der Frachten eines Stoffes in vielen ARA lassen sich auffällig hohe Frachten in einzelnen ARA rasch feststellen. Diese gehen in der Regel von einer Punktquelle im Einzugsgebiet der entsprechenden ARA aus. Die im ARA-Auslauf gemessenen Konzentrationen können zudem über den Abwasseranteil bei Niedrigwasser auf den betroffenen Vorfluter extrapoliert werden. Ein Vergleich der so ermittelten Konzentration im Gewässer mit ökotoxikologischen Beurteilungswerten ermöglicht es, die Relevanz des entsprechenden Stoffes im Vorfluter der betroffenen ARA abzuschätzen. Hiermit kann die Dringlichkeit von weiteren Abklärungen und allfälligen Massnahmen festgelegt werden. Mithilfe der Messkampagne sollen potenziell problematische Indirekteinleiter ermittelt und in Zusammenarbeit mit den Verursachern Lösungen zur Reduktion der Emissionen gesucht werden.

PROBENAHMEKONZEPT UND MESSKAMPAGNE

Um Mikroverunreinigungen aus gewerblichen und industriellen Quellen sowie aus Spitälern zu messen, muss zunächst eine an die konkrete Fragestellung angepasste Probenahmestrategie sowie die Palette der zu analysierenden Stoffe festgelegt werden. Aufgrund der unregelmässigen Emission von Stoffen kann nicht davon ausgegangen werden, dass bei einer zufällig ausgewählten Stichprobe eine repräsentative beziehungsweise eine speziell hohe Konzentration eines bestimmten Stoffes gefunden wird – die Wahrscheinlichkeit, eine temporär eingeleitete Verunreinigung komplett zu verpassen, wäre relativ hoch. Durch die Entnahme von Sammelpuben über eine längere Zeitspanne erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, zeitlich begrenzte Emissionen von relevanten Stoffmengen zu erfassen. Andererseits werden die Spitzenkonzentrationen in Sammelpuben deutlich geglättet und manche gewerbliche und industrielle Emissionen möglicherweise nicht erkannt. Dies ist der Fall, wenn sich die industriellen Einleitungen in der Sammelprobe nicht mehr signifikant von der Hintergrundkonzentration aus dem häuslichen Abwasser abheben. Da die Produktionszyklen in industriellen und gewerblichen Prozessen nicht selten länger als einen Tag dauern, wurden in der vorliegenden Messkampagne Wochenmischproben untersucht. Dabei werden besonders bei Betrieben mit wechselnden Chargen, wie beispielsweise bei Auftragsproduzenten von Pharmaka oder Pflanzenschutzmitteln, gewisse Emissionen verpasst. Zeitlich begrenzte Einleitungen können hingegen häufig noch deutlich vom Hintergrund des häuslichen Abwassers unterschieden werden. An der Messkampagne vom Sommer 2012 nahmen insgesamt 44 ARA teil. Davon liegen 38 ARA im Kanton St. Gallen, eine in Appenzell I.Rh., drei in Appenzell A.Rh., eine in Glarus und eine im Fürstentum Lichtenstein. Neben der Messung von Mikroverunreinigungen im Abwasser wurden die Abwassermengen aller ARA in der Probenahmewoche gemessen, die Trockenwetterabflüsse (Q_{TW}) gemäss VSA-Vorgaben ermittelt und der Abwasseranteil der Vorfluter bei Niedrigwasser (Q_{347}) abgeschätzt (*Tab. 1*).

Der Vergleich der Abflüsse während der Probenahmewoche mit den Q_{TW} zeigte, dass bei den meisten ARA im Zeitraum der Messkampagne kein oder nur wenig

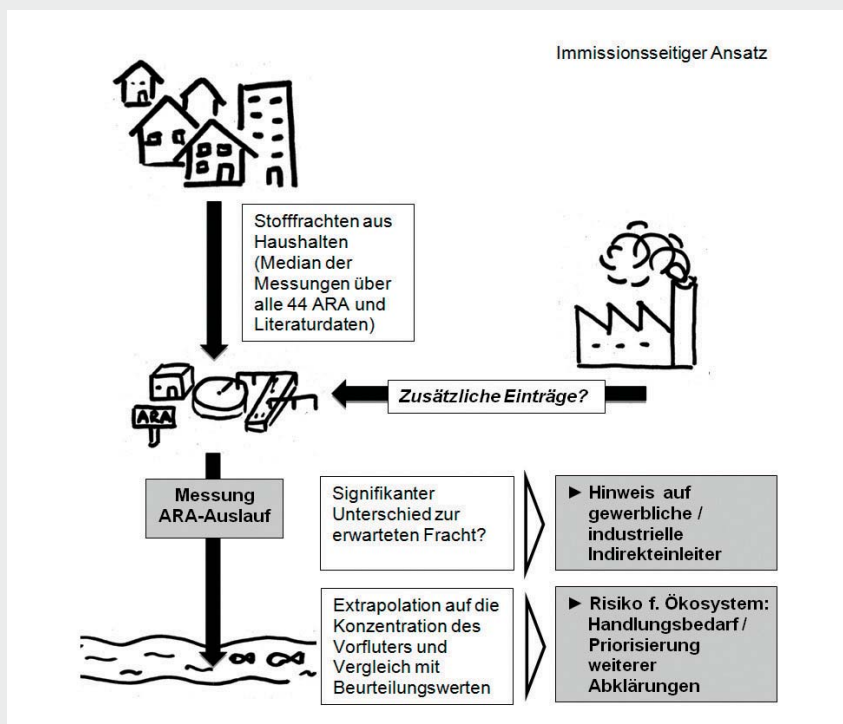


Fig. 1 Immissionsseitiger Ansatz zur Identifizierung problematischer Indirekteinleiter und Priorisierung des weiteren Vorgehens

Approche côté immissions pour l'identification des rejeteurs indirects problématiques et la définition des priorités dans la procédure à mettre en œuvre

ARA	Kanton	Angeschlossene Einwohner	Q _{TW} ¹ m ³ /d	Q _{ARA} in der Probenahmewoche m ³ /d	Q ₃₄₇ im Gewässer (l/s)	Anteil Abwasser dieser ARA im unterliegenden Gewässer in % ²
Altenrhein	SG	53 833	16 162	29 104	5336	5,6
Altstätten	SG	12 723	3396	3520	283	21,8
Bad Ragaz	SG	10 500	3112	3805	63 400	0,1 ³
Bazenheid	SG	9500	4085	4502	3110	2,6
Benken	SG	2307	763	743	k.A. ⁴	k.A.
Buchs	SG	22 651	7823	8277	64 500	0,1 ³
Bütschwil	SG	7250	1858	1719	1960	2,3
Ebnat-Kappel	SG	5789	1932	2090	1352	2,2
Eschenbach	SG	6780	2966	3291	See ⁵	See
Flums	SG	10 089	3936	3221	1350	4,9
Gams	SG	3186	835	638	149	8,9
Ganterschwil	SG	1030	313	293	1940	0,2
Hemberg	SG	974	182	199	171	2,0
Jonschwil	SG	3600	1150	1234	3298	0,6
Mittensee-Quarten	SG	4054	896	1066	See	See
Morgental	SG	28 471	10 897	13 275	See	See
Neckertal-Rennen	SG	4808	566	630	436	2,8
Nesslau	SG	2996	1194	1224	454	4,6
Niederbüren	SG	14 130	5547	6571	4485	2,1
Oberglatt Flawil	SG	30 070	12 288	11 446	689	27,5
Oberriet	SG	8017	1979	2241	4091 (RBK)	0,9
Obersee-Schmerikon	SG	16 642	5322	6083	14 795	0,5 ³
Rapperswil-Jona	SG	25 560	10 274	11 002	See	See
Rosenbergsau	SG	37 000	16 736	17 333	4592	6,6
Rüthi	SG	2500	849	689	4013	0,3
Sägeboden-Wildhaus	SG	498	231	167	42	8,9
Sargans	SG	12 400	6132	5963	750	12,9
Sennwald	SG	4637	1047	1078	3549	0,6
St.Gallen-Au	SG	37 057	18 505	18 749	2312	13,4
St.Gallen-Hofen	SG	52 006	20 278	22 870	413	86,7
Stein-Churfirsten	SG	2621	1539	1313	509	5,7
Uzwil	SG	18 000	7494	8267	3671	3,8
Wald-Schönengrund	SG	1111	313	379	52	11,3
Walenstadt	SG	4330	1490	1295	See	See
Wartau	SG	5045	1644	1445	620	4,5
Wattwil	SG	7979	3887	3786	1683	3,7
Wil	SG	25 000	9438	9576	237 (Alpbach)	53,6
Zuzwil	SG	5500	2339	2035	3190	1,5
Appenzell	AI	11 498	6600	3078	550	6,5 ³
Bühler-Gais	AR	4427	1249	1370	109	15 ³
Herisau	AR	16 155	7710	6643	128	60 ³
Waldstatt	AR	1721	299	332	488	0,8 ³
Bilten	GL	41 639	14 137	15 833	14 223	1,3 ³
Bendern	FL	36 000	24 300	23 000	64 500	0,4 ³

¹ Der Q_{TW} wurde nach den VSA-Vorgaben berechnet. Diese Angabe ist für 2011.

² Mittelwert über die Jahre 2009–2011, Vorbelastung durch obenliegende ARA nicht berücksichtigt.

³ Keine Mittelwerte über die Jahre 2009–2011 vorhanden. Berechnung über den Q₃₄₇ und Q_{TW} 2011.

⁴ k.A.; keine Daten vorhanden und keine Abschätzungen möglich.

⁵ Für Direkteinleitungen in Seen wird kein Abfluss und Abwasseranteil angegeben.

Tab. 1 Untersuchte Kläranlagen mit Angabe von Trockenwetteranfall (Q_{TW}) und Abwasseranteil im Vorfluter bei Trockenwetter (Q₃₄₇)
Installations d'épuration étudiées avec indication du débit d'étiage (Q_{TW}) et part d'eaux usées dans le collecteur par temps sec (Q₃₄₇)

Wirkstoff	Stoffgruppe/ Anwendung	Bestimmungsgrenze (µg/l)	Beurteilungswert (für Gewässer) (µg/l)	Quelle Beurteilungswert
Biozide (und Pestizide)				
Carbendazim	Fungizid	0,01	0,34	Oekotoxzentrum
Chlorpyrifos	Insektizid	0,26	0,033	Ineris (2004)
Cypermethrin	Insektizid	0,45	0,0001	WFD52(vii) (2007)
Diazinon	Insektizid	0,003	0,015	Oekotoxzentrum
Diuron	Herbizid	0,01	0,02	Oekotoxzentrum
Cybutryn (Irgarol 1051)	Algizid / Herbizid	0,002	0,0023	Oekotoxzentrum
Permethrin	Insektizid	0,14	0,0018	Biomik (2007)
Propiconazol	Fungizid	0,02	3,7	Biomik (2007)
Tebuconazol	Fungizid	0,01	1,0	Ineris (2008)
Terbutryn	Herbizid	0,002	0,17	Biomik (2007)
Triclosan	Mikrobizid	0,35	0,02	Oekotoxzentrum
Korrosionsschutz				
Benzotriazol	Korrosionsschutz	0,06	30	Oekotoxzentrum
4-Methyl-1H-benzotriazol	Korrosionsschutz	0,05	75	Oekotoxzentrum
5-Methyl-1H-benzotriazol	Korrosionsschutz	0,05	75	Oekotoxzentrum
Industriechemikalien (ohne Biozide)				
Dimethylamin	Additiv	0,25	40	Ineris (2006)
Diethylamin	Additiv	0,25	-	-
Morpholin	heterocyclisches Amin	0,25	-	-
Tris-(2-chlorethyl)-phosphat / TCEP	Flammschutzmittel	0,13	65	Ineris (2006)
Tris-(2-chlorpropyl)-phosphat / TCPP	Flammschutzmittel	0,13	-	-
Tris-(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat / TDCP	Flammschutzmittel	0,25	1,1	Ineris (2003)
Triphenylphosphat / TPP	Flammschutzmittel	0,13	0,74	Ineris (2006)
Tributylphosphat	Lsm. / Entschäumer	0,13	37	Ineris (2004)
Triethylphosphat	Additiv	0,13	632	OECD SIDS
Bisphenol A (BPA)	Additiv	0,025	1,5	Oekotoxzentrum
Bisphenol F	Additiv	0,025	-	-
4-tert.-Oktylphenol	Additiv	0,025	0,061	Ineris (2004)
4-iso-Nonylphenol	Additiv	0,13	0,013	Oekotoxzentrum
Arzneimittel				
Atenolol	Betablocker	0,05	150	Oekotoxzentrum
Azithromycin	Antibiotikum	0,05	0,09	Oekotoxzentrum
Bezafibrat	Lipidsenker	0,05	0,46	Oekotoxzentrum
Carbamazepin	Antiepileptikum	0,05	0,5	Oekotoxzentrum
Clarithromycin	Antibiotikum	0,05	0,06	Oekotoxzentrum
Diclofenac	Analgetikum	0,05	0,05	Oekotoxzentrum
Ibuprofen	Analgetikum	0,05	0,3	Oekotoxzentrum
Mefenaminsäure	Analgetikum	0,05	4	Oekotoxzentrum
Metoprolol	Betablocker	0,05	64	Oekotoxzentrum
Naproxen	Analgetikum	0,05	1,7	Oekotoxzentrum
Sotalol	Betablocker	0,05	-	-
Sulfamethoxazol	Antibiotikum	0,05	0,6	Oekotoxzentrum
Trimethoprim	Antibiotikum	0,05	60	Oekotoxzentrum

Tab. 2 Quantitativ untersuchte Einzelstoffe inkl. Angabe von Beurteilungswerten für die Gewässer [6-9]

Substances individuelles analysées sur le plan quantitatif, y compris indication des valeurs d'évaluation pour les eaux [6-9]

Niederschlagswasser auf die Anlagen gelangte. Bei gewissen ARA war der Abfluss während der Probenahmeperiode sogar kleiner als der Q_{TW} . Dies vereinfacht die Interpretation von erhöhten Konzentrationen auch für Biozide und Pflanzenschutzmittel: In der Probenahmeperiode war keine zusätzliche Mobilisierung von Bioziden aus Fassaden und Pflanzenschutzmitteln aus Hausgärten infolge von Niederschlägen zu erwarten, d.h. aussergewöhnlich hohe Konzentrationen dieser Stoffe liessen sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Indirekteinleiter, z.B. Herstellerbetriebe, zurückführen.

UNTERSUCHTE STOFFE

Im Vorfeld der Kampagne wurde eine Stoffliste mit organischen Spurenstoffen erstellt, die in relevanten Mengen aus industriellen und gewerblichen Quellen sowie aus Spitälern ins Abwasser eingetragen werden können [4]. Insgesamt sind 40 Stoffe aus verschiedenen Stoffklassen für die Messung in Wochensammelproben der ARA-Ausläufe definiert worden (Tab. 2). Zusätzlich zur Einzelstoffanalytik wurden verschiedene Summenparameter gemessen: Bromid, Chlorid, Fluorid, AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) und Östradiol-Äquivalente (engl. *Estradiol-Equivalents*, *EEQ*) mithilfe von Bioanalytik (YES-Test). In allen Proben wurde ausserdem ein GC-MS-Screening durchgeführt, um Hinweise auf weitere Stoffe zu bekommen. Als Ergänzung zu den Analysen der ARA-Ausläufe wurden auch die ARA-Zuläufe gemessen. Dort hat das AFU St. Gallen pro ARA je sieben Tagesmischproben auf flüchtige organische Substanzen untersucht.

RESULTATE

Nachfolgend wird eine Auswahl der Ergebnisse der Messkampagne 2012 präsentiert. Die umfassenden Resultate sind in einem Bericht des AFU St. Gallen öffentlich verfügbar [3].

GEWÄSSERRELEVANZ DER UNTERSUCHTEN STOFFE

Um die Bedeutung der untersuchten Mikroverunreinigungen für die Gewässer abschätzen zu können, wurden die in den ARA-Ausläufen gemessenen Konzentrationen mithilfe des Abwasseranteils bei Q_{347} auf die Konzentrationen im Vorfluter extrapoliert. Die Vorfluterkonzentrationen können mit Beurteilungswerten für

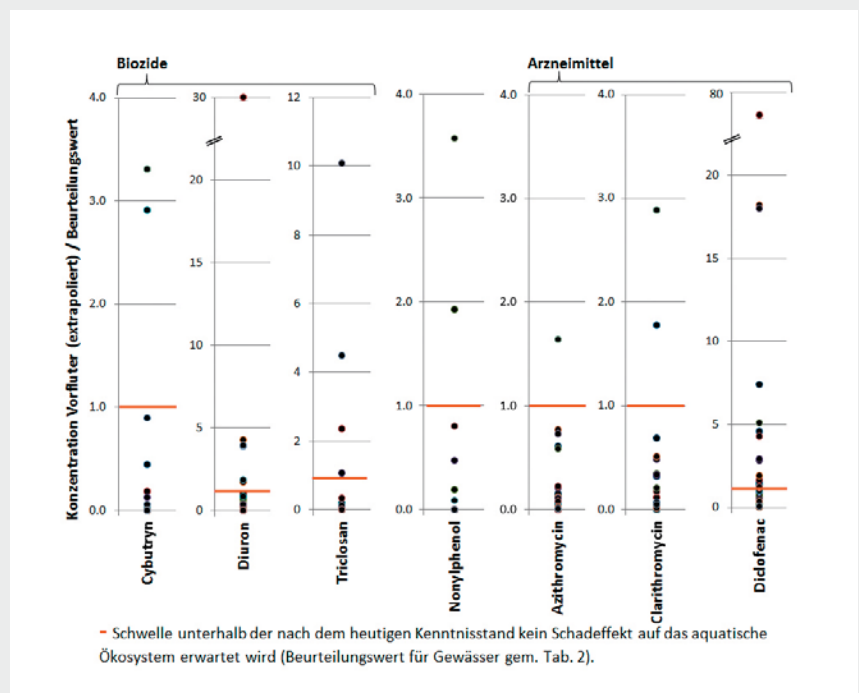


Fig. 2 Vergleich der Konzentrationen im Vorfluter (extrapoliert aus Messungen in den ARA-Abläufen mithilfe des Abwasseranteils bei Q_{347}) mit aktuellen Beurteilungswerten. Wenn der Quotient der Konzentration zum Beurteilungswert >1 ist, kann eine Schädigung der aquatischen Umwelt nicht ausgeschlossen werden

Comparaison entre les concentrations dans le collecteur (extrapolées à partir de mesures dans les évacuations des stations d'épuration, à l'aide de la part d'eaux usées pour Q_{347}) et les valeurs d'évaluation actuelles. Lorsque le quotient de la concentration par rapport à la valeur d'évaluation est >1 , on ne peut exclure un endommagement de l'environnement aquatique

Gewässer (siehe Tab. 2) verglichen werden, um das Risiko für die aquatische Ökologie abzuschätzen. Die Abwasseranteile in den Vorflutern der untersuchten ARA sind in Tabelle 1 aufgeführt. Für die Berechnung der Abwasseranteile ist die Vorbelastung der Fliessgewässer nicht mitberücksichtigt worden. Auch wenn die Vorfluter bereits einen Anteil kommunales Abwasser von oberhalb liegenden ARA führen, bringen sie für spezifische Industriechemikalien im Allgemeinen keine relevante Vorbelastung mit. Weiter wurde geprüft, ob Medikamentenrückstände aus Spitälern im Einzugsgebiet der Kläranlagen in deren Auslauf signifikant erhöht nachweisbar sind.

Von den 40 untersuchten Einzelstoffen wiesen sieben Stoffe in mehreren Vorflutern Überschreitungen der Beurteilungswerte auf: Die Biozide Cybutryn (Irgarol), Diuron und Triclosan, die Industriechemikalie 4-iso-Nonylphenol sowie die Arzneimittel Azithromycin, Clarithromycin und Diclofenac.

Die Quotienten der Konzentrationen im Vorfluter und der entsprechenden Beurteilungswerte (Risikoquotienten) sind in Figur 2 abgebildet. Wenn der Risikoquo-

tient >1 ist, kann eine Schädigung der aquatischen Umwelt nicht mehr ausgeschlossen werden. Die häufigsten Überschreitungen wurden beim Arzneimittel Diclofenac und beim Biozid Diuron beobachtet. Diclofenac ist ein Schmerzmittel mit grosser Verbreitung. Es kommt im häuslichen Abwasser in Konzentrationen vor, die insbesondere bei schwachen Vorflutern zu Überschreitungen des Beurteilungswertes im Gewässer führen können. Eine flächendeckende Analyse zum Eintrag dieses Arzneimittels und anderer relevanter Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser hat das BAFU im Projekt *Micropoll* durchgeführt [1]. Bei der Beurteilung einer ARA im Einzelfall mithilfe von konkreten Messungen zeigte sich, dass auch für Stoffe, die bekannterweise in relevanten Mengen kontinuierlich aus häuslichem Abwasser eingetragen werden, teilweise aussergewöhnlich hohe Konzentrationen auszumachen sind: Beispielsweise liegen für Diuron und Diclofenac die gemessenen Konzentrationen im Auslauf gewisser ARA mehr als 20-mal über dem Median aller Messungen. Diese deutlich erhöhten Konzentrationen sind nicht mit kurzfristigen Eintrags-

schwankungen aus den Haushalten erklärbar. Es liegt nahe, dass zusätzliche Punktquellen, also industrielle Indirekteinleiter, dafür verantwortlich sind.

HINWEISE AUF WEITERE STOFFE IM ABLAUF

Zusätzlich zur quantitativen Analyse von 40 Einzelstoffen wurde mit einem GC-MS-Screening nach unbekanntem Substanzen gesucht. Bei dieser Methode werden ausgehend von den Retentionszeiten und Massenspektren der unbekanntem Analyten mittels eines Vergleichs mit einer Bibliothek verschiedene Substanzen vorgeschlagen.

Insgesamt wurden 110 verschiedene Substanzen erkannt, die potenziell in höheren Konzentrationen im Abwasser vorkommen könnten. Unter den identifizierten Substanzen befanden sich verschiedene Flammenschutzmittel, Lösungsmittlrückstände, Arzneimittel, Biozide, Tenside, Weichmacher und Duftstoffe. Um diese Screening-Befunde zu verifizieren, müssten weitere Analysen durchgeführt werden. Die vermuteten Stoffe müssten dabei mithilfe von Standards bestätigt und quantitativ bestimmt werden. Die vorliegenden Ergebnisse liefern aber bereits wertvolle Hinweise auf möglicherweise problematische Stoffe und können als gute Grundlage für die Stoffauswahl für weitere Messkampagnen verwendet werden.

IDENTIFIZIEREN VON INDIREKTEINLEITERN – FALLBEISPIELE

Um erhöhte Einträge aus zusätzlichen Quellen neben dem häuslichen Abwasser zu identifizieren, ist ein Vergleich der Stofffrachten in den einzelnen ARA-Ausläufen mit den durchschnittlichen Frachten zweckmässig. Die Stofffrachten können aus den gemessenen Analytkonzentrationen und den korrespondierenden Abflüssen in der Probenahmewoche berechnet werden. Um die Frachten mit Literaturwerten und zwischen den verschiedenen ARA vergleichen zu können, müssen diese auf die angeschlossenen Einwohner gemäss nachfolgender Gleichung normalisiert werden:

$$\left[\frac{\text{mg}}{\text{Einwohner} \cdot \text{Tag}} \right] = \frac{\text{Konz. gemessen} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \cdot \text{Abfluss}_{\text{Probenahmewoche}} \left[\frac{\text{l}}{\text{Tag}} \right]}{\text{Einwohner}_{\text{angeschlossen an ARA}} [\text{Einwohner}]}$$

Für einige der untersuchten Stoffe sind die Konzentrationen im kommunalen Abwasser, die sich aus dem Stoffeintrag von Haushalten ergeben, aus anderen Messkampagnen in der Schweiz bekannt. In *Figur 3* werden drei Beispiele gezeigt, für die in einzelnen ARA auffällig hohe Frachten gefunden wurden: Carbendazim, Diuron und Diclofenac.

Erhöhte Frachten der Biozide Diuron und Carbendazim kamen in den ARA Buchs, Bilten und Oberglatt-Flawil vor. In allen Fällen zeigte der Vergleich der gemessenen Abflüsse in der Probenahmewoche, dass kein Eintrag über Regenwasser stattgefunden hatte und somit die wahrscheinlichste Quelle industrielle Einleiter waren. Im Falle dieser Biozide liegt es nahe, dass Herstellerbetriebe dafür verantwortlich sein könnten. Die Wirkstoffkombination Carbendazim und Diuron findet im Fassadenschutz, als Zusatz in Putzen und Anstrichmitteln Anwendung. Als mögliche Verursacher kommen somit Produzenten von Biozidprodukten und deren Zulieferer sowie die Verarbeiter von Putzen und Farben infrage. Das gleichzeitige Auftreten beider Wirkstoffe in erhöhter Konzentration erhärtet den Verdacht (*Fig. 3*). Die Ursachen von zwei der drei auffälligsten Befunde

sind dem AFU St. Gallen bekannt, und es sind bereits Massnahmen eingeleitet worden. Ein an der ARA Oberglatt-Flawil angeschlossener Industriebetrieb nahm in den Jahren 2010 und 2011 eine Anlage zur Behandlung des Industrieabwassers mit Aktivkohle in Betrieb. Die Verminderung an Diuron im ARA-Ablauf dargestellt als mittlere Tagesfracht ist aus *Figur 4* klar ersichtlich.

Leider wird aber die angestrebte Ablaufkonzentration der ARA trotz der umgesetzten Abwasserbehandlung noch nicht erreicht. Zurzeit laufen weitere Abklärungen im Bereich der betreffenden Entwässerung durch gezielte Beprobung im Kanalnetz. Erste Resultate deuten auf eine bis heute unbekannte, weitere Quelle hin. Bei einem Industriebetrieb im Einzugsgebiet der ARA Buchs verlangte das AFU St. Gallen ebenfalls eine Reduktion des Biozidgehalts im Abwasser. Zusammen mit dem AFU wurde die betriebseigene Analytik beurteilt, damit der Betrieb die Wirkung von Prozessoptimierungen durch eigene Analysen kontrollieren kann. Aktuell sind Verbesserungen in Arbeit, und Kontrollmessungen stehen in naher Zukunft bevor.

Die hohen Diclofenacmengen im Ablauf der ARA Obersee-Schmerikon stammen vermutlich von einem Pharmaproduzenten. In einem ersten Schritt sollen nun gemeinsam mit dem Betrieb die abwasserrelevanten Prozesse überprüft und Massnahmen definiert werden.

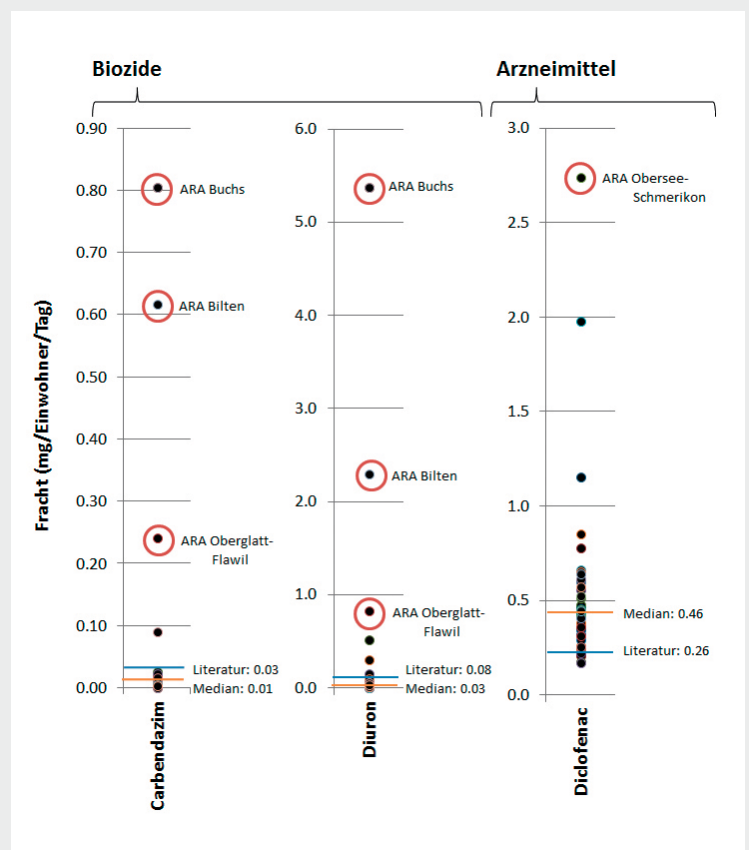


Fig. 3 Normalisierte Frachten (mg/Einwohner/Tag) der Mikroverunreinigungen Carbendazim, Diuron und Diclofenac. Median: Median aller normalisierten Frachten der 44 in der Messkampagne 2012 untersuchten ARA; Literatur: Frachten berechnet aus Angaben in [5]

Charges normalisées (mg/hab./j) des micro-impuretés que sont le carbendazim, le diuron et le diclofénaç. Médiane: médiane de toutes les charges normalisées des 44 stations d'épuration étudiées dans la campagne de mesures de 2012; bibliographie: Charges calculées à partir des indications dans [5]

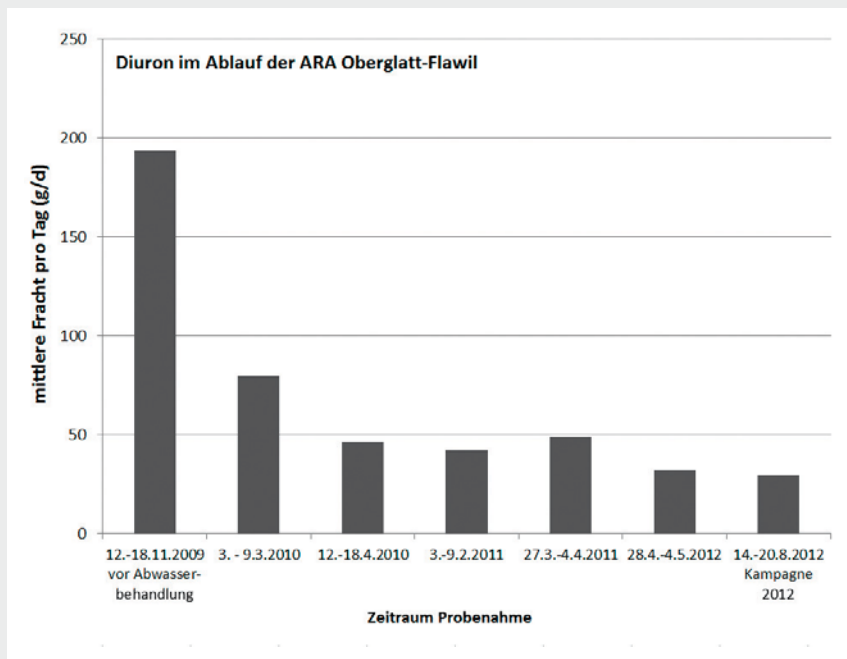


Fig. 4 Entwicklung der mittleren Tagesfracht an Diuron im Ablauf der ARA Oberglatt-Flawil in der Periode vor der Abwasserbehandlung bei einem angeschlossenen Industriebetrieb bis zur Kampagne 2012

Evolution de la charge journalière moyenne de Diuron dans l'évacuation de la station d'épuration d'Oberglatt-Flawil, dans la période précédant le traitement des eaux usées, dans le cas d'une exploitation industrielle rattachée jusqu'à la campagne de 2012

MESSUNGEN IM ZULAUF

Ergänzend zu den Messungen im ARA-Auslauf analysierte das AFU im Zulauf in je sieben Tagesmischproben pro ARA flüchtige organische Verbindungen. Insgesamt wurden dabei rund 300 Proben mittels Headspace-GC-MS gescreent. Diese Analysen ergaben Hinweise auf Lösungsmittel im Zulauf, lassen aber meistens keine Rückschlüsse auf verursachende Branchen oder sogar Betriebe zu. Aufgrund des grossen organisatorischen und analytischen Aufwands wird in der nächsten Messkampagne keine weitere Zulaufuntersuchung durchgeführt.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Der immissionsseitige Ansatz, den das AFU für die Identifizierung von problematischen gewerblichen und industriellen Indirekteinleitern gewählt hat, bestätigte sich als ein geeignetes Instrument für einen lösungsorientierten Gewässerschutz. Ein Vergleich mit Beurteilungskriterien in den Vorflutern ist dabei für die Priorisierung des Handlungsbedarfs zentral, da die Anzahl auffälliger Befunde beachtlich war.

Neben den identifizierten problematischen Stoffen konnte aber auch für einige häufig diskutierte Stoffgruppen

festgestellt werden, dass diese nicht in kritischen Konzentrationen vorkommen. Beispielsweise lagen die höchsten Konzentrationen des Organophosphor-Flammschutzmittels TDCP im Gewässer

mehr als viermal unter dem Beurteilungswert von 1,1 µg/l, im Mittel sogar mehr als vierzigmal tiefer. Die Konzentrationen der anderen Organophosphor-Flammschutzmittel TCEP und TCPD waren noch geringer. Erfreulicherweise wurden auch für die hormonell wirksamen Substanzen Bisphenol A und F, die in diversen industriellen Prozessen, wie bei der Herstellung von Epoxidharzen, Polyestern und Polycarbonaten, eingesetzt werden, keine Überschreitungen der Beurteilungswerte festgestellt. Ferner zeigten die Ablaufwerte von Kläranlagen mit Spitzältern im Einzugsgebiet keine signifikant erhöhten Mengen von Medikamentenrückständen.

Insgesamt zeigte sich, dass im Falle von Stoffen, die zu grossen Teilen aus dem häuslichen Abwasser stammen, wie beispielsweise Arzneimittel, Haushaltschemikalien oder Biozide, im Einzelfall auch gewerbliche und industrielle Emissionen eine wichtige Rolle spielen können. Insbesondere bei Kläranlagen mit einem schwachen Vorfluter wird durch eine zusätzliche Einleitung von Stoffen, die bereits im kommunalen Abwasser problematisch sind, das Risiko für die aquatische Ökologie verschärft. Dies ist im beschriebenen Beispiel von Diuron in der ARA Oberglatt-Flawil der Fall: Der Beurteilungswert von 0,02 µg/l wurde dabei im Vorfluter um das

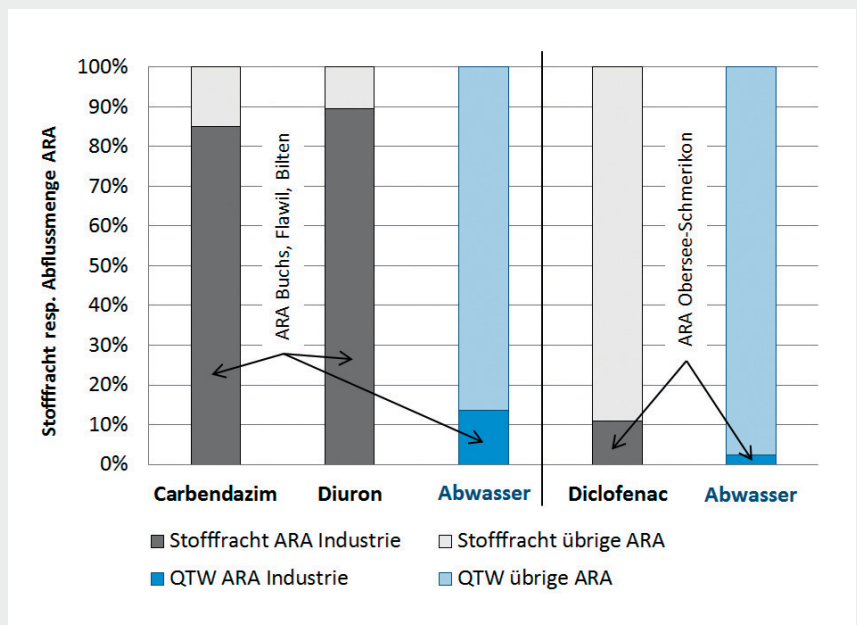


Fig. 5 Stofffrachten von organischen Spurenstoffen und Abflussmengen der ARA bei Trockenwetter. Vergleich der Bilanzen von ARA mit relevanten Indirekteinleitern und der Summe aller untersuchten Anlagen

Charges de micropolluants organiques et quantités d'évacuation de la station d'épuration par temps sec. Comparaison entre les bilans de la station d'épuration avec les rejeteurs indirects pertinents et la somme de toutes les installations étudiées

DANK

Die Autoren bedanken sich bei *Tanja Bertolini* (AFU St. Gallen) für die Mitarbeit bei der Analytik, bei *Thomas Rüdiger* (AFU St. Gallen), bei allen beteiligten ARA sowie beim BAFU für die finanzielle Unterstützung der Messkampagne.

Dreissigfache überschritten. Im Fall von Diuron tragen bei Trockenwetter die drei Kläranlagen, an die wahrscheinlich Herstellerfirmen angeschlossen sind, rund 90% zur gesamten Fracht der 44 untersuchten Kläranlagen bei, im Fall von Carbendazim 85%. Bei Diclofenac stammen rund 10% der gesamten Fracht von derjenigen Kläranlage, bei der eine Herstellerfirma vermutet wird (Fig. 5). Für Carbendazim und Diuron gilt es bei dieser Frachtbetrachtung zu beachten, dass die Stoffbilanz bei Trockenwetter gemacht wurde. Relevante Frachten dieser Stoffe sind insbesondere bei Regen aus dem Fassaden- und Flachdachabfluss sowie aus der Entwässerung von anderen Siedlungsflächen z. B. Hausgärten zu erwarten. Die aus den drei Kläranlagen eingetragenen Mengen sind aber nicht zu vernachlässigen: Jährlich sind dies rund 100 kg Diuron und 20 kg Carbendazim. Diese Frachtbetrachtungen zeigen, dass Indirekteinleiter nicht nur

für die lokalen Ökosysteme problematisch sein können, sondern dass diese auch an die gesamte in die Gewässer eingeleitete Fracht einen erheblichen Beitrag leisten und bei der Vollzugsarbeit entsprechend zu berücksichtigen sind.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Abegglen, C.; Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser - Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt, Umwelt-Wissen Nr. 1214, Bern
- [2] Rezzonico, S.; Bertolini, T.; Faden, M. (2010): Mikroverunreinigungen im gereinigten Abwasser von kommunalen ARA. Amt für Umwelt und Energie (AFU), St. Gallen
- [3] Amt für Umwelt und Energie des Kantons St. Gallen (2013): Spurenstoffe im Abwasser - Suche nach relevanten Emissionsquellen, Ergebnisse der Messkampagne 2012
- [4] Götz, C. (2012): Spurenstoffe im Industrieabwasser - Erstellen einer Stoffliste für organische Mikroverunreinigungen aus Industrie und Gewerbe. Envilab AG, Zofingen
- [5] Götz, C. et al. (2010): Mikroverunreinigungen - Beurteilung weitergehender Abwasserreinigungsverfahren anhand Indikatortsubstanzen. Gas, Wasser, Abwasser gwa 4/2010
- [6] Oekotoxzentrum (2014): Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen. www.oekotoxzentrum.ch
- [7] Ineris: Normes de qualité environnementale. www.ineris.fr/substances/fr/page/9

- [8] Bürgi, D.; Knechtenhofer, L.; Meier, I. (2007): Biocide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässern, Projekt BIOMIK. Im Auftrag des Bundesamts für Umwelt, BAFU
- [9] Environmental Agency England and Wales (2007): Sniffer Report: WFD52(vii), Science Report Proposed EQS for cypermethrin. ISBN: 978-1-84432-657-0

> SUITE DU RÉSUMÉ

trations maximales). Il en ressort que plusieurs substances détectées présentent un problème pour les eaux. On a notamment relevé des concentrations élevées de biocides tels que le carbendazime et le diuron ainsi que du médicament diclofenac. Ces substances sont connues d'études antérieures réalisées sur les eaux usées pour être problématiques pour les milieux aquatiques. Le déversement de quantité importante de ces mêmes substances par des exploitations industrielles est d'autant plus grave. Sur la base des résultats obtenus, le Service de l'environnement et de l'énergie de Saint-Gall a défini des priorités d'action et pu identifier les exploitations problématiques. En collaboration avec les responsables, des solutions ont en partie déjà pu être amorcées en vue d'améliorer la situation.