



EIDGENÖSSISCHE FORSCHUNGSANSTALT
FÜR OBST-, WEIN- UND GARTENBAU
CH-8820 WÄDENSWIL

Station Fédérale de Recherches en Arboriculture,
Viticulture et Horticulture
Stazione Federale di Ricerche in Frutticoltura,
Viticultura e Orticoltura
Swiss Federal Research Station for Fruit-Growing,
Viticulture and Horticulture

Anthropogene Markersubstanzen für kommunale Abwässer

Ignaz J. Buerge
Hans-Rudolf Buser
Markus D. Müller
Thomas Poiger

Projekt: AWEL, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Kanton Zürich,
Sektion Abwasserreinigungsanlagen: M. Koch
Sektion Oberflächengewässerschutz: W. Meier, C. Balsiger

Schlussbericht

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
1. Einleitung	6
2. Anforderungskriterien an anthropogene Markersubstanzen für kommunale Abwässer	7
3. Literaturstudie	8
4. Evaluation ausgewählter Verbindungen und Stoffklassen	10
4.1 Arzneimittel	10
4.2 Haushalt-Produkte	16
4.3 Bakterizide, Fungizide und Insektizide mit Anwendung im Haushalt	18
4.4 Humane endogene Stoffwechselprodukte	19
4.5 Nahrungsmittelinhaltsstoffe, Genussmittel und weiche Drogen	20
5. Auswahl von geeigneten anthropogenen Markern für die Hauptstudie	22
6. Coffein, eine geeignete anthropogene Markersubstanz für kommunale Abwässer	23
6.1 Einleitung	23
6.2 Experimentelles	24
6.3 Ergebnisse und Diskussion	29
7. Galaxolid und Tonalid, anthropogene Markersubstanzen für kommunale Abwässer	49
7.1 Einleitung	49
7.2 Experimentelles	49
7.3 Ergebnisse und Diskussion	50
8. Dank	61
9. Literatur	62

Zusammenfassung

Oberflächengewässer erfüllen eine Vielzahl von Funktionen, als wertvolle Ökosysteme, Trinkwasserressourcen, Wasserreservoir für die landwirtschaftliche Bewässerung, aber auch zu Erholungszwecken, und sind daher in hohem Masse schützenswert. Durch verschiedene private, gewerbliche, industrielle und landwirtschaftliche Aktivitäten gelangen Fremdkemikalien und pathogene Mikroorganismen in natürliche Gewässer. Ein wichtiger Eintragsweg ist die Einleitung von gereinigten Abwässern aus kommunalen Abwasserreinigungsanlagen, sowie von ungereinigten Abwässern aus Regenüberläufen und Regenbecken.

Mit Hilfe von chemischen, anthropogenen Markersubstanzen können Verunreinigungen durch kommunale Abwässer von Verunreinigungen aus anderen Quellen unterschieden werden. Geeignete Marker erfassen den Grad der Belastung eines Oberflächengewässers auch in quantitativer Weise. Mit gewissen Verbindungen können auch direkte Einträge von ungereinigten Abwässern erkannt werden.

Diese Arbeit definiert die Anforderungskriterien an eine anthropogene Markersubstanz für kommunale Abwässer. Eine Reihe von potentiellen Verbindungen wird hinsichtlich dieser Kriterien evaluiert (Literaturstudie). Drei Markersubstanzen wurden daraufhin für eingehendere Studien ausgewählt: Coffein, Inhaltsstoff in Kaffee, Tee, Cacao und Cola, sowie Galaxolid und Tonalid, zwei synthetische Duftstoffe, die in zahlreichen Haushalt-Produkten Verwendung finden. Mit systematischen Messungen in Abwasserreinigungsanlagen und Oberflächengewässern, mit experimentellen Studien im Labor, Massenbilanzierungen und Modellierungen wurde das Verhalten dieser Verbindungen in der aquatischen Umwelt charakterisiert und deren Eignung als anthropogene Markersubstanzen diskutiert.

Die Verbindungen wurden nach Festphasenanreicherung, Aufreinigung und weiterer Aufkonzentrierung mit GC-MS oder GC-MS-MS-MRM analysiert. $^{13}\text{C}_3$ -markiertes Coffein und D_6 -markiertes Galaxolid wurden als interne Standards verwendet.

Coffein wurde in den untersuchten Schweizer Abwasserreinigungsanlagen zu über 81 % eliminiert, in den meisten Anlagen zu über 99 %. In ungereinigtem Abwasser wurden Konzentrationen von 7-73 $\mu\text{g/L}$ gefunden, in gereinigtem Abwasser 0.03-9.5 $\mu\text{g/L}$. Die Frachten, bezogen auf die Anzahl Einwohner im Einzugsgebiet, schwankten im Zulauf der Anlagen nur wenig ($15.8 \pm 3.8 \text{ mg}/(\text{Person Tag})$) und widerspiegeln einen gleichmässigen Konsum der Verbindung. In gereinigtem Abwasser waren die Frachten deutlich tiefer ($0.06 \pm 0.03 \text{ mg}/(\text{Person Tag})$), mit Ausnahme von Anlagen mit tiefem Schlammalter (≤ 5 Tage), wo

Frachten bis 4.4 mg/(Person Tag) gefunden wurden. Messungen in der Abwasserreinigungsanlage von Wetzikon zeigten einen ausgeprägten Tagesgang der Coffein-Frachten, sowohl im Zulauf wie im Ablauf.

Trotz der effizienten Elimination in den meisten Abwasserreinigungsanlagen wurde Coffein ubiquitär in Schweizer Seen (6-164 ng/L) und Fliessgewässern (48-410 ng/L) nachgewiesen. Nur in abgelegenen Bergseen und im Mittelmeer in 150 m Tiefe wurde Coffein nicht detektiert (< 2 ng/L). In Seen korrelierten die während der Zirkulationszeit gemessenen Coffein-Konzentrationen mit der anthropogenen Belastung durch kommunale Abwässer, welche mit der Einwohnerzahl im Einzugsgebiet zunimmt und mit dem Wasserdurchfluss abnimmt. Hiermit erwies sich Coffein sowohl qualitativ wie quantitativ als geeignete, anthropogene Markersubstanz.

Eine regionale Massenbilanz am Greifensee sowie die über längere Zeit erfassten Coffein-Frachten in den zwei Hauptzuflüssen zeigten deutlich höhere Coffein-Einträge in den See als mit den durchschnittlichen Frachten in gereinigten Abwässern dieser Region zu erwarten wäre. Die hohen Frachten erklären sich durch den direkten Eintrag von ungereinigten Abwässern aus Regenüberläufen und Regenbecken. Tatsächlich nahm der Anteil unbehandeltes Abwasser mit steigender Niederschlagsmenge zu. Aus der Korrelation zwischen wöchentlichem Niederschlag und Coffein-Fracht wurde für das Einzugsgebiet des Greifensees abgeschätzt, dass durchschnittlich etwa 2.2 ± 1.3 % der Abwässer unbehandelt in den See gelangen.

Auch für den Zürichsee konnte gezeigt werden, dass die monatlichen Coffein-Einträge von Niederschlagsereignissen abhängig waren. Die Einträge wurden durch Modellierung von vertikalen Konzentrationsprofilen abgeschätzt. Die im Modell berücksichtigten Prozesse waren Wasseraustausch, biologischer Abbau und indirekter photochemischer Abbau durch Reaktion mit HO[•] Radikalen. Die Coffein-Einträge gingen dabei als einzige Fitting-Variable in das Modell ein.

Die Duftstoffe Galaxolid und Tonalid wurden in hohen Konzentrationen von 0.7-2.0 µg/L resp. 0.3-0.8 µg/L im Ablauf von Abwasserreinigungsanlagen gefunden (Frachten: 0.80 ± 0.22 mg/(Person Tag) resp. 0.32 ± 0.11 mg/(Person Tag)). Auch diese Verbindungen wurden überall in Oberflächengewässern nachgewiesen, in Seen 4-47 ng/L Galaxolid und 1-18 ng/L Tonalid, in Fliessgewässern 5-564 ng/L resp. 2-186 ng/L. Nur in Proben aus einem Bergsee und aus dem Mittelmeer wurden die Verbindungen nicht detektiert (< 2 ng/L Galaxolid, < 1 ng/L Tonalid).

Wie für Coffein, wurden auch für Galaxolid und Tonalid gute Korrelationen zwischen den Konzentrationen in Seen während der Zirkulationszeit und der Einwohnerzahl im Einzugsgebiet pro Wasserdurchfluss gefunden. Im Sommer werden jedoch signifikante Mengen der Verbindungen durch Photolyse, Verflüchtigung und Sedimentation eliminiert. Galaxolid und Tonalid sind daher nur im Winter geeignet, den Grad der Belastung eines Oberflächengewässers durch kommunale Abwässer quantitativ zu erfassen. Nachteilig im Vergleich zu Coffein ist zusätzlich, dass die Verbindungen durch andere Duftstoffe ersetzt werden können.

1. Einleitung

Oberflächengewässer erfüllen eine Vielzahl von Funktionen, als wertvolle Ökosysteme, Trinkwasserressourcen, Wasserreservoir für die landwirtschaftliche Bewässerung, aber auch zu Erholungszwecken, und sind daher in hohem Masse schützenswert. Durch verschiedene private, gewerbliche, industrielle und landwirtschaftliche Aktivitäten gelangen Fremdchemikalien und pathogene Mikroorganismen in natürliche Gewässer. Ein wichtiger Eintragsweg ist die Einleitung von gereinigten Abwässern aus kommunalen Abwasserreinigungsanlagen, sowie von ungereinigten Abwässern aus Regenüberläufen und Regenbecken. Es stellen sich in diesem Zusammenhang verschiedene Fragen:

- Wie können Verunreinigungen durch kommunale Abwässer von Verunreinigungen aus anderen Quellen (Industrie, Landwirtschaft, Verkehr, etc.) unterschieden werden?
- Wie kann die Belastung von Oberflächengewässern durch kommunale Abwässer quantifiziert werden?
- Wie wichtig sind direkte Einträge von ungereinigten Abwässern aus Regenüberläufen und Regenbecken?

Hilfreich für die Beantwortung dieser Fragen sind sogenannte Indikatoren oder Marker, die repräsentativ sind für kommunale Abwässer. Häufig werden Fäkalbakterien als Indikatoren verwendet, deren Verlässlichkeit aber verschiedentlich in Frage gestellt wurde, z.B. wegen kurzer und variabler Lebensdauer und nicht ausschliesslicher Humanspezifität (1-4). Die vorliegende Arbeit befasst sich mit chemischen, anthropogenen Markersubstanzen, die als Alternativen zu bakteriellen Indikatoren diskutiert werden (1). Der Bericht ist in drei Hauptkapitel gegliedert:

- Im ersten Teil werden die Anforderungskriterien an eine anthropogene Markersubstanz für kommunale Abwässer definiert. Eine Reihe von potentiellen Verbindungen wird hinsichtlich dieser Kriterien evaluiert. Dies erfolgt primär mit Hilfe vorhandener Daten aus der Fachliteratur. Basierend auf dieser Literaturstudie wurden einige Verbindungen für eingehendere Studien ausgewählt, die Bestandteil der folgenden Kapitel bilden.
- Die Hauptstudie ist der Markersubstanz Coffein gewidmet. Mit systematischen Messungen in Abwasserreinigungsanlagen (ARA) und Oberflächengewässern, mit experimentellen Studien im Labor, Massenbilanzierungen und Modellierungen wurde das

Verhalten von Coffein in der aquatischen Umwelt charakterisiert. Die Eignung als anthropogene Markersubstanz für kommunale Abwässer und Abwässer aus Regenüberläufen und Regenbecken wird diskutiert.

- Im dritten Kapitel schliesslich werden Messergebnisse zu zwei weiteren möglichen chemischen Markern vorgestellt und diskutiert: Galaxolid und Tonalid, synthetische Duftstoffe in zahlreichen Haushalt-Produkten.

2. Anforderungskriterien an anthropogene Markersubstanzen für kommunale Abwässer

Herkunftsspezifität

Der gesuchte anthropogene Marker repräsentiert typische Aktivitäten von privaten Haushaltungen und "häusliche" Aktivitäten in Dienstleistungsbetrieben und gelangt primär via kommunale Abwässer in Oberflächengewässer. Die Markersubstanz erfasst keine Aktivitäten aus Industrie, Gewerbe, Verkehr und Landwirtschaft und ist nicht anderweitiger biogener oder geogener Herkunft.

Gleichmässiger Eintrag

Der Eintrag der Markersubstanz in kommunale Abwässer erfolgt möglichst gleichmässig, sowohl zeitlich (geringe tägliche und saisonale Schwankungen) wie räumlich (keine regionalen Unterschiede). Die Verbindung ist auch in Zukunft noch aktuell (z.B. gleich bleibende Konsumgewohnheiten, keine Modetrends, keine Substitution durch andere Produkte).

Quantitatives Mass für die Belastung von Oberflächengewässern durch kommunale Abwässer

Der Grad der Belastung eines Oberflächengewässers durch kommunale Abwässer kann mit der Markersubstanz quantitativ erfasst werden. Idealerweise ist der Marker im Kanalisationsnetz, in Abwasserreinigungsanlagen und in der Umwelt hinreichend persistent oder dessen Elimination ist einigermassen konstant.

Direkte Einträge von ungereinigten Abwässern aus Regenüberläufen in Oberflächengewässer werden hingegen nur mit Verbindungen erkannt, die in Abwasserreinigungsanlagen weitgehend eliminiert werden (deutlich unterschiedliche Frachten des Markers in gereinigtem und ungereinigtem Abwasser).

Analytik

Die Markersubstanz ist in ARA-Abwässern und in anthropogen beeinflussten Gewässern analytisch detektierbar und quantifizierbar. Anzustreben sind Verbindungen mit Konzentrationen im mittleren ng/L- bis µg/L-Bereich, die mit einigermaßen etablierten, analytischen Methoden gemessen werden können, z.B. nach Festphasenanreicherung (SPE, solid phase extraction) mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS), Hochleistungs-Flüssigchromatographie-Diodenarraydetektion (HPLC-DAD) oder HPLC-Fluoreszenzdetektion.

Der Eintrag einer konservativen Markersubstanz in eine ARA mit etwa 10'000 Einwohnern und einer Abwasser-Durchflussrate von $\approx 5'000 \text{ m}^3/\text{Tag}$ sollte mindestens 1 g/Tag resp. 0.4 kg/Jahr betragen. Bei diesen Frachten liegen die erwarteten Konzentration in ARAs im Bereich von $\approx 200 \text{ ng/L}$ und in anthropogen beeinflussten Oberflächengewässern, je nach Verdünnung, eine bis zwei Grössenordnungen tiefer. Der Eintrag nicht-konservativer Markersubstanzen in kommunale Abwässer sollte entsprechend höher sein.

3. Literaturstudie

Die Literatursuche nach möglichen anthropogenen Markersubstanzen erfolgte primär über die Datenbanken "Chemical Abstracts" via DataStar (www.datastarweb.com) und Current Contents (go.isiproducts.com), nach verschiedenen Stichwörtern und deren Kombinationen wie z.B.:

- marker, indicator, tracer
- anthropogenic, human
- pollution, contamination
- sewage, wastewater, environment, natural, water
- Name einer Substanz oder Substanzgruppe (z.B. caffeine, coprostanol, ...)

Beispielhaft aufgeführt sind unten die Ergebnisse einer allgemeinen, nicht substanzspezifischen Abfrage in "Chemical Abstracts" (1967 to date):

Suchbegriffe	Codierung	Anzahl zutreffender Literaturstellen
marker OR markers	1	28545
indicator OR indicators	2	45900
tracer OR tracers	3	13429
pollution OR contamination	4	273422
(1 OR 2 OR 3) WITH 4	5	4497
5 WITH water	6	1588
6 AND REVIEW.DE.	7	109

Eine Reihe weiterer Literaturstellen wurde ausgehend von Review-Artikeln gefunden. Die Literatursuche wurde im Frühling 2001 durchgeführt und durch einige neuere Artikel aktualisiert.

In den nachfolgenden Abschnitten werden ca. 100 potentielle Markersubstanzen aufgelistet und bezüglich der eingangs definierten Anforderungskriterien beurteilt, sofern in der Literatur ausreichend Daten vorhanden, respektive zugänglich waren. Diese Verbindungen können folgenden Stoffklassen zugeordnet werden:

- Arzneimittel
- Haushalt-Produkte: Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, Inhaltsstoffe von Körperpflege-Produkten, Duftstoffe
- Bakterizide, Fungizide und Insektizide mit Anwendung im Haushalt
- humane endogene Stoffwechselprodukte
- Nahrungsmittelinhaltsstoffe, Genussmittel und weiche Drogen

4. Evaluation ausgewählter Verbindungen und Stoffklassen

4.1 Arzneimittel

Viele Arzneimittel werden im menschlichen Körper metabolisiert und gelangen nur teilweise in unveränderter Form via Urin und Fäkalien ins Abwasser. Um in Umweltproben grundsätzlich messbar zu sein, sollte also der jährliche Umsatz eines Arzneimittels einige kg pro 10'000 Einwohner betragen, was primär bei rezeptfrei erhältlichen Medikamenten zutrifft (man spricht von sogenannten "over-the-counter"-OTC-Verbindungen). Als Marker-substanzen kommen nur Pharmaka in Frage, die selektiv in der Humanmedizin Anwendung finden, also nicht im Veterinärbereich eingesetzt werden. Veterinärpharmaka können via Gülle oder Mist auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ausgebracht und bei Regenereignissen in Oberflächengewässer oder ins Kanalisationsnetz geschwemmt werden (run-off). Ferner sind Arzneimittel, die primär in Spitälern verordnet werden, wenig geeignet. Gewisse Medikamente zeigen eine ausgeprägte Saisonalität im Verbrauch. Im folgenden werden Informationen zu ca. 50 Verbindungen stichwortartig aufgeführt.

Antibiotika

- *Amoxicillin*: verschriebene Menge in der Humanmedizin in Deutschland \approx 9-43 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1994) (5), in Spitalabwässern bis 83 μ g/L (zitiert in (6)), aufgelistet im Schweizer Tierarzneimittelkompendium (7)
- *Chloramphenicol*: in gereinigtem Abwasser bis 560 ng/L (Deutschland) (5), bis 22 ng/L (Schweiz) (8), in Oberflächengewässern bis 60 ng/L (Deutschland) (5), bis 30 ng/L (Schweiz) (8), aufgelistet im Schweizer Tierarzneimittelkompendium (7)
- *Ciprofloxacin*: in Spitalabwässern 3-87 μ g/L (zitiert in (9)), in ungereinigtem Abwasser 284 ± 60 ng/L (Schweiz) (8), Elimination 70-80 % (8), in gereinigtem Abwasser 70 ± 4 ng/L (Schweiz) (8), biologisch nicht abbaubar (zitiert in (10)), starke Sorption an Klärschlamm (zitiert in (11)), in Fließgewässern bis 30 ng/L (USA) (12)
- *Clarithromycin*: verschriebene Menge in der Humanmedizin in Deutschland \approx 0.4-0.9 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1994) (5), in gereinigtem Abwasser bis 240 ng/L (Deutschland) (5), bis 131 ng/L (Schweiz) (8), in Oberflächengewässern bis 260 ng/L (Deutschland) (5), bis 18 ng/L (Schweiz) (8)

- *Erythromycin*: verschriebene Menge in der Humanmedizin in Deutschland $\approx 1.3-6.7$ g/(Tag*10'000 Einwohner) (1994) (5), in gereinigtem Abwasser bis 6 $\mu\text{g/L}$ Erythromycin-H₂O (Deutschland) (5), bis 90 ng/L Erythromycin-H₂O (Schweiz) (8), in Oberflächengewässern bis 1.7 $\mu\text{g/L}$ Erythromycin-H₂O (Deutschland) (5), in Fließgewässern bis 17 ng/L (Italien) (13), in anderen Fließgewässern ≈ 1 $\mu\text{g/L}$ (zitiert in (14)), in der Veterinärmedizin angewendet (zitiert in (14)), nicht aufgeführt im Schweizer Tierarzneimittelkompendium (7)
- *Lincomycin*: Verkauf in Italien ≈ 4.8 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1997) (15), renale Ausscheidung ≈ 50 % (15), in Fließgewässern bis 14 ng/L (Italien) (13), bis 730 ng/L (USA) (12), aufgelistet im Schweizer Tierarzneimittelkompendium (7)
- *Penicillin V*: verschriebene Menge in der Humanmedizin in Deutschland ≈ 47 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1994) (5), nicht gefunden in gereinigtem Abwasser und in Oberflächengewässern (Deutschland) (5), hydrolysiert rasch (zitiert in (5))
- *Roxithromycin*: verschriebene Menge in der Humanmedizin in Deutschland $\approx 1-2$ g/(Tag*10'000 Einwohner) (1994) (5), in gereinigtem Abwasser 0.7 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (5), bis 35 ng/L (Schweiz) (8), in Oberflächengewässern bis 560 ng/L (Deutschland) (5), bis 6 ng/L (Schweiz) (8), in Fließgewässern bis 180 ng/L (USA) (12)
- *Sulfamethoxazole*: verschriebene Menge in der Humanmedizin in Deutschland $\approx 6-25$ g/(Tag*10'000 Einwohner) (1994) (5), nicht abbaubar in ARAs (16), in gereinigtem Abwasser bis 2 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (5), bis 473 ng/L (Schweiz) (8), in Oberflächengewässern bis 480 ng/L (Deutschland) (5), bis 30 ng/L (Schweiz) (8), in Fließgewässern bis 1.9 $\mu\text{g/L}$ (USA) (12), aufgelistet im Schweizer Tierarzneimittelkompendium (7)
- *Tetracyclin*: nicht abbaubar in ARAs (16), nicht gefunden in gereinigtem Abwasser und in Oberflächengewässern (Deutschland) (5), in Fließgewässern ≈ 1 $\mu\text{g/L}$ (16), photochemisch abbaubar (zitiert in (14)), aufgelistet im Schweizer Tierarzneimittelkompendium (7)
- *Trimethoprim*: verschriebene Menge in der Humanmedizin in Deutschland $\approx 1-5$ g/(Tag*10'000 Einwohner) (1994) (5), in gereinigtem Abwasser bis 660 ng/L (Deutschland) (5), bis 330 ng/L (Schweiz) (8), in Oberflächengewässern bis 200 ng/L (Deutschland) (5), bis 22 ng/L (Schweiz) (8), in Fließgewässern bis 710 ng/L (USA) (12), mässig gut abbaubar (zitiert in (15)), aufgelistet im Schweizer Tierarzneimittelkompendium (7)

Analgetika/Antipyretika (schmerz- resp. fiebersenkende Wirkstoffe)

- *Aspirin (= Acetylsalicylsäure)*: Verkauf in Deutschland $> 170 \text{ g}/(\text{Tag} \cdot 10^4 \text{ Einwohner})$ (1997) (17), Eintrag in eine deutsche ARA $\approx 6 \text{ g}/(\text{Tag} \cdot 10^4 \text{ Einwohner})$ (18), rascher Abbau zu Salicylsäure (ein in Umweltkompartimenten ubiquitär vorhandener Naturstoff) und verwandten Verbindungen, in ungereinigtem Abwasser $3.2 \pm 1.2 \text{ } \mu\text{g}/\text{L}$ (Deutschland) (17), Elimination $81 \pm 12 \%$ (17), in gereinigtem Abwasser bis $1.5 \text{ } \mu\text{g}/\text{L}$ (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis $340 \text{ ng}/\text{L}$ (Deutschland) (18), auch andere biogene Quellen
- *Codein (= Methyldormin)*: zusätzlich Wirkung als Antitussivum (Hustenmittel), daher sind saisonale Schwankungen wahrscheinlich, nicht abbaubar in ARAs (16), in Oberflächengewässern $17\text{-}123 \text{ ng}/\text{L}$ (19), in Fließgewässern bis $19 \text{ ng}/\text{L}$ (USA) (12)
- *Dimethylaminophenazon*: Eintrag in eine deutsche ARA $\approx 2 \text{ g}/(\text{Tag} \cdot 10^4 \text{ Einwohner})$ (18), in ungereinigtem Abwasser $960 \text{ ng}/\text{L}$ (Deutschland) (17), Elimination 38% (18), in gereinigtem Abwasser bis $1 \text{ } \mu\text{g}/\text{L}$ (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis $340 \text{ ng}/\text{L}$ (Deutschland) (18)
- *Dextropropoxyphen*: biologisch nicht abbaubar (16), in Fließgewässern $\approx 1 \text{ } \mu\text{g}/\text{L}$ (16)
- *Paracetamol*: in ungereinigtem Abwasser $26 \pm 7 \text{ } \mu\text{g}/\text{L}$ (Deutschland) (20), Elimination $> 99 \%$, in gereinigtem Abwasser $< 0.2 \text{ } \mu\text{g}/\text{L}$ (Deutschland) (20), nicht detektiert in Oberflächengewässern (Deutschland) (18)
- *Phenazon*: Eintrag in eine deutsche ARA $\approx 0.3 \text{ g}/(\text{Tag} \cdot 10^4 \text{ Einwohner})$ (18), in ungereinigtem Abwasser $250 \pm 60 \text{ ng}/\text{L}$ (Deutschland) (17), Elimination $33 \pm 15 \%$ (17), in gereinigtem Abwasser bis $410 \text{ ng}/\text{L}$ (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis $950 \text{ ng}/\text{L}$ (Deutschland) (18)
- *Propyphenazon*: Eintrag in eine deutsche ARA $\approx 0.13 \text{ g}/(\text{Tag} \cdot 10^4 \text{ Einwohner})$ (21), in ungereinigtem Abwasser $0.12 \pm 0.09 \text{ } \mu\text{g}/\text{L}$ (Deutschland) (21), keine Elimination (21), in gereinigtem Abwasser $0.18 \pm 0.02 \text{ } \mu\text{g}/\text{L}$ (Deutschland) (21), in Fließgewässern $43 \text{ ng}/\text{L}$ (Median, Deutschland) (21)

Antiphlogistika (entzündungshemmende Wirkstoffe)

- *Diclofenac*: Verkauf in Deutschland 25 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1997) (17), Eintrag in eine deutsche ARA ≈ 3 g/(Tag*10'000 Einwohner) (18), in ungereinigtem Abwasser 1.9 ± 0.2 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (17), Elimination 69 ± 4 % (Deutschland) (17), 5-52 % (Schweiz) (22), in gereinigtem Abwasser bis 1 $\mu\text{g/L}$ (Schweiz) (22), in Fließgewässern bis 370 ng/L (Schweiz) (22), in Seen bis 12 ng/L (Schweiz) (22), wird in Seen photochemisch abgebaut (22), in Grundwasser bis 930 ng/L (Deutschland) (17)
- *Ibuprofen*: Verbrauch in Dänemark 175 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1995) (14), Verkauf in Deutschland 60 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1997) (17), Eintrag in eine deutsche ARA ≈ 8 g/(Tag*10'000 Einwohner) (18), in ungereinigtem Abwasser 4.4 ± 0.5 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (17), Elimination 90 ± 3 % (Deutschland) (17), > 95 % (Schweiz) (23), in gereinigtem Abwasser bis 81 ng/L (Schweiz) (23), in Oberflächengewässern bis 7.8 ng/L (Schweiz) (23)
- *Indometacine*: in ungereinigtem Abwasser 290 ± 70 ng/L (Deutschland) (17), Elimination 83 ± 7 % (17), in gereinigtem Abwasser bis 600 ng/L (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis 200 ng/L (Deutschland) (18)
- *Ketoprofen*: Elimination in einer ARA 69 % (Brasilien) (24), in gereinigtem Abwasser bis 380 ng/L (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis 120 ng/L (Deutschland) (18)
- *Naproxen*: wird auch in der Veterinärmedizin gebraucht (20), Eintrag in eine deutsche ARA $\approx 2-3$ g/(Tag*10'000 Einwohner) (18), in ungereinigtem Abwasser 1.3 ± 0.1 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (17), Elimination 66 ± 7 % (17), andere Literaturstellen finden keinen Abbau in ARAs (16), in gereinigtem Abwasser bis 520 ng/L (Deutschland) (18), in Oberflächengewässern bis 390 ng/L (Deutschland) (18)
- *Sulfasalazin*: relativ persistent (13), nicht abbaubar in ARAs (16)

Antilipidämika (Blutfettregulatoren)

- *Bezafibrat*: Verkauf in Deutschland 15 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1997) (17), Eintrag in eine deutsche ARA ≈ 10 g/(Tag*10'000 Einwohner) (18), in ungereinigtem Abwasser 5.6 ± 1.6 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (17), Elimination 75 ± 9 % (17), in gereinigtem Abwasser bis 4.6 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis 3.1 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (18), bis 200 ng/L (Italien) (13), in Grundwasser bis 190 ng/L (Deutschland) (17)

- *Clofibrat*: Eintrag in eine deutsche ARA ≈ 2 g/(Tag*10'000 Einwohner) (18), in ungereinigtem Abwasser 1.2 ± 0.2 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (17), Elimination 51 ± 10 % (Deutschland) (17), in Schweizer ARAs kaum abbaubar, in gereinigtem Abwasser bis 1.6 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis 550 ng/L (Deutschland) (18), in Oberflächengewässern $1-9$ ng/L (Schweiz) (25)
- *Fenofibrat*: Eintrag in eine deutsche ARA ≈ 2 g/(Tag*10'000 Einwohner) (18), in ungereinigtem Abwasser 1.1 ± 0.2 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (17), Elimination 64 ± 8 % (17), in gereinigtem Abwasser bis 1.2 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis 280 ng/L (Deutschland) (18)
- *Gemfibrozil*: Eintrag in eine deutsche ARA $\approx 1-2$ g/(Tag*10'000 Einwohner) (18), in ungereinigtem Abwasser 940 ± 110 ng/L (Deutschland) (17), Elimination 69 ± 7 % (17), in gereinigtem Abwasser bis 1.5 $\mu\text{g/L}$ (9), in Fließgewässern bis 510 ng/L (Deutschland) (9), bis 790 ng/L (USA) (12)

Betablocker

- *Atenolol*: Verkauf in Italien ≈ 4 g/Tag*10'000 Einwohner (1997) (15), renale Ausscheidung ≈ 90 % (15), in Fließgewässern bis 240 ng/L (Italien) (13)
- *Bisoprolol*: in ungereinigtem Abwasser 410 ± 80 ng/L (Deutschland) (17), Elimination 65 ± 9 % (17), in gereinigtem Abwasser bis 370 ng/L (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis 2.9 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (18)
- *Metoprolol*: Verkauf in Deutschland 17 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1997) (17), Eintrag in eine deutsche ARA ≈ 12 g/(Tag*10'000 Einwohner) (18), in ungereinigtem Abwasser 7.2 ± 3.4 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (17), Elimination 67 ± 11 % (17), in gereinigtem Abwasser bis 2.2 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis 2.2 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (18)
- *Propranolol*: Eintrag in eine deutsche ARA ≈ 17 g/(Tag*10'000 Einwohner) (18), in ungereinigtem Abwasser 10.0 ± 2.4 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (17), Elimination 95 ± 1 % (17), in gereinigtem Abwasser bis 290 ng/L (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis 590 ng/L (Deutschland) (18)

Psychopharmaka

- *Antidepressiva (selective serotonin re-uptake inhibitors, SSRIs)*: z.B. Citalopram, Fluxetine, Fluvoxamin, Paroxetin, eher lipophil, viele Antidepressiva wurden bisher noch gar nie untersucht in Umweltproben (9)
- *Diazepam (ein Tranquilizer)*: z.B. Valium, eher lipophil, in gereinigtem Abwasser bis 40 ng/L (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis 33 ng/L (16, 21), oft aber auch nicht detektiert in Oberflächengewässern (Deutschland) (18)

Synthetische Steroide

- *Diethylstilbestrol (DES)*: persistent (zitiert in (15))
- *Ethinylöstradiol (ein Contraceptivum)*: Verkauf in Deutschland ≈ 17 mg/(Tag*10'000 Einwohner) (1997) (17), in ungereinigtem Abwasser ≈ 3 ng/L (Italien) (26), Elimination 85 % (Italien) (26), lipophil, in aeoben Abbauxperimenten mit Belebtschlamm ziemlich persistent (27), in gereinigtem Abwasser bis 62 ng/L (26, 28), in Fließgewässern 2-15 ng/L (zitiert in (14))
- *Mestranol (ein Contraceptivum)*: Elimination in einer deutschen ARA 91 % (28), in aeoben Abbauxperimenten mit Belebtschlamm gut abbaubar (27), in gereinigtem Abwasser bis 20 ng/L (Deutschland) (28), in Fließgewässern oft nicht nachweisbar (≤ 1 ng/L) (Deutschland) (28)
- *Norethisteron (ein Gestagen)*: in Fließgewässern < 17 ng/L (zitiert in (14))

Weitere Pharmaka

- *Carbamazepin (ein Antiepileptikum)*: Verkauf in Deutschland 27 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1997) (17), Eintrag in eine deutsche ARA ≈ 4 g/(Tag*10'000 Einwohner) (18), in ungereinigtem Abwasser 2.2 ± 0.4 μ g/L (Deutschland) (17), Elimination 7 ± 9 % (17), persistent, in gereinigtem Abwasser bis 6.3 μ g/L (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis 1.1 μ g/L (Deutschland) (18), in Grundwasser bis 1.1 μ g/L (Deutschland) (17)
- *Cyclophosphamid (ein Cytostatikum)*: Verbrauch in Deutschland ≈ 0.07 -0.13 g/(Tag*10'000 Einwohner) (zitiert in (11)), primär in Spitalabwässern (Chemotherapie), in ungereinigtem Abwasser bis 11 ng/L (Schweiz) (29), bis 143 ng/L (Deutschland) (30), eher schlecht abbaubar (13, 29-32), in gereinigtem Abwasser bis 10 ng/L (Schweiz) (29), bis 20 ng/L (Deutschland) (18), in Fließgewässern bis 10 ng/L (Italien) (13), in Seen < 1 ng/L (Schweiz) (29)

- *Ephedrin*: gegen Heuschnupfen, Bronchialasthma, gut abbaubar in Abwasserreinigungsanlagen (16)
- *Furosemid* (ein Diuretikum, harntreibendes Mittel): Verbrauch in Dänemark 19 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1995) (14), in Italien 1.8 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1997) (15), renale Ausscheidung $\approx 90\%$ (15), in Fließgewässern bis 88 ng/L (Italien) (13)
- *Ifosfamid* (ein Cytostatikum): Verbrauch in Deutschland $\approx 0.07-0.13$ g/(Tag*10'000 Einwohner) (zitiert in (11)), primär in Spitalabwässern (Chemotherapie), in ungereinigtem Abwasser bis 29 ng/L (Deutschland) (32), eher schlecht abbaubar (13, 29-32), in gereinigtem Abwasser bis 2.9 $\mu\text{g/L}$ (Deutschland) (18), < 2 ng/L (Schweiz) (29), in Fließgewässern < 10 ng/L (Deutschland) (18), in Seen < 1 ng/L (Schweiz) (29)
- *Ketoconazol* (ein Antimykotikum): fungizide und fungistatische Wirkung
- *Life Style Medikamente*: z.B. Viagra, Xenical, eher kleine und variable Verbrauchsmengen
- *Methaqualon* (ein Hypnotikum): in ungereinigtem Abwasser ≈ 1 $\mu\text{g/L}$ (16)
- *Röntgenkontrastmittel*: z.B. Diatrizoat, Iohexol, Iopamidol, Iopromid, Verkauf von Iopromid in Deutschland 40 g/(Tag*10'000 Einwohner) (1997) (17)), ziemlich persistent, z.T. hohe Konzentrationen, primär in Spitalabwässern, bis mittlerer $\mu\text{g/L}$ Bereich (zitiert in (9)), in Oberflächengewässern im tiefen bis mittleren ng/L Bereich (zitiert in (9)), werden z.T. photochemisch abgebaut (33)

4.2 Haushalt-Produkte

Bei vielen Inhaltsstoffen von Haushalt-Produkten stellt sich grundsätzlich das Problem, dass der Eintrag in kommunale Abwasserreinigungsanlagen oft nicht nur via private Haushaltungen erfolgt, sondern die Verbindungen auch durch gewerbliche und industrielle Aktivitäten ins Abwasser gelangen. Ferner kann sich die chemische Zusammensetzung von Haushalt-Produkten ändern, gewisse Inhaltsstoffe werden durch neue Verbindungen substituiert. Etwa 20 verschiedene Stoffe resp. Stoffgruppen wurden evaluiert.

Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln

- *Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)*: anionische Tenside, komplexe Mischung aus verschiedenen Homologen und Isomeren, relativ gut abbaubar zu den entsprechenden carboxylierten Verbindungen (SPC, Sulfophenyl Carboxylate), in ungereinigtem Abwasser 2.6-6.2 mg/L (Schweiz) (34), Elimination $> 96\%$ (34), in gereinigtem Abwasser 60-100 ng/L (Schweiz) (34)

- *Lineare Alkylbenzole (LAB)*: Nebenprodukte in LAS, komplexe Mischung aus verschiedenen Homologen und Isomeren, lipophil, Anreicherung in Faulschlamm und Sedimenten, in ungereinigtem Abwasser $46 \pm 14 \mu\text{g/L}$ (35), in einem Fließgewässern 120 ng/L (Japan) (35), anthropogener Marker in Sedimenten (1)
- *Nonylphenol-Polyethoxylate (NPEO)*: nichtionische Tenside, komplexe Mischung aus verschiedenen Homologen und Isomeren, v.a. in industriellen Reinigungsmitteln, z.B. in der Textilindustrie, heute in Haushalt-Waschmitteln verboten, carboxylierte Abbauprodukte (NPEC), Anreicherung im Faulschlamm (36), in gereinigtem Abwasser bis $3.6 \mu\text{g/L}$ Nonylphenol (Schweiz) (1997, zitiert in (37)), in Fließgewässern bis $0.3 \mu\text{g/L}$ (Schweiz) (1997, zitiert in (37)), anthropogener Marker in Sedimenten (1)
- *Quaternäre Ammoniumverbindungen (QAC)*: kationische Tenside, v.a. in Weichspülern, Desinfektionsmitteln, in Spitalabwässern $4\text{-}5 \text{ mg/L}$ (zitiert in (6)), schlecht abbaubar
- *Trialkylamine (TAM)*: Spurenhaltstoffe in kationischen Tensiden, hydrophob, in ungereinigtem Abwasser $159 \pm 80 \mu\text{g/L}$ (35), in Fließgewässern bis 53 ng/L (38), ziemlich stabil (38), anthropogener Marker in Sedimenten (1)
- *Nitrilotriacetat (NTA)*: Komplexbildner, sehr hydrophil, Elimination in ARAs bis 99 % (zitiert in (39)), in Seen bis $2.5 \mu\text{g/L}$ (Schweiz) (39)
- *optische Aufheller*: von Bedeutung v.a. DAS1 (ein Diaminostilben-Derivat) und DSBP (ein Distyrylbiphenyl), Verbrauch in der Schweiz $\approx 230 \text{ g}/(\text{Tag} \cdot 10'000 \text{ Einwohner})$ (1995, zitiert in (40)), Elimination in ARAs ca. 80 % (v.a. Sorption an Klärschlamm) (40), in Seen $50\text{-}120 \text{ ng/L}$ DAS1 und $10\text{-}110 \text{ ng/L}$ DSBP (Schweiz) (40), photochemisch abbaubar, Sorption/Sedimentation im See (40)
- *Duftstoffe*: siehe unten

Inhaltsstoffe von Körperpflegeprodukten

- *Sodium dodecyl sulfate (SDS)*: Detergens in Kosmetika, Zahnpasta, etc.
- *UV-Filter*: lipophile Vertreter aus dieser Substanzklasse tendieren zur Sorption an Belebtschlamm (z.B. 4-Methylbenzyliden camphor, Octyl Methoxycinnamat, Octocrylen, Benzophenone-3), in Seen bis 125 ng/L Benzophenone-3 (Schweiz) (41), starke saisonale Schwankungen verursacht durch Direkteinträge durch Badende (41), hydrophile UV-Filter (z.B. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure) sind oft schwierig zu analysieren
- *Duftstoffe*: siehe unten
- *Bakterizide*: siehe unten

Duftstoffe

Nitromoschus- und polyzyklische Moschus-Verbindungen: Anwendung in der Kosmetik- und Parfümindustrie, in Wasch- und Reinigungsmitteln, etc., hohe Verbrauchszahlen, heute sind v.a. polyzyklische Moschusverbindungen von Bedeutung, welche die potentiell kanzerogenen Nitromoschusverbindungen abgelöst haben (42)

- *Galaxolid:* in ungereinigtem Abwasser 6.4 µg/L (Median) (43), Elimination 70-80 % (43), v.a. durch Sorption und Verflüchtigung, in gereinigtem Abwasser 1.9 µg/L (Median) (43), bis 2.0 µg/L (Schweiz) (44), in Oberflächengewässern 80 ng/L (Median) (43), in Fließgewässern bis 234 ng/L (Schweiz) (44), in Seen bis 47 ng/L (Schweiz) (44), Sedimentation, Verflüchtigung und Photolyse in Seen (44)
- *Tonalid:* in ungereinigtem Abwasser 4.0 µg/L (Median) (43), Elimination 70-80 % (43), v.a. durch Sorption und Verflüchtigung, in gereinigtem Abwasser 1.1 µg/L (Median) (43), bis 0.8 µg/L (Schweiz) (44), in Oberflächengewässern 70 ng/L (Median) (43), in Fließgewässern bis 93 ng/L (Schweiz) (44), in Seen bis 18 ng/L (Schweiz) (44), Sedimentation, Verflüchtigung und Photolyse in Seen (44)

4.3 Bakterizide, Fungizide und Insektizide mit Anwendung im Haushalt

Als anthropogene Marker aus diesen Substanzklassen kommen nur Verbindungen in Frage, die exklusiv im Haushalt angewendet werden. Haushalt-Biozide werden oft nur sporadisch eingesetzt und gelangen häufig nicht ins Abwasser, sondern in den Hausmüll. Eine ganze Reihe von Haushalt-Produkten enthält bakterizid- oder fungizid-wirksame Zusatzstoffe.

- *Alkyl-p-hydroxybenzoate (Parabene):* antimikrobielle Konservierungsmittel in Kosmetika, Toilettenartikeln und Pharmazeutika
- *Alkylierte Thiazolone:* Bakterizide, z.B. Octhylonon, ist aber auch in Farben/Dispersionen enthalten, schwierige Analytik
- *Biphenylol:* Antiseptikum/Fungizid, z.B. in Geschirrspülmitteln, in ungereinigtem Abwasser 2.0 ± 0.8 µg/L (Deutschland) (20), durchschnittliche Elimination 98 % (20), in gereinigtem Abwasser 40 ± 5 ng/L (Deutschland) (20), in Oberflächengewässern bis 250 ng/L (Deutschland) (20)
- *Clorophen:* Antiseptikum, in ungereinigtem Abwasser 0.30 ± 0.11 µg/L (Deutschland) (20), durchschnittliche Elimination 63 % (20), in gereinigtem Abwasser 110 ± 20 ng/L (Deutschland) (20), in Oberflächengewässern bis 96 ng/L (Deutschland) (20)

- *Malathion*: Insektizid/Acarizid, z.B. in Lausshampoo
- *Triclosan*: Antiseptikum/Bakterizid, in Aknemitteln, Zahnpasta, Mundspülungen, Schuhen, Plastik-Küchenbrettern, etc., nimmt an Bedeutung zu (9), in ungereinigtem Abwasser 0.5-1.3 µg/L (Schweiz) (45), Elimination 44-92 % (45), in gereinigtem Abwasser 70-650 ng/L (Schweiz) (45), in Fliessgewässern bis 74 ng/L (Schweiz) (45), in Seen bis 14 ng/L (Schweiz) (45, 46), wird in Seen photochemisch abgebaut (45, 46)

4.4 Humane endogene Stoffwechselprodukte

Im Gegensatz zu den meisten Arzneimitteln und Haushalt-Produkten sind viele Stoffwechselprodukte nicht ausschliesslich humaner Herkunft, sondern werden auch von anderen Organismen, v.a. Säugetieren, ausgeschieden. Hinzu kommen die tendenziell tiefen Konzentrationen, die in natürlichen Gewässern gefunden werden (tiefer ng/L- bis pg/L-Bereich) und damit verbunden, hohe Anforderungen an die Analytik. Zu den potentiell wichtigsten Markersubstanzen gehören Steroid-Verbindungen.

Steroide

- *Cholesterol = Cholesterin (3β-cholest-5-en-3-ol)*: Cholesterin ist in nahezu allen tierischen Organismen anzutreffen, ist also nicht humanspezifisch. Im Stoffwechsel von Pflanzen und Bakterien wird es hingegen nicht gebildet (47). In ungereinigtem Abwasser im tiefen bis mittleren µg/L-Bereich, hohe Elimination in ARAs, in Oberflächengewässern 67 ± 69 ng/L (USA) (48). Durch die Darmflora wird Cholesterin überwiegend in die beiden Isomeren Coprostanol und Cholestanol und in Cholestanon umgewandelt (47).
- *Coprostanol (5β-cholestan-3β-ol)*: nicht ausschliesslich humanspezifisch (3), in ungereinigtem Abwasser 40 ± 24 µg/L (35), hohe Elimination in ARAs, ziemlich hydrophob, in Oberflächengewässern 11 ± 26 ng/L (USA) (48), in Fliessgewässern 0.4-9 ng/L (38), Halbwertszeit in Flusswasser bei 20 °C ≈ 4 Tage (49), anthropogener Marker in Sedimenten (1). Das C₅ Epimeren-Verhältnis (Coprostanol/(Coprostanol + Cholestanol)) erwies sich als guter Marker für ARA-Abwässer (50). Allerdings wird das Verhältnis stark beeinflusst durch die Bildung von Cholestanol bei hohem Algenwachstum (50) und andere Studien zeigten, dass sich das C₅ Epimeren-Verhältnis nicht unbedingt als Marker eignet (48).
- *Cholestanol (5α-cholestan-3β-ol)*: in Oberflächengewässern 3.8 ± 13 ng/L (USA) (48)

- *Epicoprostanol (5 β -cholestan-3 α -ol)*: mögliche Markersubstanz für landwirtschaftliche Aktivitäten (48), in Oberflächengewässern 0.3 ± 1.1 ng/L (USA) (48)
- *Östrogene*: werden unverändert oder als Glucuronid- oder Sulfatkonjugate ausgeschieden (28), Östradiol wird nicht ausschliesslich anthropogen ausgeschieden, mittlere Konzentrationen in ungereinigtem Abwasser 80 ng/L Östriol, 12 ng/L Östradiol, 52 ng/L Östron (Italien) (26), Elimination 95 % Östriol, 87 % Östradiol, 61 % Östron (Italien) (26), typische Konzentrationen in gereinigtem Abwasser 1-6 ng/L Östradiol, 3-9 ng/L Östron (Literaturübersicht in (26)), in Fliessgewässern bis 1.6 ng/L Östron (Deutschland) (51)
- *Weitere Steroidverbindungen* wie Androgene (z.B. Testosteron), Gestagene (z.B. Progesteron), Cortisol, Aldosteron und Gallensäuren (z.B. Cholsäure, Desoxycholsäure, Lithocholsäure, Glykocholate) dürften in eher tiefen Konzentrationen vorliegen. In ungereinigtem Abwasser 208 ng/L Testosteron (Israel) (zitiert in (52)), in gereinigtem Abwasser 50 ng/L Testosteron (Israel) (zitiert in (52)), in Fliessgewässern bis 214 ng/L Cis-Androsteron, 199 ng/L Progesteron und 214 ng/L Testosteron (USA) (12).

Weitere Verbindungen

- *Purine*: z.B. Harnsäure (2,6,8-Trihydroxypurin), nicht nur humaner, sondern auch tierischer Herkunft, schwierige Analytik
- *Urobilin*: Metabolit in menschlichem Urin (53), gut wasserlöslich, schwierige Analytik, in einem Fliessgewässer 67 ng/L (Median), bis 16 μ g/L (Japan) (49), Halbwertszeit in Flusswasser bei 20 °C \approx 1 Tag (49), wird als Markersubstanz für anthropogene Abwässer diskutiert (3, 49)

4.5 Nahrungsmittelinhaltsstoffe, Genussmittel und weiche Drogen

Nahrungsmittelinhaltsstoffe werden in der Regel gut abgebaut zu Verbindungen, die in der Umwelt mehr oder weniger ubiquitär auftreten. Einige Vertreter aus der Substanzklasse der Alkaloide gelangen jedoch primär über anthropogene Wege, via kommunale Abwasserreinigungsanlagen, in Oberflächengewässer und kommen daher als anthropogene Marker grundsätzlich in Frage.

Alkaloide

- *Coffein* (= *Thein*): Inhaltsstoff in Kaffee, Tee, Cacao und Cola, relativ hydrophil, in ungereinigtem Abwasser 7-73 µg/L (Schweiz) (54), Elimination > 81 % (54), in gereinigtem Abwasser 0.03-9.5 µg/L (Schweiz) (54), in Fließgewässern bis 410 ng/L (Schweiz), in Seen bis 164 ng/L (Schweiz) (54), biologischer und photochemischer Abbau in Seen (54)
- *Theophyllin*: ein Coffein-Metabolit, gut abbaubar (16), in Fließgewässern ≈ 1 µg/L (16)
- *Theobromin*: Inhaltsstoff in Cacao und Tee, relativ gut abbaubar (16)
- *Nicotin*: Inhaltsstoff in Tabakwaren, in Oberflächengewässern 5-32 ng/L (19, 55), anspruchsvolle Analytik
- *Cotinin*: Metabolit von Nicotin, in Fließgewässern bis 900 ng/L (USA) (12)

Weitere Verbindungen

- *BHT* (= *Ionol*, *Di-tert-butyl-hydroxytoluol*): Antioxidans in Nahrungsmitteln (Kuchen, Fertigsuppen, Kaugummi, etc.), aber auch technische Anwendungen in Salben, Crèmes, Ölen, Kunststoffen, Gummi, etc., anspruchsvolle Analytik wegen Blankproblemen, in Fließgewässern bis 100 ng/L (USA) (12)
- *Glutamat*: Geschmacksverstärker, wahrscheinlich nicht humanspezifisch
- *Süsstoffe*: Verbrauch ziemlich gering, gelangen auch durch die Nahrungsmittelindustrie in natürliche Gewässer, z.B. Aspartam (ein Dipeptidester, hydrolysiert zu ubiquitären Verbindungen), Acesulfam K (schwierig zu analysieren), Saccharin (= Sulfobenzoesäureimid), Sorbit (= Sorbitol, Glucit(ol))
- *Tetrahydrocannabinol (THC)*: Droge, Modeströmungen unterworfen

5. Auswahl von geeigneten anthropogenen Markern für die Hauptstudie

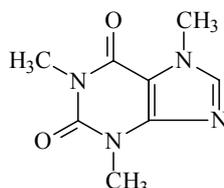
Viele der evaluierten Verbindungen vermögen die eingangs definierten Anforderungskriterien an einen anthropogenen Marker für kommunale Abwässer nur teilweise zu erfüllen. Die wichtigsten Gründe für das Ausscheiden potentieller Markersubstanzen sind folgende:

- erwartete Konzentrationen in Oberflächengewässern unterhalb oder im Bereich der analytischen Quantifizierungsgrenze,
- nicht ausreichende Herkunftsspezifität, v.a. bei Haushalt-Produkten, die auch durch gewerblich-industrielle Aktivitäten in die Umwelt gelangen und bei Stoffwechselprodukten, die durch andere Organismen ausgeschieden werden,
- fehlende Literaturdaten, insbesondere über Konzentrationen in Abwässern und Oberflächengewässern.

Aus den verbleibenden Verbindungen musste eine Auswahl für die Hauptstudie getroffen werden. Eine grosse Rolle spielten dabei analytische Überlegungen. Gesucht wurden Verbindungen, die nach Anreicherung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie mit genügender Empfindlichkeit bestimmt werden konnten, idealerweise ohne Derivatisierung. Hochleistungs-Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie, als besonders für polare Verbindungen geeignete Analysenmethode, stand leider nicht zur Verfügung.

Drei Markersubstanzen wurden schliesslich für eingehendere Studien ausgewählt: Coffein, Inhaltsstoff in Kaffee, Tee, Cacao und Cola, sowie Galaxolid und Tonalid, zwei synthetische Duftstoffe, die in vielen Haushalt-Produkten Verwendung finden.

6. Coffein, eine geeignete anthropogene Markersubstanz für kommunale Abwässer



6.1 Einleitung

Coffein ist ein Alkaloid, welches in mehr als 60 Pflanzenarten vorkommt, z.B. in den Samen des Kaffee-, Cacao- und Colastrauches und in den Triebspitzen des Teestrauches (56). Die Verbindung wird vor allem durch den Genuss der daraus hergestellten Getränke aufgenommen; eine Tasse Kaffee, Tee, Cacao und ein Glas Cola enthalten etwa 100, 50, 10, resp. 40 mg Coffein (57). Der durchschnittliche, weltweite Konsum beträgt ca. 70 mg pro Person und Tag, variiert aber je nach Land (56). So werden in der Schweiz beispielsweise etwa 300 mg Coffein/(Person Tag) konsumiert (abgeschätzt aus Daten zum Konsum von Kaffee, Tee und coffeinhaltigen Limonaden).

Ausserdem ist Coffein ein wichtiges, stimulierendes Pharmazeutikum und fördert die Wirkung verschiedener Analgetika in Husten-, Erkältungs- und Kopfwehtabletten (57). Berücksichtigt man dessen Konsum via Getränke und Nahrungsmittel, so dürfte Coffein das wohl am häufigsten konsumierte Arzneimittel sein (2). Reines Coffein wird grosstechnisch durch Decoffeinierung von Kaffee hergestellt. Coffein zählt zu den sogenannten "High Production Volume Chemicals" (58).

Coffein wurde weltweit in kommunalen Abwässern, Oberflächengewässern und Grundwässern detektiert (Literaturübersicht in (54)). Die Verbindung wurde verschiedentlich als potentiell geeignete, anthropogene Markersubstanz für kommunale Abwässer vorgeschlagen (2, 3, 48, 59-61), aber nur in wenigen Studien wurden die gefundenen Konzentrationen mit der anthropogenen Belastung eines Gewässers verglichen (48, 59, 60). Das Umweltverhalten von Coffein in natürlichen Gewässern wurde bisher kaum untersucht.

In dieser Arbeit wurden systematische Analysen von Coffein durchgeführt, im Zulauf und Ablauf von Abwasserreinigungsanlagen und in Oberflächengewässern, von abgelegenen alpinen Bergseen, zu mässig beeinträchtigten Seen und Fließgewässern im Schweizer Mittelland bis hin zu Proben aus dem Mittelmeer. Mit ergänzenden, experimentellen Studien im Labor, Massenbilanzierungen und Modellierungen wurde das Verhalten von Coffein in der aquatischen Umwelt charakterisiert. Die Eignung als anthropogene Markersubstanz für kommunale Abwässer und Abwässer aus Regenüberläufen und Regenbecken wird diskutiert.

6.2 Experimentelles

Abwasserproben

Abwasserproben wurden von dreizehn kommunalen Abwasserreinigungsanlagen aus dem Kanton Zürich zur Verfügung gestellt. Die Abwässer werden in drei oder vier Stufen gereinigt, einer mechanischen, biologischen (Belebtschlammverfahren, meist mit Nitrifikation, einige Anlagen mit Denitrifikation) und chemischen Stufe (Phosphatfällung durch Eisensalze) und teilweise mit anschliessender Sandfiltration (62). Die ausgewählten Anlagen bedienen Gemeinden mit 4500 bis 36000 Einwohnern (Tabelle 2, siehe Ergebnisse).

Proben wurden im Ablauf des Vorklärbeckens entnommen (im Folgenden als "Zulauf" bezeichnet), sowie nach der Filtration, bzw. im Ablauf des Nachklärbeckens in Anlagen ohne Filtration ("Ablauf"). Die Abwässer wurden durchflussproportional über 24 Stunden beprobt und während dieser Zeit bei $\approx 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ kühlgestellt. Die Abwasserproben aus Meilen und die Ablauf-Proben aus Küsnacht wurden zeitproportional entnommen. In der ARA Wetzikon wurde am 13./14. November 2002 ein Coffein-Tagesgang gemessen. Im Ablauf des Vorklärbeckens und Ablauf des Sandfilters wurden alle zwei Stunden durchflussproportionale Mischproben entnommen.

Die Abwasserproben wurden in Glasflaschen abgefüllt, kühlgestellt und innerhalb weniger Stunden extrahiert. Um die Lagerstabilität von Coffein zu überprüfen, wurden Abwässer aus den Vorklärbecken der ARA Horgen und Meilen während zwei Tagen bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 2-L Glasflaschen im Dunkeln inkubiert und in periodischen Abständen analysiert (siehe unten).

Oberflächengewässer

Coffein wurde in verschiedenen Seen und Fliessgewässern im Schweizer Mittelland bestimmt (Abbildung 1a). Zusätzlich wurden zwei Tessiner Bergseen (Lago Scuro, 2451 müM und Lago Cadagno, 1923 müM), sowie Wasser aus dem Mittelmeer (Südspanien, Abbildung 1b) untersucht. Die ausgewählten Seen unterscheiden sich teilweise stark bezüglich Einwohnerzahl im Einzugsgebiet, Morphologie, Hydrologie und chemisch/biologischer Eigenschaften (Tabelle 1, (63, 64)). Die Mittellandseen sind in der wärmeren Jahreszeit (April-November) stratifiziert, d.h. das wärmere Oberflächenwasser (Epilimnion) mischt sich kaum mit dem kälteren Tiefenwasser (Hypolimnion), infolge unterschiedlicher Dichte (65). Im Spätherbst oder Winter werden die Gewässer üblicherweise bis zum Seegrund durchmischt.

Abbildung 1

a) Probenahmestandorte: Seen (Ba = Baldeggersee, Ca = Lago Cadagno, Gr = Greifensee, Ha = Hallwilersee, Mu = Murtensee, Ob = Obersee, Pf = Pfäffikersee, Sc = Lago Scuro, Se = Sempachersee, Vi = Vierwaldstättersee, Wa = Walensee, Zü = Zürichsee, unteres Becken) und Fließgewässer (Gl = Glatt, Li = Limmat, MA = Mönchaldorfer Aa, Re = Reuss, UA = Ustermer Aa), b) Probenahmestandorte im Mittelmeer.

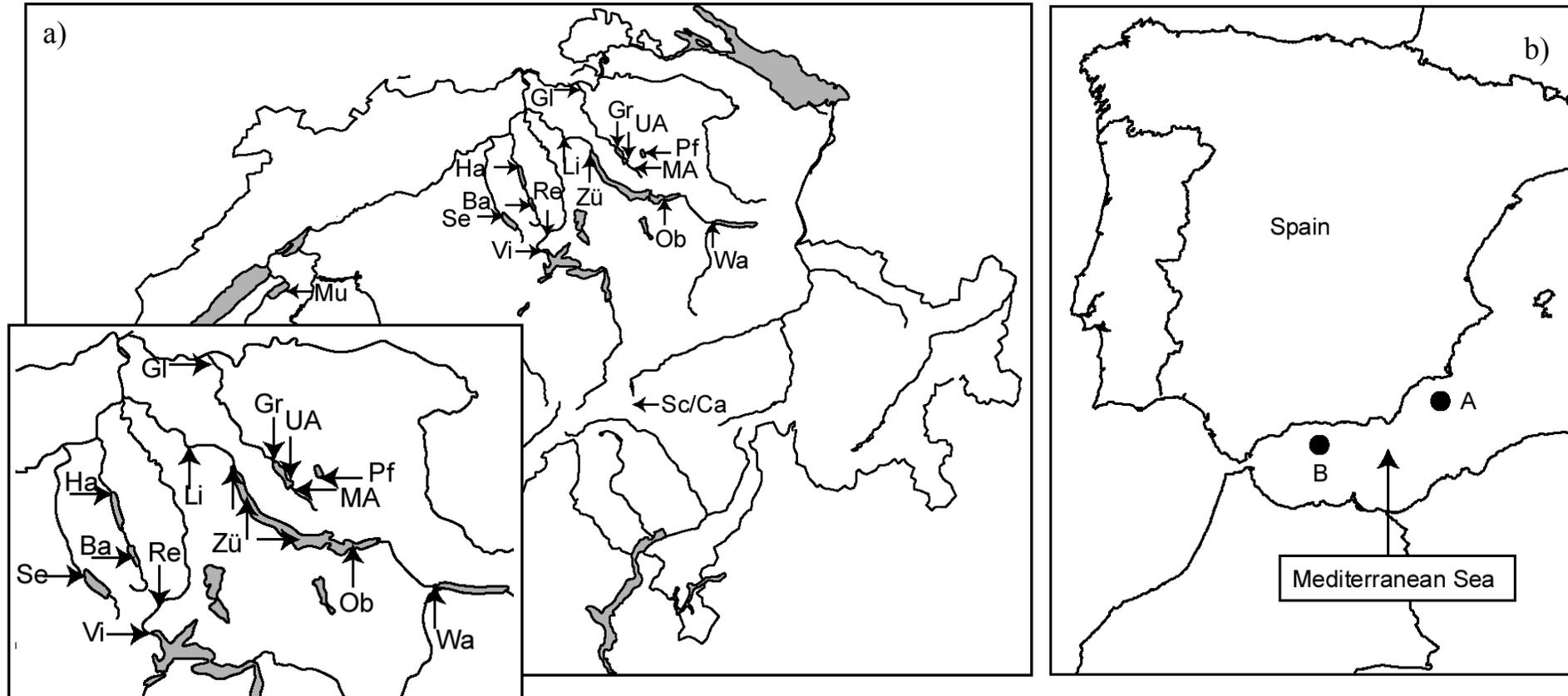


Tabelle 1

Volumen, Wasseraufenthaltszeit, Wasserdurchfluss und Einwohnerzahl im Einzugsgebiet der untersuchten Seen

See	Volumen, V [km ³]	Mittlere Wasser- aufenthaltszeit, τ [Tage]	Mittlerer Wasser- durchfluss, Q [m ³ /s]	Geschwindigkeits- konstante für Wasseraustausch, k_w [Tage ⁻¹] ^c	Einwohner im Einzugs- gebiet, P [Personen]	Einwohner pro Wasserdurchfluss, P/Q [Person m ⁻³ Tag] ^f
Walensee	2.52 ^a	530 ^a	55	0.0019	44200 ^a	0.009
Vierwaldstättersee	11.8 ^a	1240 ^a	110	0.0008	168000 ^a	0.018
Obersee	0.47 ^a	69 ^a	78	0.0145	120000 ^d	0.018
Zürichsee, unteres Becken	3.36 ^b	440 ^b	89	0.0023	330000 ^a	0.043
Murtensee	0.55 ^a	580 ^a	11	0.0017	75798 ^a	0.081
Sempachersee	0.64 ^a	5480 ^a	1.3	0.0002	11900 ^a	0.102
Hallwilersee	0.28 ^a	1390 ^a	2.3	0.0007	24300 ^a	0.120
Baldeggersee	0.17 ^a	2050 ^a	1.0	0.0005	11500 ^a	0.136
Pfäffikersee	0.06 ^b	770 ^b	0.9	0.0013	12900 ^e	0.174
Greifensee	0.15 ^b	420 ^b	4.1	0.0024	107000 ^e	0.303

^a Referenz (63)

^b Referenz (62)

^c invers zur Wasseraufenthaltszeit

^d Referenz (64)

^e Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Kanton Zürich (AWEL), Jahr 2000

^f Mass für die anthropogene Belastung eines Sees durch kommunale Abwässer

Die meisten Seen wurden an deren Ausfluss in 0-1 m Tiefe beprobt. Im Zürichsee und Greifensee wurden vertikale Konzentrationsprofile gemessen (an der tiefsten Stelle im See, im Zürichsee bei Thalwil in 1-130 m Tiefe, im Greifensee in 1-30 m Tiefe). Diese Proben wurden mit einer 10-L Niskin-Flasche entnommen. Fliessgewässer wurden in 0-1 m Tiefe beprobt, meistens als Stichproben. Abflussproportionale 24-Stunden-Mischproben wurden in der Mönchaltdorfer Aa und Ustermer Aa entnommen (Hauptzuflüsse in den Greifensee). Die Wasserproben wurden an Ort und Stelle in Glasflaschen abgefüllt, vor Licht geschützt und nach Ankunft im Labor kühlgestellt ($\approx 4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Extraktionen erfolgten meist innerhalb der nächsten Tage.

Ein "fossiles" Grundwasser (Aqui, Zürich) wurde periodisch zur Qualitätskontrolle analysiert. Dieses mehrere Tausend Jahre alte Grundwasser enthält kaum anthropogene Chemikalien (66) und wurde für Blindwertmessungen und, nach Aufstockung mit Coffein, zur Bestimmung von Wiederfindungsraten verwendet.

Festphasenextraktion, Aufreinigung und GC-MS

Die Wasserproben wurden mit $^{13}\text{C}_3$ -markiertem Coffein (C. Schaffner, EAWAG) als internem Standard versetzt, über ein Polystyrol-Divinylbenzol Adsorbens angereichert, mit Methanol und Dichlormethan eluiert, aufkonzentriert und über Silicagel aufgereinigt. Die Analyse erfolgte mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) im SIM-Modus (selected ion monitoring). Proben mit tiefen Coffein-Gehalten ($< 10\text{ ng/L}$) wurden mit GC-MS-MS-MRM (multi reaction monitoring) analysiert. Die Wiederfindungsraten lagen bei 104-127 %, Nachweisgrenzen bei $\approx 2\text{ ng/L}$ (Oberflächengewässer), resp. $\approx 10\text{ ng/L}$ (gereinigtes Abwasser). Details zur Analytik können Referenz (54) entnommen werden.

Inkubation von Coffein in Seewasser am Sonnenlicht und im Dunkeln

Um das Abbauverhalten von Coffein in Seewasser zu untersuchen, wurden verschiedene Inkubationsexperimente durchgeführt. Unfiltriertes Wasser aus dem Greifensee, beprobt am 21. Mai 2001, wurde in vier Glasflaschen abgefüllt und mit einer wässrigen Coffein-Stammlösung versetzt, um eine Anfangskonzentration von $1.3\text{ }\mu\text{g/L}$ zu erhalten. Zwei klare Duranglasflaschen wurden anschliessend während 42 Tagen natürlichem Sonnenlicht ausgesetzt (Wädenswil, $47^{\circ} 14' \text{ N}$, $8^{\circ} 40' \text{ E}$, 22. Mai - 03. Juli 2001), zwei Braunglasflaschen wurden im Dunkeln belassen. Je eine Flasche wurde vorgängig autoklaviert. Periodisch wurden Aliquote entnommen, extrahiert und analysiert. Folgende Prozesse wurden in den vier Ansätzen erfasst:

	Sonnenlicht	Dunkel
nicht-steril	photochemischer Abbau	dunkel-chemischer Abbau
	dunkel-chemischer Abbau	mikrobiologischer Abbau
	mikrobiologischer Abbau	
steril (autoklaviert)	photochemischer Abbau	dunkel-chemischer Abbau
	dunkel-chemischer Abbau	

In separaten Laborexperimenten wurde ausserdem die Quantenausbeute der direkten Photolyse von Coffein bestimmt. Experimentelle Details sind in Referenz (54) genauer beschrieben.

Modellierung der Coffein-Konzentrationen im Zürichsee

Zwischen März und November 2001 wurden im Zürichsee bei Thalwil regelmässig Coffein-Analysen durchgeführt, monatlich im Epilimnion (5 m) und alle zwei Monate über die ganze Seetiefe (1-130 m). Diese Daten wurden mit dem Simulationsprogramm AQUASIM modelliert (67). Seen werden in diesem Programm durch ein eindimensionales, vertikales Modell beschrieben, d.h. die horizontale Durchmischung wird als rasch angenommen. Die vertikale Durchmischung wird durch tiefen- und zeitabhängige turbulente Diffusionskoeffizienten beschrieben, die mit Hilfe der Wärmebudgetmethode (68) aus den monatlich gemessenen Temperaturprofilen (Daten von (69)) abgeschätzt wurden. Der Wasseraustausch wurde durch die täglichen Abflussdaten der Limmat simuliert (70).

Die im Modell berücksichtigten Eliminationsprozesse für Coffein waren Wasseraustausch, biologischer Abbau und indirekter photochemischer Abbau durch Reaktion mit HO[•] Radikalen (siehe Ergebnisse). Die einzige veränderbare Variable zur Simulation der gemessenen Coffein-Konzentrationen waren die monatlichen Coffein-Einträge in den See (für Details siehe (54)).

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Gleichmässige Frachten von Coffein im Zulauf von Abwasserreinigungsanlagen

Die Coffein-Konzentrationen in 24-Stunden-Mischproben der Zuläufe der untersuchten Abwasserreinigungsanlagen lagen zwischen 7 und 73 $\mu\text{g/L}$ (Tabelle 2). Die relativ grossen Unterschiede erklären sich durch den unterschiedlichen Abwasserdurchfluss zum Zeitpunkt der Probenahmen und die unterschiedlichen Einwohnerzahlen. Die entsprechenden normierten Frachten streuten viel weniger und betragen $15.8 \pm 3.8 \text{ mg}/(\text{Person Tag})$.

Diese Daten beziehen sich auf Messungen in Proben vom Ablauf der Vorklärbecken (keine Rohwasserproben). Coffein scheint jedoch im Vorklärbecken kaum eliminiert zu werden. So unterschieden sich die Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des Vorklärbeckens der ARA Männedorf um weniger als 2 % (gemessen am 23. und 24. April, 2002). Lagerungsversuche mit Wasser aus den Vorklärbecken der ARA Horgen und Meilen zeigten ausserdem, dass die Coffein-Konzentrationen bei Inkubation (20 °C, 2 Tage) nur geringfügig abnahmen (< 5 %). Die Konzentrationen im Ablauf des Vorklärbeckens können daher auch für die Berechnung von Coffein-Frachten in Rohwasser verwendet werden.

Diese Frachten reflektieren Konsum, Metabolismus und Ausscheidung von Coffein, aber auch Einträge von Coffein durch nicht konsumierte und direkt ausgeschüttete Getränke und Nahrungsmittel, sowie allfälligen Coffein-Abbau im Kanalisationsnetz. Coffein (1,3,7-Trimethylxanthin) wird in der menschlichen Leber zu mehr als 20 Metaboliten umgesetzt, v.a. zu Dimethylxanthinen (Paraxanthin, Theobromin, Theophyllin), Dimethyl- und Monomethyl-Harnsäuren und Uracil-Derivaten (56). Zwischen 0.5 und 10 % werden unmetabolisiert über die Nieren ausgeschieden (zitiert in (2, 3, 60, 61)). Unter Annahme eines Coffein-Konsums von $\approx 300 \text{ mg}/(\text{Person Tag})$ würden die gefundenen Frachten von $\approx 16 \text{ mg}/(\text{Person Tag})$ in ungereinigtem Abwasser einer kollektiven Ausscheidungsrate von $\approx 5 \%$ entsprechen, was im Bereich der oben zitierten Literaturwerte liegt. Allerdings muss dieser Wert als grobe Schätzung betrachtet werden, wegen der oben erwähnten Direkteinträge und möglichem Abbau im Kanalisationsnetz.

Tabelle 2

Konzentrationen und Frachten von Coffein im Zulauf und Ablauf von Abwasserreinigungsanlagen aus dem Kanton Zürich

ARA	Einwohner	Probenahme-Datum	Durchfluss [m ³ /Tag]	Zulauf		Ablauf		Elimination [%]	
				Konz. [µg/L]	Fracht [mg/(Person Tag)]	Konz. [ng/L]	Fracht [mg/(Person Tag)]		
Gossau ^a	11000	24.01.2001	3456	37	12	123	0.04	99.7	
Uster ^a	36000	13.02.2001	14250	42	17	74	0.03	99.8	
Pfäffikon ^a	9200	13.02.2001	3177	48	17	355	0.12	99.3	
Wetzikon ^a	19000	28.03.2001	15024	21	17	<50 ^h	<0.04	>99.8	
Maur ^a	4490	28.03.2001	3500/2940 ^c	24	19	113	0.07	99.6	
Bubikon-Dürnten ^a	5650	16.07.2001	5322	14	13	50	0.05	99.6	
Knonau ^a	5000	16.07.2001	6028	9	10	54	0.07	99.4	
Männedorf ^a	9044	23.04.2002	4340	73	35 ^d	56	0.03	99.9	
Männedorf ^a	9044	24.04.2002	14243	29	46 ^d	92	0.15	99.7	
Küsnacht ^a	16475	23.04.2002	6574	42	17	41	0.02	99.9	
Küsnacht ^a	16475	24.04.2002	30105	7	14	28	0.05	99.6	
Horgen ^b	20560	15.04.2002	11900	19	11	502	0.29	97.3	
Meilen ^b	22000	15.04.2002	10318	50	23	9480	4.45	80.9	
Meilen ^b	22000	24.06.2002	12000	30	16	1240	0.68	95.8	
Thalwil ^b	19548	24.06.2002	17229	33	29 ^e	118	0.10	99.6	
Wädenswil ^b	19000	24.06.2002	15122	26	21	2360	1.88	91.0	
Mittelwert ± Standardabweichung					15.8 ± 3.8 ^f		0.06 ± 0.03 ⁱ		99.6 ± 0.2 ⁱ
Median					17 ^g		0.06 ^g		99.6 ^g

^a ARA mit Schlammalter > 5 Tage, persönliche Mitteilung, M. Koch (AWEL)

^b ARA mit Schlammalter ≤ 5 Tage, persönliche Mitteilung, M. Koch (AWEL)

^c Zulauf/Ablauf

^d Ausreisser gemäss Grubbs Test (95%)

^e ARA erhält Abwasser aus Kaffee-Industrie

^f ohne Berücksichtigung der ARA Männedorf und Thalwil

^g alle Daten berücksichtigt

^h Quantifizierungsgrenze ≈ 50 ng/L für diese Probe, wegen tiefer Wiederfindungsrate

ⁱ für Abwasserreinigungsanlagen mit Schlammalter > 5 Tage

Coffein im Ablauf von Abwasserreinigungsanlagen, hohe Elimination

In gereinigtem Abwasser waren die Konzentrationen deutlich tiefer als in den entsprechenden Zulaufproben, nämlich 0.03-9.5 µg/L (Tabelle 2). Die Elimination von Coffein betrug > 80 %, was primär biologischem Abbau zugeschrieben werden kann (2, 71). In 10 von 13 Anlagen wurden gar mehr als 99 % des Coffeins eliminiert. Die durchschnittliche Fracht im behandelten Abwasser dieser Anlagen betrug 0.06 ± 0.03 mg/(Person Tag). Das sind weniger als 0.1 % des geschätzten Coffein-Konsums.

In drei Abwasserreinigungsanlagen (Horgen, Meilen und Wädenswil) war die Coffein-Elimination deutlich weniger effizient (80.9-97.3 %), mit Frachten von 0.29-4.4 mg/(Person Tag) im gereinigten Abwasser. In diesen Anlagen ist das Schlammalter tiefer (≤ 5 Tage) als in den anderen untersuchten Abwasserreinigungsanlagen (> 5 Tage), was möglicherweise den weniger effizienten Abbau von Coffein erklärt. Das Schlammalter entspricht der durchschnittlichen Aufenthaltszeit von Mikroorganismen im Belebtschlamm und bestimmt die Adaptionszeit für Mikroorganismen auf ein Substrat. Das Schlammalter wird üblicherweise angenähert durch den Quotienten Gewicht des gesamten Belebtschlammes pro Gewicht an täglich entferntem Überschussschlamm.

Ausgeprägter Tagesgang von Coffein in ARA Wetzikon

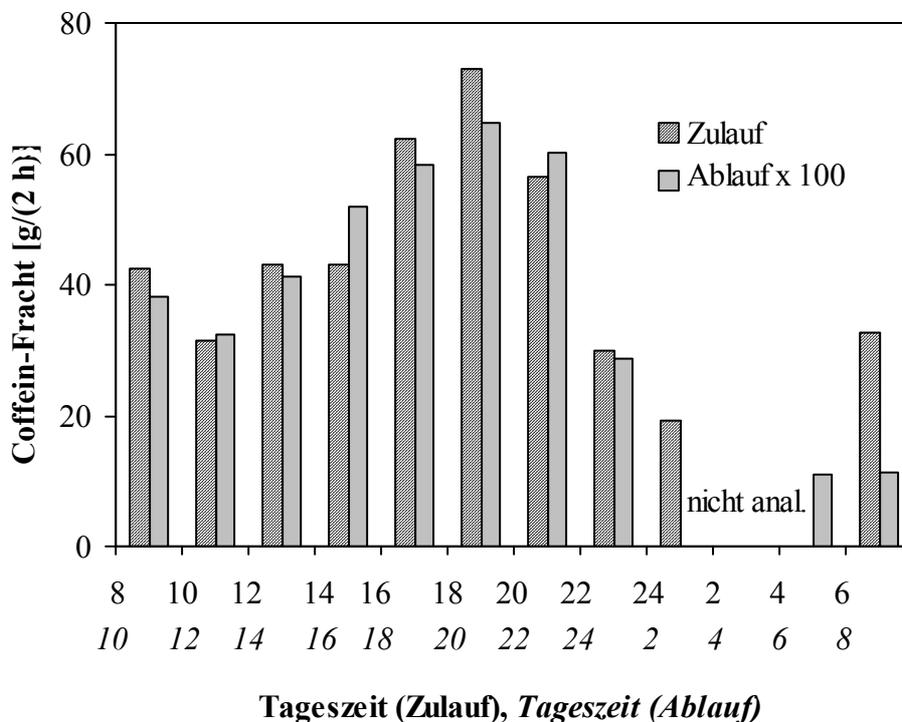
Vom 13. auf den 14. November 2002 wurden in der ARA Wetzikon alle zwei Stunden durchflussproportionale Proben im Ablauf des Vorklärbeckens und im Ablauf des Sandfilters entnommen und auf Coffein analysiert (bei zwei Proben zwischen morgens 2 und 6 Uhr fiel das automatische Probenahmegerät aus). Während der beprobten 24 Stunden passierten 14925 m³ Abwasser die Anlage (Trockenwetteranfall). Das Abwasser im Ablauf des Sandfilters gelangte etwa einen Tag früher in die Abwasserreinigungsanlage, d.h. die Messungen im Ablauf des Vorklärbeckens und im Ablauf des Sandfilters betreffen nicht dasselbe Wasserpaket.

Die unter Berücksichtigung der aktuellen Durchflussdaten errechneten 2-Stunden Frachten zeigten einen mehr oder weniger sinus-förmigen Tagesgang (Abbildung 2). Im Ablauf des Vorklärbeckens wurden die höchsten Frachten am Abend zwischen 18 und 20 Uhr gefunden und dürften das am Morgen/Vormittag konsumierte Coffein anzeigen. Die Zeitdifferenz von etwa einem halben Tag ergibt sich aus der Zeitverzögerung zwischen Konsum und Ausscheidung, der Aufenthaltszeit im Kanalisationsnetz und der Aufenthaltszeit im Vorklärbecken (≈ 1 Stunde).

Im Ablauf des Sandfilters wurde ein sehr ähnlicher Tagesgang mit ≈ 100 -mal tieferen Frachten (durchschnittliche Elimination 99.1 %) und einer Zeitverschiebung von etwa 26 Stunden beobachtet. In der Ustermer Aa, in welche die gereinigten Abwässer der ARA Wetzikon eingeleitet werden, wird daher ebenfalls ein ausgeprägter Tagesgang der Coffein-Konzentration erwartet.

Abbildung 2

Tagesgang der Coffein-Frachten im Ablauf des Vorklärbeckens und im Ablauf des Sandfilters in der ARA Wetzikon, gemessen zwischen dem 13. November 2002 (8 Uhr) und 14. November 2002 (8 Uhr) in 2-Stunden-Mischproben. Die Zeitdifferenz zwischen Ablauf Vorklärbecken und Ablauf Sandfilter beträgt ca. 26 Stunden.



Ubiquitäres Vorkommen in Oberflächengewässern

Trotz der generell hohen Eliminationsraten in Abwasserreinigungsanlagen wurde Coffein in den untersuchten Schweizer Seen und Fließgewässern ubiquitär gefunden (6-410 ng/L), mit Ausnahme der zwei Bergseen (< 2 ng/L, Tabelle 3). Die Verbindung wurde auch im Oberflächenwasser des Mittelmeers detektiert (5 m, 4-5 ng/L), nicht aber in tieferem Wasser an derselben Stelle (150 m, < 2 ng/L). Zur Illustration zeigt Abbildung 3 Chromatogramme von Proben aus dem Zürichsee, dem Mittelmeer und "fossilem" Grundwasser (Blindprobe).

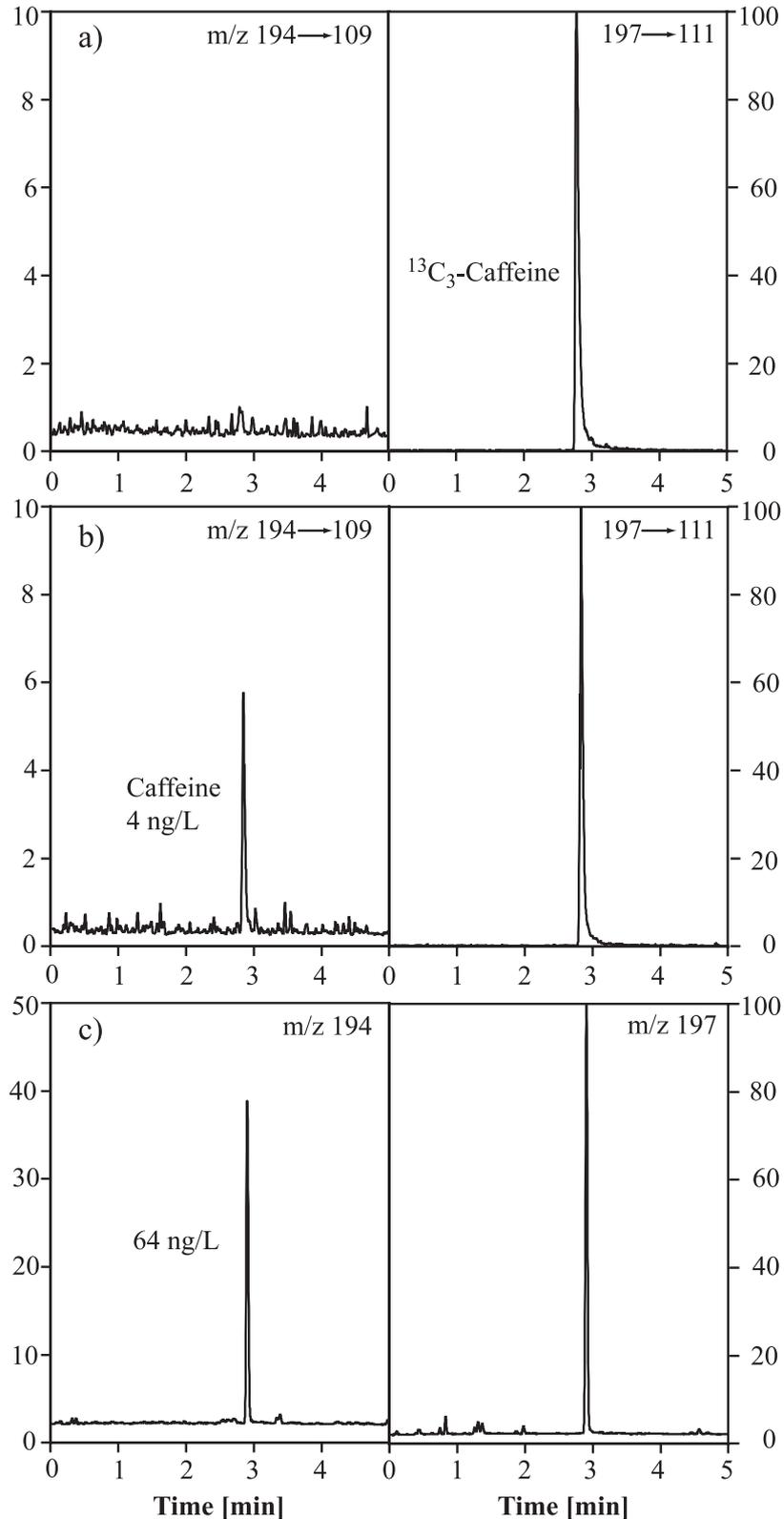
Table 3*Coffein-Konzentrationen in Schweizer Seen und Fließgewässern und in Meerwasser*

Seen ^a	Datum	Coffein [ng/L]
Lago Scuro	24.07.2001	< 2 ^b
Lago Cadagno (Ausfluss, Foss)	24.07.2001	< 2 ^b
Walensee (Ausfluss, Linth)	07.03.2001	6
Vierwaldstättersee (Ausfluss, Reuss)	12.02.2001	14
Obersee (Seemitte bei Lachen, 2 m)	05.03.2001	32
Zürichsee (Seemitte bei Stäfa, 2 m)	05.03.2001	47
Zürichsee (Seemitte bei Thalwil, 5 m)	März-Nov 01	37-82
Zürichsee (Seemitte bei Thalwil, 130 m)	März-Nov 01	19-27
Zürichsee (Ausfluss, Limmat)	07.03.2001	39
	26.03.2001	42
Murtensee (Murten)	06.04.2001	64
Sempachersee (Ausfluss, Suhre)	12.02.2001	20
Hallwilersee (Ausfluss, Aabach)	12.02.2001	32
Baldeggersee (Seemitte, 2.5 m)	12.02.2001	50
Pfäffikersee (Ausfluss, Aa)	24.01.2001	38
Greifensee (Seemitte, 1 m)	Juni-Sep 02	86-112
Greifensee (Seemitte, 30 m)	Juni-Sep 02	48-79
Greifensee (Ausfluss, Glatt)	24.01.2001	64
	05.04.2001	92
	03.05.2001	164
Fließgewässer		
Reuss (unterhalb ARA Luzern) ^c	12.02.2001	184
Limmat (unterhalb ARA Zürich, gleiches Ufer) ^c	07.03.2001	64
Limmat (unterhalb ARA Zürich, gegenüberliegendes Ufer) ^c	07.03.2001	48
Mönchaldorfer Aa (Mündung in Greifensee) ^d	Juni-Sep 02	62-410
Ustermer Aa (Mündung in Greifensee) ^d	Juni-Sep 02	103-400
Glatt (Mündung in Rhein) ^c	05.04.2001	250
	03.05.2001	94
Mittelmeer		
Südspanien, Standort A, 37° 9' N, 0° 56' W (5 m)	26.05.2001	5
Standort B, 36° 21' N, 3° 47' W (5 m) ^e	28.05.2001	4
Standort B, 36° 21' N, 3° 47' W (150 m)	28.05.2001	< 2 ^b

^a Probenahmetiefe 0-1 m, wenn ohne Angabe^b Detektionsgrenze^c Stichproben, Probenahmetiefe 0-1 m^d abflussproportionale Wochensammelproben^e v.a. Wasser aus dem Atlantik

Abbildung 3

GC-MS-MS-MRM Chromatogramme von a) "fossilem" Grundwasser (Blindprobe) und b) Oberflächenwasser aus dem Mittelmeer (5 m, 28.05.2001), c) GC-MS-SIM Chromatogramm einer Probe aus dem Zürichsee (5 m, 08.08.2001). Die Graphiken links zeigen die Elution von Coffein, die Graphiken rechts die Elution von $^{13}\text{C}_3$ -Coffein. Start der Datenerfassung bei 180 °C. Intensitäten sind bezüglich des internen Standards normiert. Beachte die unterschiedlichen Skalen der Coffein-Chromatogramme.



In den Mittellandseen variierten die Konzentrationen zwischen 6 ng/L im Walensee (schwach besiedeltes Einzugsgebiet) und 164 ng/L im Greifensee (dicht besiedelt). Ein kontinuierlicher Konzentrationsanstieg wurde entlang des Transekts Walensee (6 ng/L), Obersee (32 ng/L), Zürichsee (47 ng/L) und Limmat (64 ng/L) beobachtet (Wasserproben aus 0-2 m Tiefe, Probenahme am 05.-07. März 2001). All diese Daten deuten auf eine Abhängigkeit von der Einwohnerzahl im Einzugsgebiet hin.

Detaillierte Coffein-Analysen im Zürichsee zeigten, je nach Saison, stark tiefenabhängige Konzentrationen (Abbildungen 4, 5a). Die höchsten Werte wurden während des Sommers im Epilimnion gefunden, da die Coffein-Einträge primär in diese Wasserschicht erfolgen und die Durchmischung mit dem Hypolimnion zu dieser Jahreszeit eingeschränkt ist. Während der Zirkulationszeit waren die Konzentrationen über die ganze Seetiefe mehr oder weniger gleich (vgl. März-Profil in Abbildung 4). Um Coffein-Konzentrationen verschiedener Seen miteinander zu vergleichen, berücksichtigt man daher idealerweise nur Daten während der Zirkulationszeit.

Die anthropogene Belastung eines Sees durch kommunale Abwässer nimmt mit steigender Einwohnerzahl im Einzugsgebiet zu. Gegenläufig verhält sich der Wasserdurchfluss (Verdünnungseffekt). Das Verhältnis Einwohner (P) pro Wasserdurchfluss (Q, Tabelle 1) ist daher ein Mass für anthropogene Belastung. Die Konzentration (c) einer geeigneten Markersubstanz sollte mit diesem Wert korrelieren:

$$c \propto \frac{P}{Q} = \frac{P \times \tau}{V}$$

wobei V das Seevolumen und τ die mittlere Wasseraufenthaltszeit bedeuten. Abbildung 6 zeigt die entsprechende graphische Auftragung der zwischen Januar und April 2001 an den Ausflüssen von 8 Seen gemessenen Coffein-Konzentrationen, gegen den Parameter Einwohner pro Wasserdurchfluss. Die gute, lineare Korrelation bestätigt die Eignung von Coffein als quantitativer anthropogener Marker. Abweichungen von der Korrelation können beispielsweise ein unterschiedliches Konsumverhalten, zusätzliche Einträge oder ein unterschiedliches Eliminationsverhalten in Abwasserreinigungsanlagen oder Seen anzeigen (siehe Eliminationsprozesse).

Abbildung 4

Vertikale Konzentrationsprofile von Coffein im Zürichsee, 2001. Kurven repräsentieren simulierte Daten, die ausgezogene Linie ohne Berücksichtigung von biologischem Abbau, die gestrichelte Linie mit Berücksichtigung von biologischem Abbau, siehe Text.

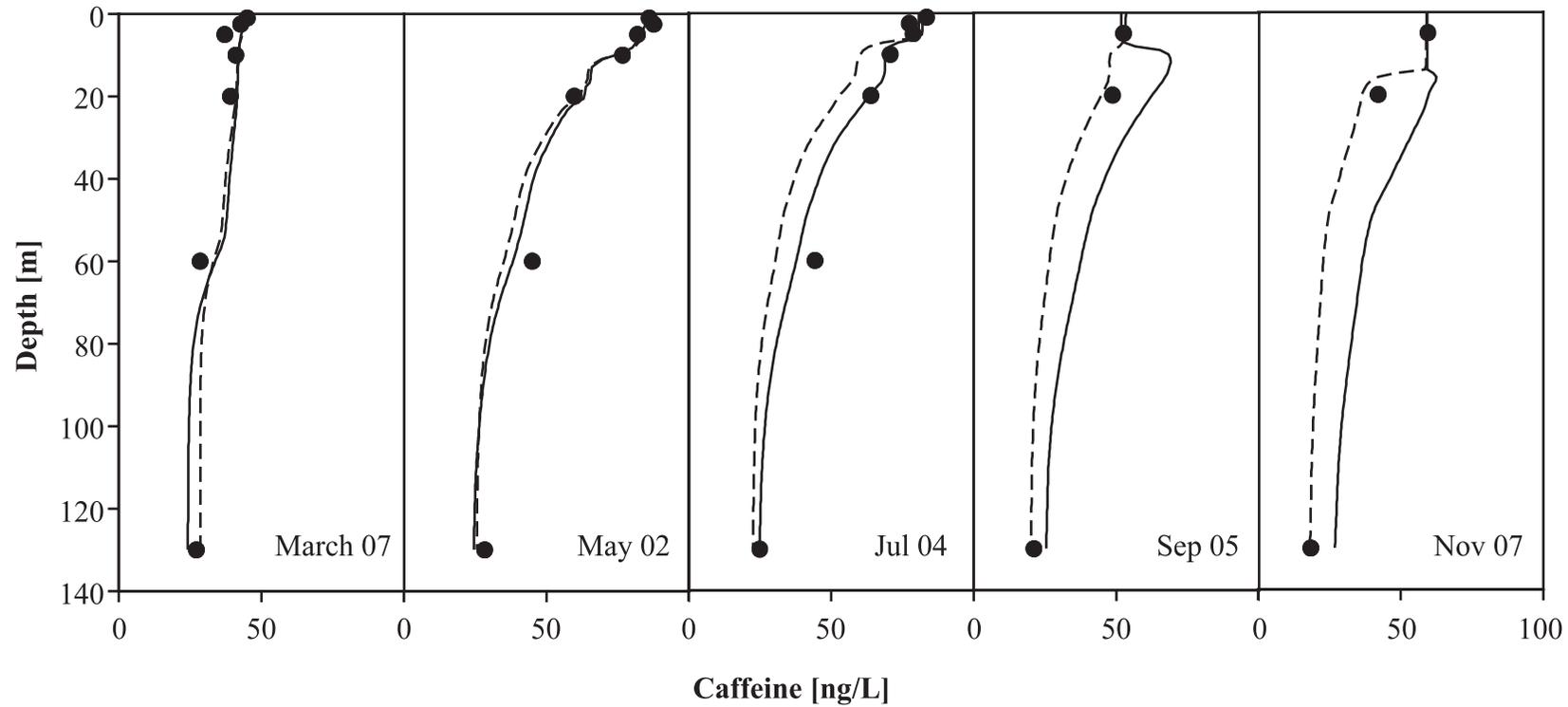


Abbildung 5

a) Saisonale Konzentrationen von Coffein im Epilimnion (5 m) und Hypolimnion (130 m) des Zürichsees, 2001. Kurven repräsentieren simulierte Daten, die ausgezogene Linie ohne Berücksichtigung von biologischem Abbau, die gestrichelte Linie mit Berücksichtigung von biologischem Abbau, siehe Text. b) Saisonale Coffein-Einträge (helle Balken, ohne biologischen Abbau; Summe von hellen und dunkeln Balken, mit biologischem Abbau) und Niederschlagsereignisse (Anzahl Tage pro Monat mit > 5 mm Niederschlag, Kreise).

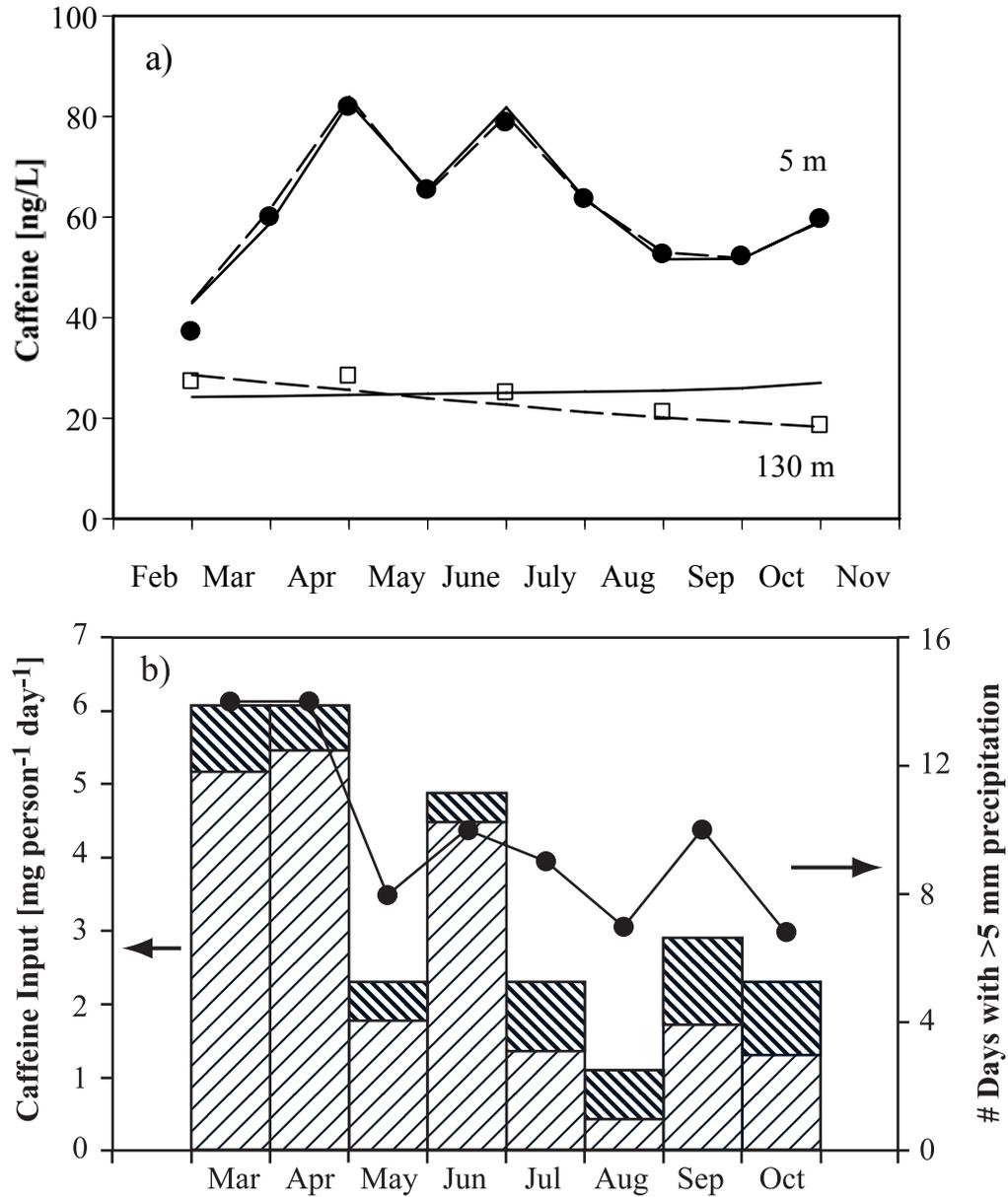
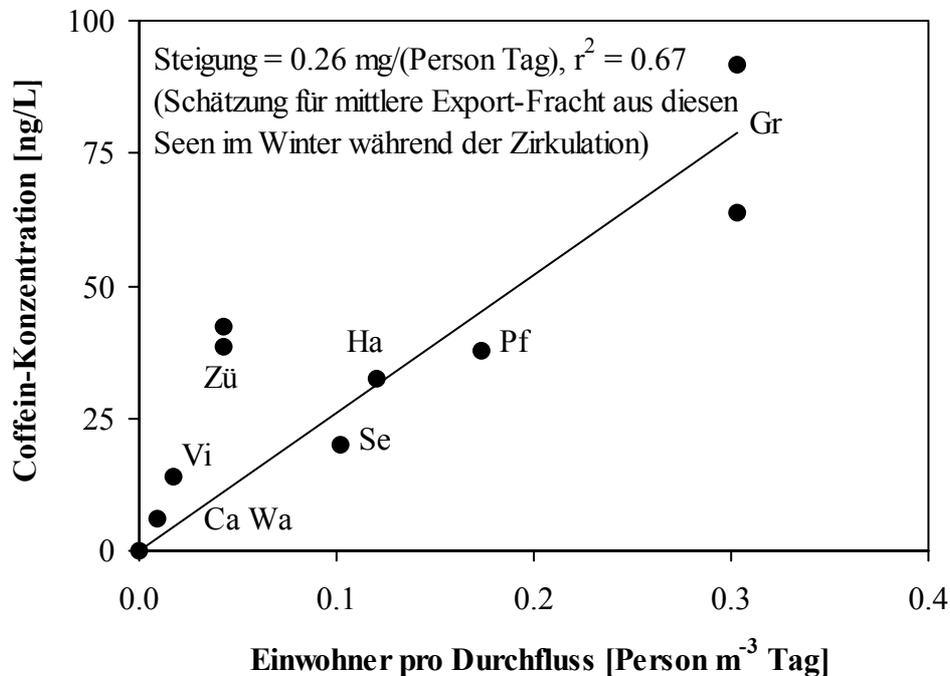


Abbildung 6

Coffein-Konzentrationen in Schweizer Seen während der Zirkulationszeit, aufgetragen gegen die Einwohnerzahl im Einzugsgebiet pro Wasserdurchfluss. Die Seen wurden zwischen Januar und April 2001 (Ca im Juli) an deren Ausflüssen beprobt. Ca = Lago Cadagno, Gr = Greifensee, Ha = Hallwilersee, Pf = Pfäffikersee, Se = Sempachersee, Vi = Vierwaldstättersee, Wa = Walensee, Zü = Zürichsee.



In den untersuchten Fließgewässern wurden tendenziell höhere Coffein-Konzentrationen von bis zu 410 ng/L gemessen (Tabellen 3-5). Die zeitlich-örtlichen Variationen waren erwartungsgemäss noch ausgeprägter als in Seen. In der Mönchaldorfer Aa beispielsweise sank die Konzentration innerhalb von nur einer Woche von 410 auf 62 ng/L (Tabelle 4, abflussproportionale Wochensammelproben, Interpretation siehe später). Beispiele für örtliche Schwankungen lieferten Analysen in der Reuss und in der Limmat. In der Reuss wurde eine deutliche Zunahme der Coffein-Konzentration von 14 ng/L oberhalb auf 184 ng/L unterhalb der ARA Luzern gefunden. Die Limmat, ≈ 6 km unterhalb der ARA Werdhölzli (Zürich), zeigte Konzentrationen von 64 ng/L am gleichen und 48 ng/L am gegenüberliegenden Ufer bezüglich der ARA, war also lateral nicht vollständig durchmischt.

Diese drei Beispiele illustrieren, dass Fließgewässer die Einleitung von Abwasser sehr rasch und sensitiv anzeigen. Seen sind hingegen besser geeignet, um die längerfristige, durchschnittliche Abwasserbelastung in einer Region zu erfassen.

Tabelle 4

Konzentrationen und Frachten von Coffein in abflussproportionalen Wochensammelproben der Mönchaldorfer Aa (25700 Einwohner) im Sommer 2002, Niederschlagsdaten, Abflussdaten und geschätzter Anteil unbehandelter Abwässer aus Überläufen in Abwasserreinigungsanlagen.

Probenahme-Datum	Konzentr. [ng/L]	Fracht [mg/(Person Tag)]	Niederschläge in Uster ^b [mm/Tag]	Abfluss ^b [m ³ /s]	Überläufe [%]
18.-24.06.	321	0.37	3.6	0.34	2.0
25.-30.06. ^a	359	0.49	4.9	0.40	2.7
01.-07.07.	303	0.50	3.6	0.49	2.8
08.-14.07.	173	0.19	2.4	0.33	0.9
15.-21.07.	256	0.94	7.3	1.09	5.6
26.08.-01.09.	410	1.02	5.9	0.74	6.1
02.-08.09.	62	0.13	0.6	0.61	0.5
09.-15.09.	121	0.22	2.7	0.54	1.0
16.-22.09.	328	1.57	8.5	1.42	9.6

^a 6 Tages-Periode

^b Durchschnittswerte

Tabelle 5

Konzentrationen und Frachten von Coffein in abflussproportionalen Wochensammelproben der Ustermer Aa (76800 Einwohner) im Sommer 2002, Niederschlagsdaten, Abflussdaten und geschätzter Anteil unbehandelter Abwässer aus Überläufen in Abwasserreinigungsanlagen.

Probenahme-Datum	Konzentr. [ng/L]	Fracht [mg/(Person Tag)]	Niederschläge in Uster ^c [mm/Tag]	Abfluss ^c [m ³ /s]	Überläufe [%]
17.-24.06. ^a	176	0.30	3.2	1.52	1.6
25.-30.06. ^b	113	0.18	4.9	1.44	0.8
01.-07.07.	188	0.22	3.6	1.02	1.0
08.-14.07.	282	0.33	2.4	1.04	1.7
15.-21.07.	292	0.76	7.3	2.33	4.5
26.08.-01.09.	274	0.70	5.9	2.27	4.1
02.-08.09.	103	0.30	0.6	2.57	1.5
09.-15.09.	203	0.41	2.7	1.80	2.3
16.-22.09.	400	0.86	8.5	1.92	5.1

^a 8 Tages-Periode

^b 6 Tages-Periode

^c Durchschnittswerte

Elimination von Coffein in Seen

Für Massenbilanzierungen von Coffein in Seen ist es wichtig, die Prozesse zu quantifizieren, die zu einer Elimination der Verbindung führen können, wie beispielsweise Wasseraustausch, Sedimentation, Verflüchtigung, biologischer, chemischer und photochemischer Abbau.

Wasseraustausch. Durch abfließendes Wasser wird Coffein kontinuierlich aus einem See entfernt. Der Beitrag des Wasseraustausches kann aus der mittleren Wasseraufenthaltszeit (τ) abgeschätzt werden. Die entsprechenden, durchschnittlichen Geschwindigkeitskonstanten für den Wasseraustausch ($k_w = \tau^{-1}$) sind invers zur Wasseraufenthaltszeit und variieren beträchtlich von See zu See (0.0002 Tage⁻¹ im Sempachersee und 0.014 Tage⁻¹ im Obersee, Tabelle 1). Während der Stratifikation der Seen ist der Wasseraustausch im Epilimnion deutlich rascher (5-10 ×), abhängig von der Tiefe und vom Verlauf der Thermokline (65).

Sorption/Sedimentation, Verflüchtigung. In Oberflächengewässern liegt Coffein nur in gelöster Form vor (48). Auf Grund des kleinen Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log P_{OW} \approx 0$ bei pH 7.4, zitiert in (56)) wird Sorption und anschließende Sedimentation als unwichtiger Eliminationsprozess betrachtet. Ebenso wird Verflüchtigung, wegen der kleinen Henry-Konstanten, als vernachlässigbar eingestuft (1.9×10^{-19} atm m³ mol⁻¹, zitiert in (72), Wasserlöslichkeit, 21.7 g/L bei 20 °C, zitiert in (56)).

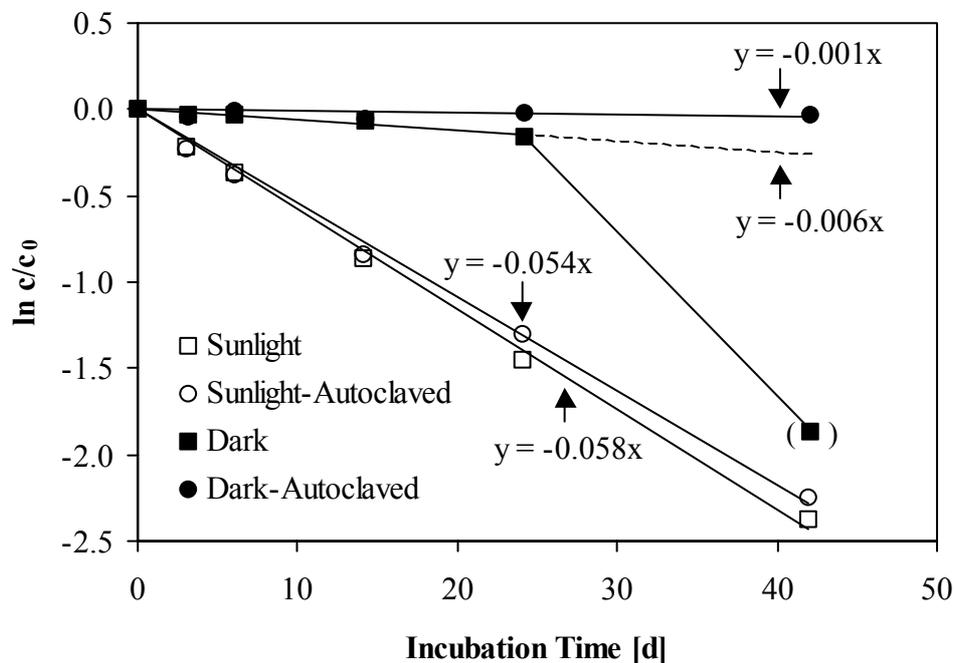
Biologischer und chemischer Abbau. Die Bedeutung von biologischem, chemischem und photochemischem Abbau von Coffein in Seewasser wurde mit verschiedenen Inkubationsexperimenten studiert, am Sonnenlicht, im Dunkeln, unter sterilen und nicht-sterilen Bedingungen (Abbildung 7). In autoklaviertem Seewasser wurde im Dunkeln praktisch keine Elimination von Coffein beobachtet ($k_{chem} \approx 0.001$ Tage⁻¹), so dass dunkel-chemischer Abbau ausgeschlossen werden konnte. Im entsprechenden nicht-sterilen Ansatz wurde Coffein langsam abgebaut, anfangs mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten von ≈ 0.006 Tage⁻¹, was als biologischer Abbau interpretiert wurde (Annahme einer Kinetik erster Ordnung). Zwischen Tag 24 und 42 nahm die Konzentration plötzlich von 1.1 auf 0.2 µg/L ab, was aber als Artefakt betrachtet wurde (54). Die Differenz der Geschwindigkeitskoeffizienten zwischen nicht-sterilen und sterilen Bedingungen, die in den belichteten Flaschen beobachtet wurde (≈ 0.004 Tage⁻¹), liefert eine weitere Schätzung für den biologischen Abbau.

Unter natürlichen Bedingungen in einem See ist der Beitrag des biologischen Abbaus allerdings schwer quantifizierbar, da er von verschiedenen Parametern abhängt wie der

mikrobiellen Aktivität, den Nährstoffverhältnissen, der Temperatur, der Wassertiefe, etc. Die oben abgeschätzten Geschwindigkeitskoeffizienten von $0.004\text{-}0.006 \text{ Tage}^{-1}$ dürften die Bedeutung des biologischen Abbaus eher überschätzen, da die Inkubationsexperimente mit einem eutrophen Seewasser bei einer hohen Temperatur ($\approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt wurden. In den untersuchten Seen liegen die mittleren, jährlichen Temperaturen unter $10 \text{ }^\circ\text{C}$, so dass durchschnittliche Geschwindigkeitskoeffizienten auf $k_{\text{bio}} < 0.003 \text{ Tage}^{-1}$ geschätzt werden.

Abbildung 7

Abbau von Coffein in Wasser aus dem Greifensee inkubiert unter verschiedenen experimentellen Bedingungen. Auftragung gemäss einer Kinetik erster Ordnung ($c = \text{Konzentration}$, $c_0 = \text{Anfangskonzentration}$).



Photochemischer Abbau. In den Inkubationsflaschen, die natürlichem Sonnenlicht ausgesetzt wurden, nahmen die Coffein-Konzentrationen gemäss Kinetiken erster Ordnung und mit Halbwertszeiten von ungefähr 12 Tagen ab (Abbildung 7). Die Geschwindigkeitskoeffizienten betragen 0.058 Tage^{-1} in nicht-autoklaviertem Seewasser resp. 0.054 Tage^{-1} in autoklaviertem Seewasser.

Weitere Experimente zeigten, dass der beobachtete Abbau von Coffein primär auf indirektem Wege durch Reaktion mit photochemisch gebildeten HO^\cdot Radikalen erfolgt (für Details siehe (54)). Deren Konzentration in einem See kann abgeschätzt werden aus der aktuellen Globalstrahlung, der Lichtabschwächung mit der Wassertiefe, der Nitratkonzentration (hauptverantwortlich für die Bildung der Radikale) und den Konzentrationen an

gelöstem, organischem Kohlenstoff, Karbonat und Bikarbonat (Abbau der Radikale) ((73-75), Daten von (69, 76, 77)).

Damit konnten durchschnittliche Geschwindigkeitskoeffizienten für den photochemischen Abbau von Coffein unter natürlichen Bedingungen abgeschätzt werden, beispielsweise für den Greifensee $k_{\text{photo}} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ Tage}^{-1}$ und für den Zürichsee $k_{\text{photo}} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ Tage}^{-1}$. Diese Werte sind deutlich tiefer als die in den Inkubationsexperimenten beobachteten Geschwindigkeitskoeffizienten, da die photische Schicht in einem See nur die obersten Meter umfasst.

Zusammenfassung. Die drei wichtigsten Eliminationsprozesse von Coffein in Seen sind demnach Wasseraustausch ($k_w = 0.0002\text{-}0.014 \text{ Tage}^{-1}$, Tabelle 1), biologischer Abbau ($k_{\text{bio}} < 0.003 \text{ Tage}^{-1}$, schwer abschätzbar unter natürlichen Bedingungen) und indirekter, photochemischer Abbau (ziemlich gut quantifizierbar, z.B. für den Greifensee $k_{\text{photo}} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ Tage}^{-1}$, für den Zürichsee $k_{\text{photo}} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ Tage}^{-1}$). Bei diesen Angaben handelt es sich um Jahresmittelwerte. Je nach Jahreszeit und betrachteter Wasserschicht (z.B. Epilimnion) ändert sich die relative Bedeutung der drei Prozesse.

Coffein-Frachten in der Mönchaldorfer Aa und Ustermer Aa, Hinweise für direkte Einträge von ungereinigtem Abwasser während Regenereignissen

Im Einzugsgebiet des Greifensees werden die meisten Abwässer in ARAs mit verhältnismässig hohem Schlammalter (≥ 1 Woche) behandelt. Die Messungen in den Abwasserreinigungsanlagen aus dieser Region ergaben durchschnittliche Coffein-Frachten von $\approx 0.06 \text{ mg}/(\text{Person Tag})$ in den gereinigten Abwässern (Tabelle 2), welche in die Vorfluter eingeleitet werden.

In den zwei Hauptzuflüssen des Greifensees wurden allerdings weit höhere Coffein-Frachten gemessen. In abflussproportionalen Wochensammelproben, die zwischen Juni und September 2002 analysiert wurden, schwankten die Frachten zwischen 0.13 und 1.57 $\text{mg}/(\text{Person Tag})$ in der Mönchaldorfer Aa und zwischen 0.18 und 0.86 $\text{mg}/(\text{Person Tag})$ in der Ustermer Aa (Tabellen 4, 5). Offensichtlich gelangte Coffein auch anderweitig in diese Gewässer.

Wegen der hohen Elimination von Coffein in Abwasserreinigungsanlagen, können bereits geringe Mengen an unbehandeltem Abwasser (mit einer Fracht von $\approx 16 \text{ mg}/(\text{Person Tag})$, Tabelle 2) den Eintrag von Coffein in ein Gewässer signifikant erhöhen. Bei stärkeren Niederschlägen werden die hydraulischen Kapazitäten von Abwasserreinigungsanlagen

gelegentlich überschritten und ein gewisser Anteil des anfallenden Abwassers muss unbehandelt in die Vorfluter eingeleitet werden (Überläufe). Weitere Direkteinträge durch nicht ans Kanalisationsnetz angeschlossene Haushaltungen und Einträge aus industriellen Quellen (z.B. Getränke- und Nahrungsmittelindustrie) werden in der Region des Greifensees als nicht relevant betrachtet. Der Anteil unbehandelter Abwässer aus Überläufen in Abwasserreinigungsanlagen (f) kann somit aus folgender Massenbilanz abgeschätzt werden:

$$I = f \times I_{\text{unbehandelt}} + (1 - f) \times I_{\text{behandelt}}$$

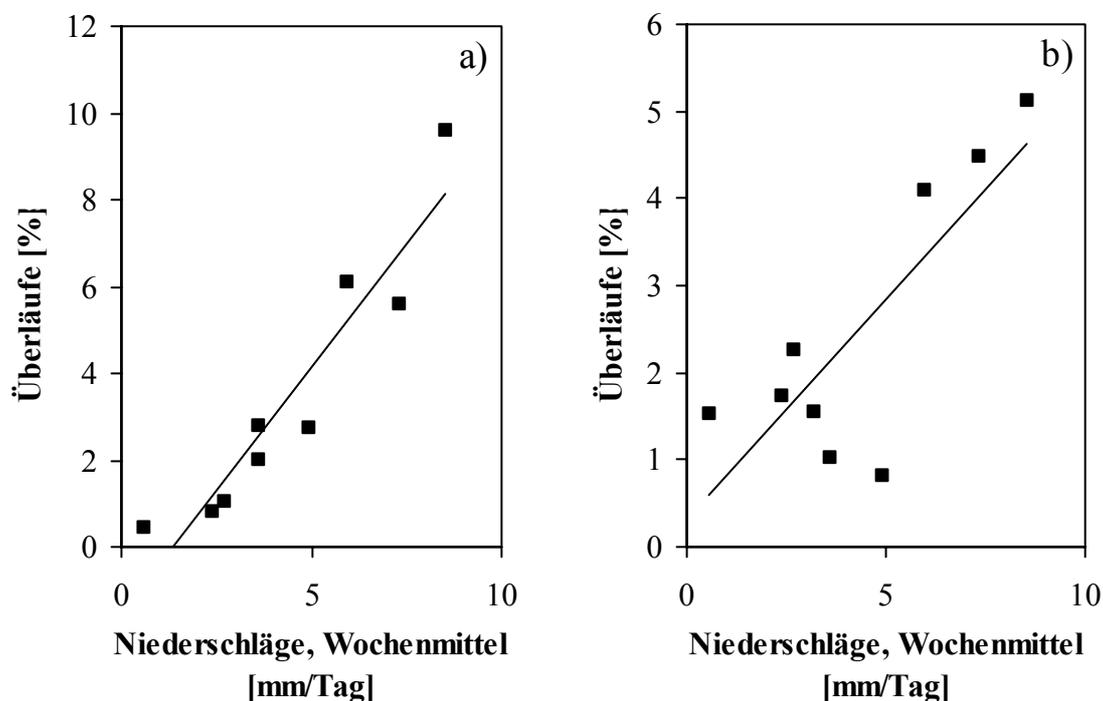
wobei I die gemessenen Frachten in den zwei Zuflüssen, $I_{\text{unbehandelt}}$ und $I_{\text{behandelt}}$ die Frachten in unbehandeltem resp. behandeltem Abwasser bedeuten. Gemäss dieser Bilanz konnten während der beobachteten neun Wochen im Gebiet der Mönchaltdorfer Aa durchschnittlich 3.5 % der Abwässer nicht gereinigt werden, im Gebiet der Ustermer Aa durchschnittlich 2.5 % der Abwässer (Tabellen 4, 5). In einer Woche im September gelangten demnach gar fast 10 % der Abwässer ohne Behandlung in die Mönchaltdorfer Aa.

Erfolgen Direkteinträge von ungereinigten Abwässern tatsächlich bei Regenereignissen, so sollte die Häufigkeit der Überläufe mit Niederschlagsdaten korrelieren. Tatsächlich wurde für die Mönchaltdorfer Aa eine erstaunlich gute, lineare Korrelation zwischen Überläufen und der mittleren Niederschlagsmenge gefunden (Abbildung 8a), für die Ustermer Aa war die Korrelation etwas schlechter (Abbildung 8b).

Extrapoliert man diese Daten auf ein ganzes Jahr, so würden durchschnittlich etwa 2.4 ± 0.9 % der Abwässer ungereinigt in die Mönchaltdorfer Aa und etwa 2.1 ± 0.9 % in die Ustermer Aa eingeleitet (jährliche Niederschlagsmenge in Uster ≈ 1270 mm). Für den ganzen Greifensee wären es durchschnittlich etwa 2.2 ± 1.3 % der Abwässer.

Abbildung 8

Geschätzter Anteil unbehandelter Abwässer aus Überläufen in Abwasserreinigungsanlagen im Einzugsgebiet a) der Mönchaltdorfer Aa und b) der Ustermer Aa in Funktion der Niederschlagsmenge. Juni-September 2002.

**Regionale Massenbilanz von Coffein im Einzugsgebiet des Greifensees**

Zwischen Juni und September 2002 wurden monatlich vertikale Konzentrationsprofile von Coffein im Greifensee gemessen (Abbildung 9). Alle Tiefenprofile zeigten erhöhte Konzentrationen im Epilimnion des Sees, da die Einträge primär in diese Wasserschicht erfolgen und die Durchmischung mit dem Hypolimnion zu dieser Jahreszeit eingeschränkt ist. Grössere Konzentrationsänderungen (sinkende Konzentrationen) wurden zwischen Juni und Juli in einer Tiefe von 5-10 m und im Folgemonat in einer Tiefe von 30 m beobachtet.

Aus den Tiefenprofilen wurde unter Berücksichtigung bathymetrischer Daten die totale Coffein-Menge im Greifensee abgeschätzt. Zwischen Juni und September nahm demnach die Coffein-Menge im See von 11.8 auf 9.8 kg ab (Tabelle 6). Im folgenden wurde versucht, die monatlichen Änderungen mit Hilfe einer einfachen Massenbilanz zu rationalisieren:

$$\text{Änderung der Coffein-Menge im See} = \text{Einträge} - \text{Export} - \text{Abbau}$$

Abbildung 9

Vertikale Konzentrationsprofile von Coffein im Greifensee, 2002.

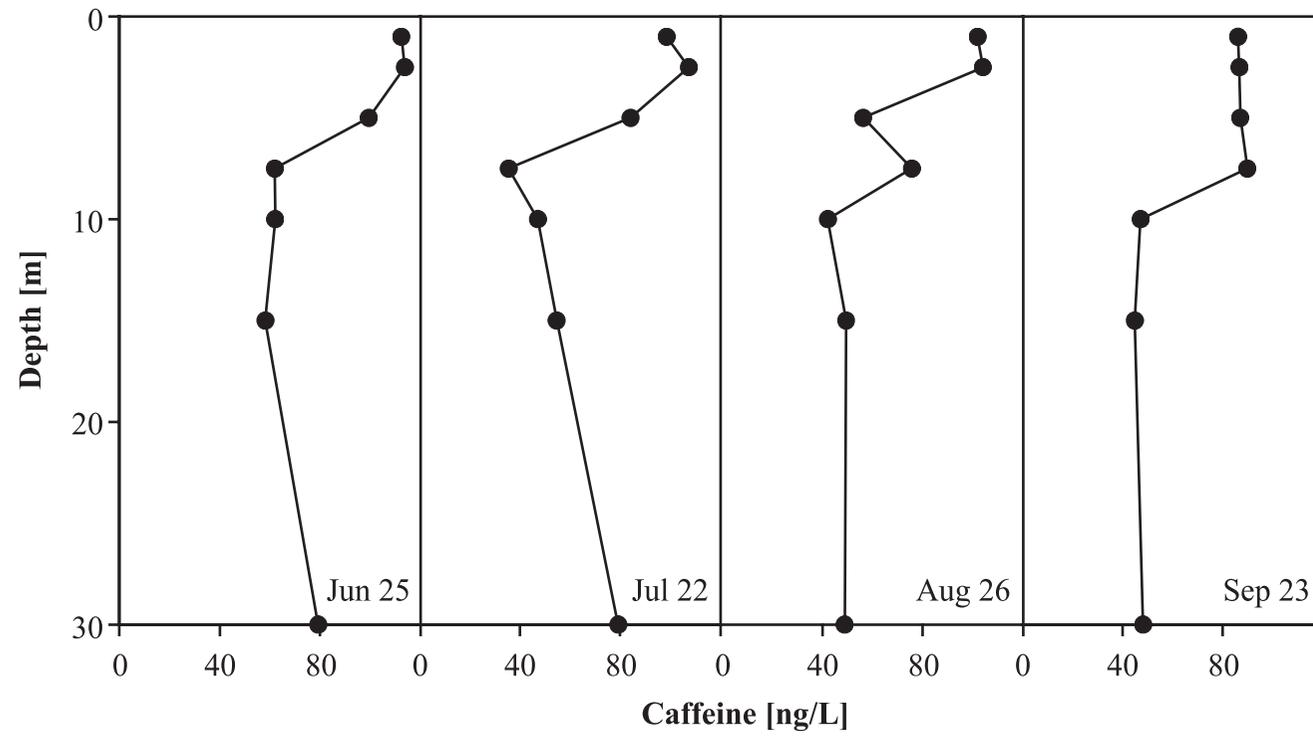


Tabelle 6
Regionale Massenbilanz von Coffein im Einzugsgebiet des Greifensees.

Coffein [g]	25.06.-22.07.2002 (27 Tage)	22.07.-26.08.2002 (35 Tage)	26.08.-23.09.2002 (28 Tage)
Menge im See zu Beginn der betrachteten Zeitperiode	11810	10250	9520
Eintrag Mönchaldorfer Aa	+ 370	+ 520 ^a	+ 530
Eintrag Ustermer Aa	+ 790	+ 1190 ^a	+ 1220
Export Glatt	- 650	- 1200	- 830
Abbau	- 2070 ^a	- 1240 ^a	- 660 ^a
Menge im See am Ende der betrachteten Zeitperiode	= 10250	= 9520	= 9780

^a geschätzter Wert, siehe Text

Im Einzugsgebiet des Greifensees leitet nur die kleine ARA von Maur (4500 Einwohner) ihre Abwässer direkt in den See. Alle anderen Abwässer erreichen den See via dessen Hauptzuflüsse, die Mönchaldorfer Aa und die Ustermer Aa. Die Coffein-Einträge in den Greifensee konnten also im wesentlichen durch Analysen von abflussproportionalen Wochensammelproben der zwei Hauptzuflüsse erfasst werden (Tabellen 4, 5). Während der 4 Wochen zwischen Messung des Juni- und Juli-Tiefenprofils gelangten etwa 1.2 kg Coffein in den Greifensee (Tabelle 6), was etwa einem Zehntel der zu diesem Zeitpunkt im See vorhandenen Menge entspricht. In der Zeitperiode zwischen Ende Juli und Ende August wurden die Zuflüsse nicht analysiert. Eine Schätzung der Einträge erfolgte ausgehend von der durchschnittlichen Niederschlagsmenge während dieser Zeit (4.2 mm/Tag). Aus den Regressionen in Abbildung 8 wurde die Häufigkeit von Überläufen abgeschätzt und daraus die Coffein-Frachten berechnet. Diese Schätzung ergab einen Eintrag von 1.7 kg Coffein (während 5 Wochen). Während der folgenden 4 Wochen wurden wiederum Wochensammelproben in den zwei Hauptzuflüssen analysiert. Zwischen Messung des August- und September-Tiefenprofils gelangten etwa 1.7 kg Coffein in den See.

Der Export von Coffein aus dem Greifensee wurde aus den im Epilimnion gemessenen Konzentrationen und den aktuellen Abflussdaten der Glatt berechnet. Während der drei beobachteten Zeitperioden wurden via den Ausfluss der Glatt zwischen 0.7 und 1.2 kg Coffein aus dem See exportiert (Tabelle 6).

Um die Massenbilanz auszugleichen, mussten also beträchtliche Mengen an Coffein im See durch Abbauprozesse eliminiert werden (0.7-2.1 kg, Tabelle 6). Da die Konzentrationen v.a. im Meta- und Hypolimnion abnahmen, dürfte es sich vorwiegend um biologischen Abbau gehandelt haben (vgl. Eliminationsprozesse). Die aus den Daten

berechneten, über den ganzen See gemittelten Geschwindigkeitskoeffizienten für den beobachteten Abbauprozess betragen zwischen Juni und Juli $\approx 0.005 \text{ Tage}^{-1}$, zwischen Juli und August $\approx 0.002 \text{ Tage}^{-1}$ und zwischen August und September $\approx 0.002 \text{ Tage}^{-1}$ und stimmen in der Grössenordnung mit den Laborexperimenten überein.

Modellierung der Coffein-Konzentrationen im Zürichsee, weitere Hinweise für direkte Einträge von ungereinigtem Abwasser während Regenereignissen

Im Gegensatz zum Greifensee konnten die Coffein-Einträge in den Zürichsee nicht durch wenige Analysen in dessen Zuflüssen erfasst werden, da ein grosser Teil der Abwässer direkt in den See eingeleitet wird. Daher wurde versucht, die monatlichen Einträge aus den zwischen März und November 2001 gemessenen, vertikalen Konzentrationsprofilen abzuschätzen (Abbildung 4). Dies erfolgte mit einem verfeinerten Seen-Modell, basierend auf dem Simulations-Programm AQUASIM. Die im Modell berücksichtigten Eliminationsprozesse für Coffein waren Wasseraustausch, biologischer Abbau und indirekter photochemischer Abbau durch Reaktion mit HO[•] Radikalen (siehe Experimentelles).

In einem ersten Schritt wurde der biologische Abbau nicht berücksichtigt, da dieser Prozess in natürlichen Gewässern schwierig zu quantifizieren ist. Trotzdem konnten die experimentellen Daten verhältnismässig gut beschrieben werden (Abbildung 4), insbesondere die ausgeprägten Konzentrationsänderungen im Epilimnion, verglichen mit den geringen Änderungen im Hypolimnion (Abbildung 5a). Abweichungen wurden im Herbst (September-November) im Meta- und Hypolimnion beobachtet, wo das Modell die Konzentrationen überschätzte.

In einem zweiten Schritt wurde der biologische Abbau im Modell berücksichtigt, und zwar mit einem temperaturabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten ($k_{\text{bio}} = 0.002, 0.003, 0.004$ und 0.006 Tage^{-1} bei 5, 10, 15, resp. 20 °C, abgeleitet aus den Ergebnissen der Abbau-studien unter Annahme einer für biologische Reaktionen typischen Temperaturabhängigkeit). Durch diese Veränderung konnten nun die Konzentrationsdaten im Herbst, aber auch die Konzentrationsabnahme in 130 m Tiefe besser beschrieben werden. Im Sommer (Juli) wurden die Konzentrationen hingegen etwas unterschätzt (Abbildungen 4, 5a).

Die totale Coffein-Menge im Zürichsee betrug zwischen 120 und 170 kg. Die modellierten, monatlichen Einträge, ohne Berücksichtigung von biologischem Abbau, variierten zwischen 3 kg im August und 50 kg im April, oder bezogen auf die Bevölkerung im Einzugsgebiet 0.3-5.5 mg/(Person Tag) (Abbildung 5b). Wenn im Modell biologischer Abbau wie oben beschrieben berücksichtigt wurde, so waren die Frachten durchschnittlich 30 % höher.

Unabhängig vom Modell waren die Coffein-Einträge in den Zürichsee teilweise deutlich höher als die Einträge in den Greifensee, wo in der Mönchaldorfer Aa maximale Frachten von 1.6 mg/(Person Tag) gefunden wurden (Tabelle 4). Im Gegensatz zum Greifensee befinden sich im Einzugsgebiet des Zürichsees einige Abwasserreinigungsanlagen mit tiefem Schlammalter. In gereinigten Abwässern dieser Anlagen wurden z.T. hohe Frachten von bis zu 4.4 mg/(Person Tag) gemessen (Tabelle 2). Gereinigtes Abwasser aus Anlagen mit tiefem Schlammalter, aber auch ungereinigtes Abwasser aus Überläufen bei stärkeren Niederschlägen, dürften die hohen Frachten erklären.

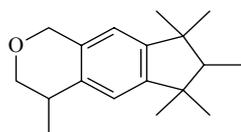
Tatsächlich zeigte es sich, dass die Coffein-Einträge in den Zürichsee mit Niederschlagsdaten korrelierten (Abbildung 5b). Hohe Frachten wurden in den regenreichen Monaten März, April, Juni und September gefunden, geringere Einträge in den trockeneren Monaten Mai und August. Ausserdem kann bei höherem Wasserdurchfluss und folglich kürzerer Aufenthaltszeit des Abwassers die Reinigungsleistung in ARAs abnehmen, wie Messungen in Küssnacht und Männedorf an zwei aufeinanderfolgenden Tagen mit tiefem und hohem Wasserdurchfluss zeigten (Tabelle 2). Eine geringere Reinigungsleistung kann auch durch eine tiefere Temperatur begründet sein.

Coffein, eine geeignete anthropogene Markersubstanz für kommunale Abwässer

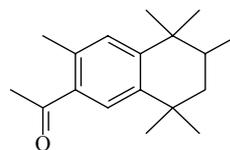
Die Korrelation zwischen den Coffein-Konzentrationen in Seen und den Einwohnerzahlen pro Wasserdurchfluss (Abbildung 6) hat gezeigt, dass sich die Markersubstanz Coffein eignet, den Grad der Belastung eines Oberflächengewässers durch kommunale Abwässer quantitativ zu erfassen. Coffein ist herkunftsspezifisch für kommunale Abwässer und die Verbindung wird sicher auch in Zukunft in vergleichbaren Mengen konsumiert werden. Die Konzentrationen in Oberflächengewässern sind ausserdem ausreichend hoch für eine verlässliche, analytische Quantifizierung. Ferner hat sich gezeigt, dass mit der Markersubstanz Coffein auch der Anteil un behandelter Abwässer aus Überläufen in Abwasserreinigungsanlagen abgeschätzt werden kann. In Gebieten mit bedeutenden natürlichen und industriellen Quellen von Coffein ist dieses als Markersubstanz selbstverständlich nicht geeignet.

Wegen seiner hohen Mobilität ist Coffein auch eine potentiell geeignete Markersubstanz, um Grundwasserverschmutzungen durch kommunale Abwässer zu detektieren (60). Allerdings ist über das Umweltverhalten von Coffein in Böden und Grundwasserleitern wenig bekannt und müsste vor einer Anwendung als Markersubstanz noch im Detail abgeklärt werden.

7. Galaxolid und Tonalid, anthropogene Markersubstanzen für kommunale Abwässer



Galaxolid (HHCB)



Tonalid (AHTN)

7.1 Einleitung

Galaxolid und Tonalid sind synthetische, polyzyklische Moschusverbindungen, die als Duftstoffe in einer Vielzahl von Haushalt-Produkten enthalten sind, wie etwa in Parfums, Salben, Seifen, Shampoos, Duschmitteln, Waschmitteln und Weichspülern (78, 79). Im Jahr 1998 wurden in Europa etwa 1473 Tonnen Galaxolid und 385 Tonnen Tonalid verbraucht (78). Die Verbindungen werden ubiquitär in der aquatischen Umwelt nachgewiesen (Übersichtsartikel, siehe (43, 80-82)). Typische Konzentrationen in Abwässern liegen im tiefen $\mu\text{g/L}$ -Bereich, in Oberflächengewässern im ng/L -Bereich. Verschiedene Autoren haben Galaxolid und Tonalid als anthropogene Markersubstanzen für kommunale Abwässer vorgeschlagen (48, 80, 81, 83, 84).

In dieser Arbeit wurde untersucht, ob die zwei Verbindungen tatsächlich geeignet sind, die Belastung von Oberflächengewässern durch kommunale Abwässer quantitativ zu erfassen. Das Vorgehen war ähnlich wie bei der Markersubstanz Coffein und beinhaltete Messungen in Abwasserreinigungsanlagen, Seen und Fließgewässern, sowie ergänzende Laborexperimente, mit denen das Abbauverhalten der Verbindungen studiert wurde.

7.2 Experimentelles

Wasserproben

Galaxolid und Tonalid wurden in fünf Abwasserreinigungsanlagen (Tabellen 7, 8) und in verschiedenen Oberflächengewässern (Tabelle 9) analysiert. Die Probenahmen erfolgten gleich wie im Kapitel über Coffein beschrieben.

Festphasenextraktion, Aufreinigung und GC-MS

Die Wasserproben wurden mit D_6 -markiertem Galaxolid (P. Schmid, EMPA) als internem Standard versetzt, über ein Polystyrol-Divinylbenzol Adsorbens angereichert, mit Methanol und Dichlormethan eluiert, aufkonzentriert und über Silicagel aufgereinigt. Die Analyse

erfolgte mit GC-MS im SIM-Modus. Die Wiederfindungsraten für Galaxolid und Tonalid lagen bei 81-92 % resp. 86-141 %, die Nachweisgrenzen bei ≈ 2 ng/L resp. ≈ 1 ng/L (Oberflächengewässer). Details zur Analytik können Referenz (44) entnommen werden.

Photolyse von Galaxolid und Tonalid in Seewasser und in destilliertem Wasser

Das photochemische Abbauverhalten von Galaxolid und Tonalid wurde mit verschiedenen Inkubationsexperimenten im Labor studiert. Als Lichtquelle wurden Niederdruck-Quecksilberdampf-Fluoreszenzlampen verwendet (Typ TL 40W/05, Philips). Das UV-Licht, das diese Lampen emittieren (300-460 nm, Maximum bei 365 nm), gleicht dem Spektrum von natürlichem Sonnenlicht im UV-Bereich. Die zwei Verbindungen wurden einerseits in destilliertem Wasser inkubiert, um Abbau durch direkte Photolyse zu erfassen, und andererseits in unfiltriertem Wasser aus dem Zürichsee (beprobt am 5. Februar resp. 5. März 2002 bei Wädenswil in einer Tiefe von ≈ 10 cm), um sowohl direkte wie indirekte Photolyse zu erfassen.

Die Wasserproben wurden mit Galaxolid und Tonalid versetzt, um Anfangskonzentrationen von ≈ 1 $\mu\text{g/L}$ zu erhalten. Aliquote von 20 mL wurden in 25 mL Quarz-Reagenzgläser gefüllt und mit Glasstopfen verschlossen, um Verluste durch Verflüchtigung zu vermeiden. Jedes Reagenzglas war für eine Probenahme vorgesehen. Die Reagenzgläser wurden seitlich mit 4 Lampen belichtet, eine zweite Serie von Reagenzgläsern wurde zu Kontrollzwecken im Dunkeln belassen. Zum Vergleich wurde auch die Photolyse des Aktinometers p-Nitroacetophenon/Pyridin in destilliertem Wasser gemessen (Anfangskonzentrationen 10 μM resp. 0.02 M) (85). Galaxolid und Tonalid wurden mit Hexan extrahiert (α -Hexachlorcyclohexan wurde als interner Standard verwendet) und mit GC-MS analysiert. Experimentelle Details sind in Referenz (44) genauer beschrieben.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

Galaxolid und Tonalid in Abwasserreinigungsanlagen

Im Zulauf der untersuchten Abwasserreinigungsanlagen fanden sich Galaxolid und Tonalid in Konzentrationen von 0.8-2.8 $\mu\text{g/L}$ resp. 0.3-1.0 $\mu\text{g/L}$ (Tabellen 7, 8). Die entsprechenden Frachten betragen 0.91 ± 0.15 mg/(Person Tag) resp. 0.33 ± 0.06 mg/(Person Tag), waren also ziemlich ausgeglichen wie auch schon im Falle von Coffein.

Da die Proben zentrifugiert wurden, beziehen sich diese Angaben auf die gelöste Fraktion der Verbindungen. Der Anteil an partikulär gebundenem Galaxolid und Tonalid

dürfte in ungereinigtem Abwasser etwa 2/3 der gesamten Fracht ausmachen (abgeschätzt für eine typische Konzentration von ≈ 30 mg/L partikulärem, organischem Kohlenstoff im Rohwasser unter Berücksichtigung der Verteilungskonstanten zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser, K_{oc} , Tabelle 12).

Im Ablauf der Abwasserreinigungsanlagen waren die Konzentrationen nur geringfügig tiefer (0.7-2.0 $\mu\text{g/L}$ Galaxolid, 0.3-0.8 $\mu\text{g/L}$ Tonalid, Tabellen 7, 8) als die gelösten Konzentrationen im Zulauf. Die durchschnittlichen Frachten von Galaxolid und Tonalid betragen 0.80 ± 0.22 mg/(Person Tag) resp. 0.32 ± 0.11 mg/(Person Tag). In den untersuchten Anlagen wurden demnach durchschnittlich 13 % des gelösten Galaxolids und 5 % des gelösten Tonalids eliminiert. Der in den Zulaufproben nicht erfasste, partikulär gebundene Anteil der Verbindungen dürfte vorwiegend in den Klärschlamm gelangen. Tatsächlich wurden in Klärschlammproben aus der Schweiz relativ hohe Konzentrationen von Galaxolid und Tonalid gemessen (durchschnittlich 6 mg/kg Trockengewicht resp. 2 mg/kg (86)).

Vorkommen in Oberflächengewässern

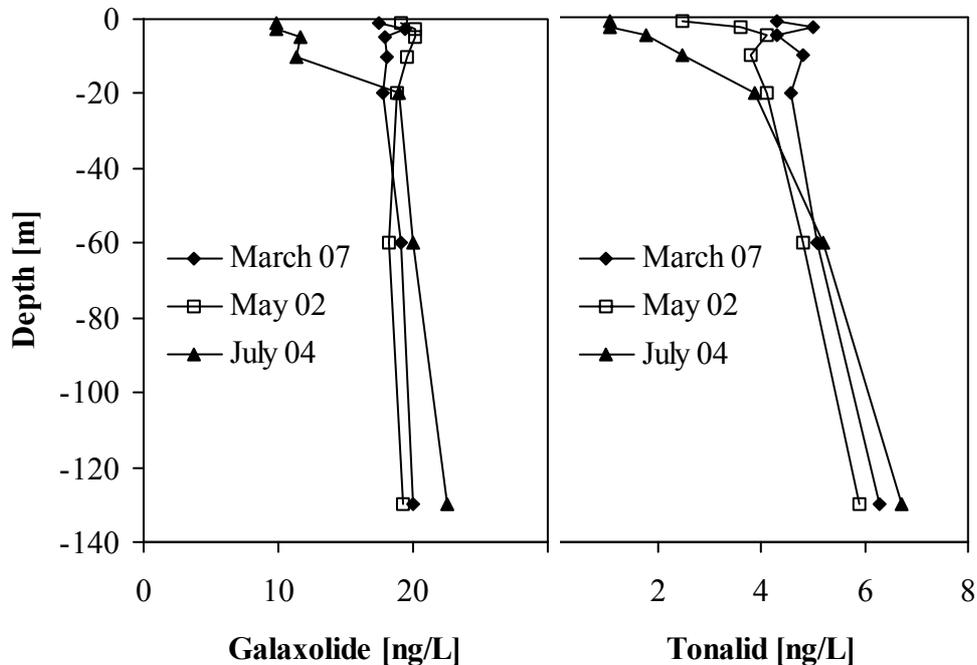
Auf Grund der hohen Konzentrationen in gereinigten Abwässern wurden auch verhältnismässig hohe Konzentrationen in Oberflächengewässern erwartet (Tabelle 9). Die höchsten Werte wurden erwartungsgemäss in kleineren Fliessgewässern unterhalb von Abwasserreinigungsanlagen gefunden, z.B. im Mettlenbach unterhalb der ARA Esslingen (564 ng/L Galaxolid, 186 ng/L Tonalid) und in der Mönchaltdorfer Aa unterhalb der ARA Gossau (320 ng/L Galaxolid, 115 ng/L Tonalid). Vergleichende Analysen in der Mönchaltdorfer Aa oberhalb der ARA Gossau zeigten hingegen 50-60 \times tiefere Konzentrationen (5 ng/L Galaxolid, 2 ng/L Tonalid). In Seen wurden Konzentrationen von 4-47 ng/L Galaxolid und 1-18 ng/L Tonalid gefunden. Nur in einer Bergseeprobe (Murgsee, SG) und in Proben aus dem Mittelmeer wurden die Verbindungen nicht detektiert (< 2 ng/L Galaxolid, < 1 ng/L Tonalid).

Im Zürichsee wurden im März, Mai und Juli 2001 vertikale Konzentrationsprofile von Galaxolid und Tonalid gemessen (Abbildung 10). Im März war der Konzentrationsverlauf über die ganze Tiefe des Sees bei beiden Verbindungen mehr oder ausgeglichen (Zirkulation des Sees). Im Mai und noch ausgeprägter im Juli wurde aber eine deutliche Abnahme der Tonalid-Konzentration im Epilimnion registriert. Auch Galaxolid zeigte im Juli tiefere Konzentrationen in den obersten 10 m des Sees. Diese Tiefenprofile unterscheiden sich damit deutlich von jenen für Coffein, wo während des Sommers erhöhte Konzentrationen im Epilimnion gemessen wurden (Abbildung 4). Offenbar werden bedeutende Mengen an

Galaxolid und Tonalid durch Eliminationsprozesse aus dem Epilimnion des Sees entfernt (siehe unten).

Abbildung 10

Vertikale Konzentrationsprofile von Galaxolid und Tonalid im Zürichsee, 2001.



Konzentrationsverhältnis Galaxolid/Tonalid

Im Zulauf und Ablauf der Abwasserreinigungsanlagen waren nicht nur die Frachten, sondern auch die Konzentrationsverhältnisse von Galaxolid zu Tonalid mehr oder weniger konstant (2.7 ± 0.1 resp. 2.6 ± 0.2). In den Oberflächengewässern, die zwischen Januar und April untersucht wurden, wurde hingegen ein tendenziell höheres Verhältnis von 3.3 ± 0.9 gefunden (allerdings besteht kein statistisch signifikanter Unterschied zu den Abwasserproben). Deutlich höher war das Konzentrationsverhältnis in den Monaten Mai und Juli im Epilimnion (1 m) des Zürichsees (7.6 resp. 8.9 , Abbildung 10). Tonalid scheint also in natürlichen Gewässern, insbesondere im Sommer, in grösserem Ausmass eliminiert zu werden als Galaxolid.

Tabelle 7

Konzentrationen und Frachten von Galaxolid im Zulauf und Ablauf von Abwasserreinigungsanlagen aus dem Kanton Zürich

ARA	Einwohner	Probenahme-Datum	Durchfluss [m ³ /Tag]	Zulauf ^a		Ablauf		
				Konzentration [µg/L]	Fracht [mg/(Person Tag)]	Konzentration [µg/L]	Fracht [mg/(Person Tag)]	
Gossau	11000	24.01.2001	3456	2.2	0.69	2.0	0.61	
Uster	36000	13.02.2001	14250	2.8	1.10	1.9	0.76	
Pfäffikon	9200	13.02.2001	3177	2.6	0.91	1.7	0.59	
Bubikon-Dürnten	5650	16.07.2001	5322	0.9	0.85	1.2	1.14	
Knonau	5000	16.07.2001	6028	0.8	1.01	0.7	0.87	
Mittelwert ± Standardabweichung					0.91 ± 0.15		0.80 ± 0.22	
Median					0.91		0.76	

^a Proben wurden zentrifugiert

Tabelle 8

Konzentrationen und Frachten von Tonalid im Zulauf und Ablauf von Abwasserreinigungsanlagen aus dem Kanton Zürich

ARA	Einwohner	Probenahme-Datum	Durchfluss [m ³ /Tag]	Zulauf ^a		Ablauf		
				Konzentration [µg/L]	Fracht [mg/(Person Tag)]	Konzentration [µg/L]	Fracht [mg/(Person Tag)]	
Gossau	11000	24.01.2001	3456	0.9	0.27	0.8	0.24	
Uster	36000	13.02.2001	14250	1.0	0.41	0.7	0.28	
Pfäffikon	9200	13.02.2001	3177	1.0	0.34	0.6	0.22	
Bubikon-Dürnten	5650	16.07.2001	5322	0.3	0.30	0.5	0.48	
Knonau	5000	16.07.2001	6028	0.3	0.35	0.3	0.37	
Mittelwert ± Standardabweichung					0.33 ± 0.06		0.32 ± 0.11	
Median					0.34		0.28	

^a Proben wurden zentrifugiert

Tabelle 9

Konzentrationen von Galaxolid und Tonalid in Schweizer Seen und Fließgewässern und in Meerwasser

Seen ^a	Datum	Galaxolid	Tonalid
		[ng/L]	[ng/L]
Murgsee	06.07.2000	< 2 ^b	< 1 ^b
Walensee (Ausfluss, Linth)	07.03.2001	3.8	1.6
Vierwaldstättersee (Ausfluss, Reuss)	12.02.2001	5.0	1.1
Obersee (Seemitte bei Lachen, 2 m)	05.03.2001	18	4.8
Zürichsee (Seemitte bei Stäfa, 2 m)	05.03.2001	19	4.7
Zürichsee (Seemitte bei Thalwil, 1 m)	März-Juli 01	10-19	1.1-4.3
Zürichsee (Seemitte bei Thalwil, 130 m)	März-Juli 01	19-23	5.9-6.7
Zürichsee (Ausfluss, Limmat)	07.03.2001	18	4.1
	26.03.2001	18	4.3
	06.04.2001	12	4.6
Murtensee (Murten)	06.04.2001	12	4.6
Sempachersee (Ausfluss, Suhre)	12.02.2001	4.1	1.9
Hallwilersee (Ausfluss, Aabach)	12.02.2001	3.8	1.4
Baldeggersee (Seemitte, 2.5 m)	12.02.2001	8	3.8
Pfäffikersee (Ausfluss, Aa)	24.01.2001	19	6
Greifensee (Ausfluss, Glatt)	24.01.2001	47	18
	05.04.2001	40	15
	03.05.2001	36	7
Fließgewässer ^c			
Reuss (unterhalb ARA Luzern)	12.02.2001	78	23
Limmat (unterhalb ARA Zürich, gleiches Ufer)	07.03.2001	52	19
Limmat (unterhalb ARA Zürich, gegenüberliegendes Ufer)	07.03.2001	34	10
Mettlenbach (unterhalb ARA Esslingen)	24.01.2001	564	186
Mönchaldorfer Aa (oberhalb ARA Gossau)	24.01.2001	5.0	2.3
Mönchaldorfer Aa (unterhalb ARA Gossau)	24.01.2001	320	115
Mönchaldorfer Aa (Mündung in Greifensee)	24.01.2001	237	84
Glatt (Mündung in Rhein)	05.04.2001	234	93
	03.05.2001	133	43
Mittelmeer			
Südspanien, Standort A, 37° 9' N, 0° 56' W (5 m)	26.05.2001	< 2 ^b	< 1 ^b
	Standort B, 36° 21' N, 3° 47' W (5 m) ^d	< 2 ^b	< 1 ^b
	Standort B, 36° 21' N, 3° 47' W (150 m)	< 2 ^b	< 1 ^b

^a Probenahmetiefe 0-1 m, wenn ohne Angabe

^b Detektionsgrenze

^c Stichproben, Probenahmetiefe 0-1 m

^d v.a. Wasser aus dem Atlantik

Elimination von Galaxolid und Tonalid in Seen

Für die im Sommer beobachtete Konzentrationsabnahme von Galaxolid und Tonalid im Epilimnion des Zürichsees können unterschiedliche Eliminationsprozesse verantwortlich sein, die im Folgenden genauer studiert wurden.

Photochemischer Abbau. Verschiedene Inkubationsexperimente zeigten, dass die zwei Verbindungen photochemisch abgebaut werden (Abbildung 11). Bei Bestrahlung mit künstlichem UV-Licht wurde insbesondere Tonalid in Seewasser sehr rasch photolysiert. Der Abbau von Tonalid erfolgte gemäss einer Kinetik erster Ordnung und mit einer Halbwertszeit von ≈ 4 Stunden. Die Photolyse von Galaxolid in Seewasser war deutlich langsamer (Halbwertszeit 109 h). In destilliertem Wasser wurden beide Verbindungen mit ähnlichen Halbwertszeiten abgebaut (Tonalid ≈ 4 h, Galaxolid 135 h), woraus geschlossen wurde, dass es sich primär um direkte Photolyse handelt.

Zu Vergleichszwecken und für Extrapolationen auf natürliche Bedingungen in Seen wurde die Photolyse des Aktinometers *p*-Nitroacetophenon/Pyridin mitgemessen (Halbwertszeit 92 h). Im Dunkeln wurde sowohl in Seewasser wie in destilliertem Wasser keine Elimination der Verbindungen festgestellt. Die entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10

Photolyse von Galaxolid, Tonalid und p-Nitroacetophenon/Pyridin in Wasser aus dem Zürichsee und in destilliertem Wasser. Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung (Tage^{-1}).

	Seewasser		Destilliertes Wasser	
	belichtet	dunkel	belichtet	dunkel
Galaxolid	0.15	< 0.002	0.12	< 0.0001
Tonalid	≈ 4.6	< 0.003	≈ 4.4	< 0.0001
<i>p</i> -Nitroacetophenone/Pyridin	n.a.	n.a.	0.18	< 0.0001

Diese unter Laborbedingungen gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten wurden anschliessend auf die natürlichen Lichtverhältnisse im Zürichsee extrapoliert. Für eine typische Wintersituation werden für Tonalid und Galaxolid Geschwindigkeitskoeffizienten von $\approx 0.0015 \text{ Tage}^{-1}$ resp. $5 \times 10^{-5} \text{ Tage}^{-1}$ abgeschätzt (über den ganzen See gemittelt, Tabelle 11). Im Sommer ist die Photolyse beider Verbindungen deutlich rascher. Betrachtet man nur das Epilimnion des Sees (≈ 5 m), so werden etwa $100 \times$ höhere Geschwindigkeitskoeffizienten erwartet ($\approx 0.15 \text{ Tage}^{-1}$ für Tonalid, 0.005 Tage^{-1} für Galaxolid).

Abbildung 11

Photolyse von a) Galaxolid, b) Tonalid und c) *p*-Nitroacetophenon/Pyridin in Wasser aus dem Zürichsee und in destilliertem Wasser. Auftragung gemäss einer Kinetik erster Ordnung (c = Konzentration, c_0 = Anfangskonzentration).

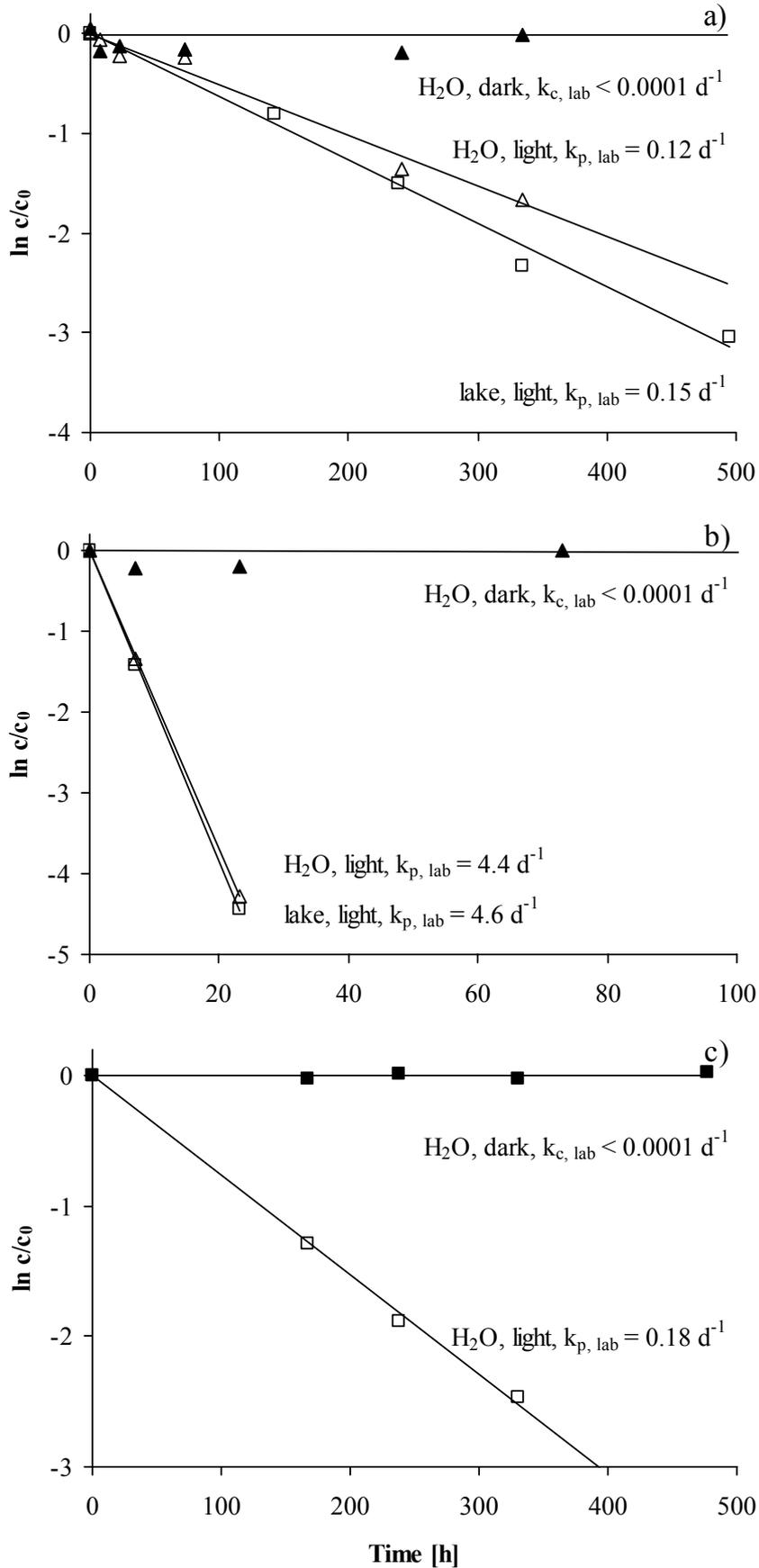


Tabelle 11

Eliminationsprozesse für Galaxolid und Tonalid im Zürichsee, abgeschätzt für eine Wintersituation (für den ganzen See) und eine Sommersituation (für das Epilimnion von 5 m). Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung (10^{-3} Tage⁻¹) für Wasseraustausch (k_w), Verflüchtigung (k_{gas}), photochemischen Abbau (k_{photo}) und Sorption/Sedimentation (k_{sed}).

	Galaxolid Winter	Tonalid Winter	Galaxolid Sommer	Tonalid Sommer
k_w	1.7	1.7	25	25
k_{gas}	1.5	1.5	29	29
k_{photo}	0.05	1.5	5	150
k_{sed}	0.9	0.8	17	15

Chemischer und biologischer Abbau. Über das chemische und biologische Abbauverhalten von Galaxolid und Tonalid in Oberflächengewässern ist nichts bekannt. Auf Grund der tiefen Eliminationsraten der gelösten Verbindungen in Abwasserreinigungsanlagen werden chemischer und biologischer Abbau als eher unbedeutend eingestuft.

Verflüchtigung. Die Duftstoffe Galaxolid und Tonalid sind flüchtige Verbindungen und dürften daher auch durch Verflüchtigung aus einem See entfernt werden. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für diesen Prozess können beispielsweise mit dem sogenannten Grenzschichtmodell abgeschätzt werden (75). Dieses Modell berücksichtigt unter anderem die Henry-Konstanten der Verbindungen (Tabelle 12) und typische, durchschnittliche Windgeschwindigkeiten von ≈ 1.6 m/s 10 cm über dem Seewasserspiegel. Für eine Wintersituation werden, gemäss diesem Modell, Geschwindigkeitskoeffizienten von ≈ 0.0015 Tage⁻¹ für beide Verbindungen vorausgesagt (Tabelle 11). Betrachtet man im Sommer wiederum nur das Epilimnion, so sind die entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten $\approx 20 \times$ grösser.

Tabelle 12

Physikalisch-chemische Daten von Galaxolid und Tonalid (43)

	Galaxolid	Tonalid
Molekulargewicht (g/mol)	258.2	258.2
Dampfdruck (Pa)	0.0727	0.0682
Wasserlöslichkeit (mg/L)	1.75	1.25
Henry Konstante (atm L/mol)	0.106	0.139
Octanol-Wasser-Verteilungskonstante, log K_{OW}	5.9	5.7
Verteilungskonstante zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser, log K_{oc} (K_{oc} in L/kg organisches C)	4.86	4.80

Sorption/Sedimentation. Galaxolid und Tonalid sind nicht nur flüchtige, sondern auch lipophile Verbindungen. Für eine typische Konzentration von ≈ 0.25 mg/L partikulärem, organischem Kohlenstoff im Zürichsee wurde abgeschätzt, dass etwa 1.8 % des Galaxolids und 1.6 % des Tonalids sorbiert vorliegen (berechnet unter Berücksichtigung der Verteilungskonstanten zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser, K_{oc} , Tabelle 12). Sinken die Partikel im See mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von ≈ 2.5 m/Tag, so betragen die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Sedimentation ≈ 0.001 Tage⁻¹ im Winter und das Zwanzigfache davon im Epilimnion im Sommer (Tabelle 11).

Wasseraustausch. Die Geschwindigkeitskonstanten für Elimination durch abfließendes Wasser (Wasseraustausch) sind invers zur Wasseraufenthaltszeit (siehe Kapitel über Coffein) und betragen im Zürichsee im Winter durchschnittlich 0.0017 Tage⁻¹, im Epilimnion im Sommer 0.025 Tage⁻¹ (Tabelle 11).

Zusammenfassung. Die für Galaxolid und Tonalid abgeschätzten Geschwindigkeitskoeffizienten für die verschiedenen Eliminationsprozesse im Zürichsee sind für eine Winter- und eine Sommersituation in Tabelle 11 zusammengestellt und in Abbildung 12 graphisch veranschaulicht. Während der Zirkulationszeit im Winter werden beide Verbindungen primär durch Wasseraustausch und Verflüchtigung eliminiert.

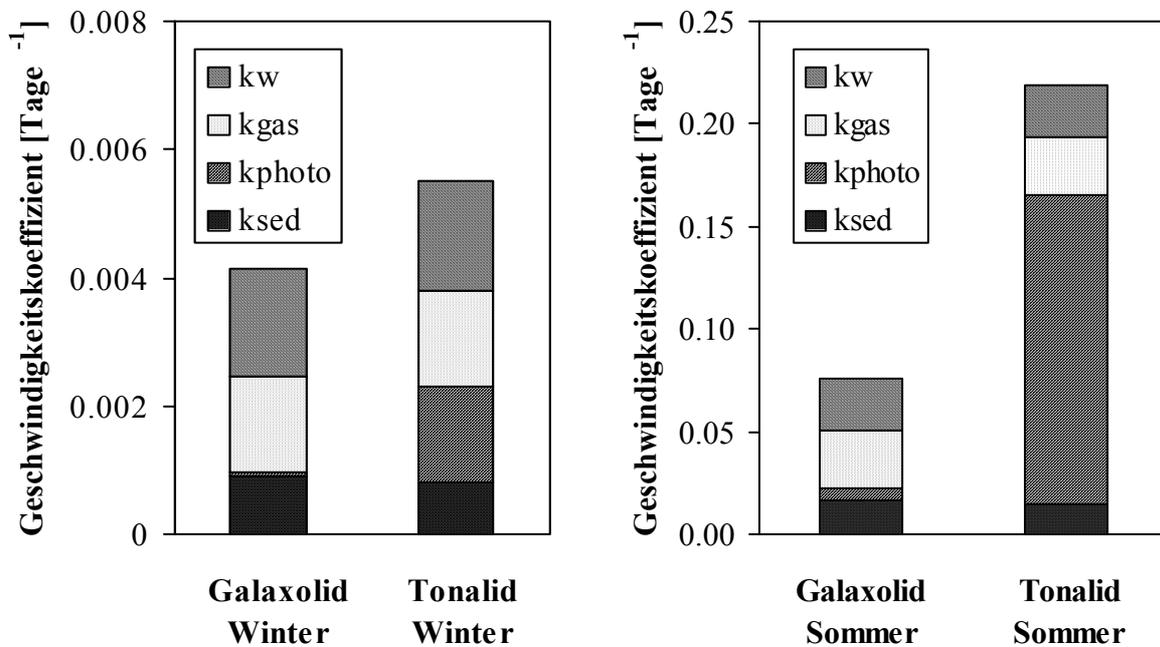
Betrachtet man während der Stratifikation des Sees nur das Epilimnion ($\approx 1/10$ des Seevolumens), so sind die entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten für diese Wasserschicht natürlich $10 \times$ grösser als jene für den ganzen See im Winter. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Photolyse sind im Sommer im Epilimnion wegen der höheren Globalstrahlung gar bis zu $100 \times$ grösser als im Winter. Direkte Photolyse ist damit der wichtigste Eliminationsprozess für Tonalid im Sommer, während Galaxolid vor allem durch Wasseraustausch und Verflüchtigung aus dem See entfernt wird.

Galaxolid und Tonalid unterscheiden sich im wesentlichen nur bezüglich des photochemischen Abbaus, der bei letzterem etwa $30 \times$ rascher erfolgt. Das erklärt das höhere Konzentrationsverhältnis Galaxolid/Tonalid im Epilimnion des Sees während des Sommers, bzw. die unterschiedlichen vertikalen Konzentrationsprofile der zwei Verbindungen zu dieser Jahreszeit (Abbildung 10).

Natürlich muss berücksichtigt werden, dass diese Abschätzungen von zahlreichen Modellannahmen abhängen und folglich fehlerbehaftet sind (Diskussion, siehe Referenz (44)).

Abbildung 12

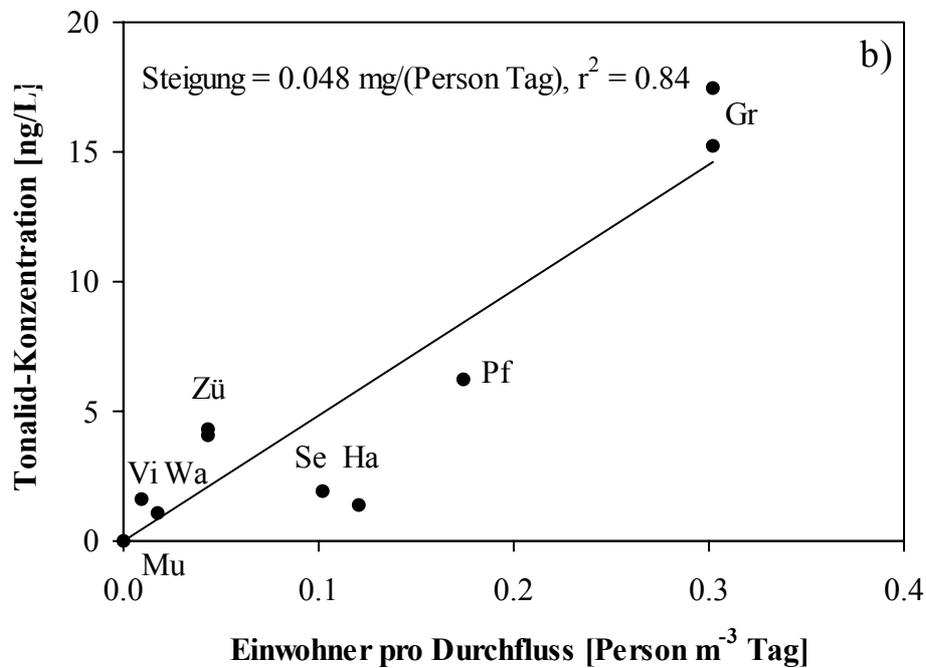
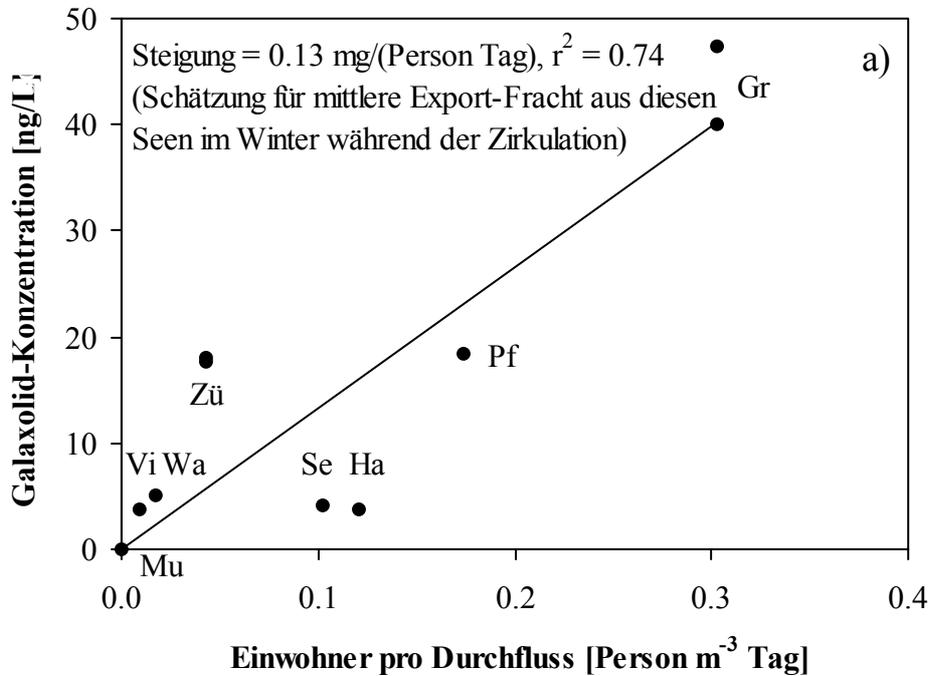
Eliminationsprozesse für Galaxolid und Tonalid im Zürichsee, abgeschätzt für eine Wintersituation (für den ganzen See) und eine Sommersituation (für das Epilimnion von 5 m). Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung (Tage^{-1}) für Wasseraustausch (k_w), Verflüchtigung (k_{gas}), photochemischen Abbau (k_{photo}) und Sorption/Sedimentation (k_{sed}). Die Skalen für Winter und Sommer sind unterschiedlich, um die relativen Beiträge auch in der Wintersituation besser sichtbar zu machen.

**Eignung als anthropogene Markersubstanzen**

Galaxolid und Tonalid sind durchaus spezifisch für kommunale Abwässer. In Analogie zu Coffein wurden die während der Zirkulationszeit in verschiedenen Seen gemessenen Konzentrationen mit der Einwohnerzahl im Einzugsgebiet pro Wasserdurchfluss verglichen. Die positiven, linearen Korrelationen in Abbildung 13 illustrieren, dass auch Galaxolid und Tonalid grundsätzlich geeignet sind, den Grad der Belastung eines Oberflächengewässers durch kommunale Abwässer quantitativ zu erfassen. Im Sommer hingegen sind die entsprechenden Korrelationen deutlich schlechter (Daten nicht gezeigt), was vermutlich auf die verschiedenen, rascher ablaufenden Eliminationsprozesse zurückzuführen ist. Deshalb sind Galaxolid und Tonalid im Sommer wenig bis nicht brauchbar als Markersubstanzen. Nachteilig ist ausserdem die Tatsache, dass eine Substitution der Verbindungen durch andere Duftstoffe aus verschiedenen Gründen möglich ist. So wurden vor einigen Jahren auch die Nitro-Moschusverbindungen aus Umweltgründen durch die polyzyklischen Moschusverbindungen ersetzt.

Abbildung 13

Konzentrationen von a) Galaxolid und b) Tonalid in Schweizer Seen während der Zirkulationszeit, aufgetragen gegen die Einwohnerzahl im Einzugsgebiet pro Wasserdurchfluss. Die Seen wurden zwischen Januar und April 2001 an deren Ausflüssen beprobt (Mu im Juli 2000). Gr = Greifensee, Ha = Hallwilersee, Mu = Murgsee, Pf = Pfäffikersee, Se = Sempachersee, Vi = Vierwaldstättersee, Wa = Walensee, Zü = Zürichsee.



8. Dank

Wir bedanken uns beim Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich (AWEL) für die Finanzierung dieses Forschungsprojektes. Zahlreiche interessante Diskussionen wurden mit M. Koch, W. Meier und C. Balsiger geführt und werden herzlich verdankt. Wir bedanken uns ferner bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Wasserversorgung Zürich für die Proben aus dem Zürichsee, dem AWEL für Proben vom Greifensee, dem Labor Veritas (Zürich) für Proben von der Mönchaldorfer und Ustermer Aa, dem Forschungszentrum für Limnologie (EAWAG, Kastanienbaum) für Proben vom Baldeggersee und D. Buerge-Weirich (EAWAG, Dübendorf) für Meerwasserproben. Den Klärmeistern der Abwasserreinigungsanlagen sei herzlich gedankt für die Abwasserproben. Wir danken A. Zürcher (FAW) für seine Hilfe bei der Probenahme an zahlreichen Oberflächengewässern und M. Balmer und A. Hauser (FAW) für deren Hilfe im Labor.

9. Literatur

- (1) Eganhouse, R. P., Ed. *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*; ACS Symposium Series 671; American Chemical Society: Washington, DC, 1997; 426 pp.
- (2) Ogunseitan, O. A. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **1996**, *12*, 251-256.
- (3) Piosos, E. A.; de la Cruz, A. A. *J. Liq. Chrom. Relat. Technol.* **2000**, *23*, 1281-1291.
- (4) Boehm, A. B.; Grant, S. B.; Kim, J. H.; Mowbray, S. L.; Mcgee, C. D.; Clark, C. D.; Foley, D. M.; Wellman, D. E. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3885-3892.
- (5) Hirsch, R.; Ternes, T. A.; Haberer, K.; Kratz, K.-L. *Sci. Total Environ.* **1999**, *225*, 109-118.
- (6) Kümmerer, K. In *Pharmaceuticals in the Environment*; Kümmerer, K., Ed.; Springer: Berlin, Germany, 2001, pp 29-41.
- (7) Schweizer Tierarzneimittelkompendium, <http://www.vetpharm.unizh.ch> (Zugriff im November 2002)
- (8) Alder, A. C.; McArdell, C. S.; Golet, E. M.; Ibric, S.; Molnar, E.; Nipales, N. S.; Giger, W. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment, Scientific and Regulatory Issues*; Daughton, C. G., Jones-Lepp, T. L., Eds.; ACS Symposium Series 791, American Chemical Society: Washington DC, 2001, pp 56-69.
- (9) Daughton, C. G.; Ternes, T. A. *Environ. Health Perspectives* **1999**, *107*, 907-938.
- (10) Kümmerer, K.; Al-Ahmad, A.; Mersch-Sundermann, V. *Chemosphere* **2000**, *40*, 701-710.
- (11) Kümmerer, K. *Chemosphere* **2001**, *45*, 957-969.
- (12) Koplín, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Buxton, H. T. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1202-1211.
- (13) Zuccato, E.; Calamari, D.; Natangelo, M.; Fanelli, R. *The Lancet* **2000**, *355*, 1789-1790.
- (14) Halling-Sorensen, B.; Nors Nielsen, S.; Lanzky, P. F.; Ingerslev, F.; Holten Lützhof, H. C.; Jorgensen, S. E. *Chemosphere* **1998**, *36*, 357-393.
- (15) Zuccato, E.; Bagnati, R.; Fioretti, F.; Natangelo, M.; Calamari, D.; Fanelli, R. In *Pharmaceuticals in the Environment*; Kümmerer, K., Ed.; Springer: Berlin, Germany, 2001, pp 19-27.
- (16) Richardson, M. L.; Bowron, J. M. *J. Pharm. Pharmacol.* **1985**, *37*, 1-12.

- (17) Ternes, T. A. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment, Scientific and Regulatory Issues*; Daughton, C. G., Jones-Lepp, T. L., Eds.; ACS Symposium Series 791, American Chemical Society: Washington DC, 2001; pp 39-54.
- (18) Ternes, T. A. *Wat. Res.* **1998**, *32*, 3245-3260.
- (19) Snyder, S. A.; Kelly, K. L.; Grange, A. H.; Sovocool, G. W.; Snyder, E. M.; Giesy, J. P. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment, Scientific and Regulatory Issues*; Daughton, C. G., Jones-Lepp, T. L., Eds.; ACS Symposium Series 791, American Chemical Society: Washington DC, 2001; pp 116-139.
- (20) Ternes, T. A.; Stumpf, M.; Schuppert, B.; Haberer, K. *Vom Wasser* **1998**, *90*, 295-309.
- (21) Ternes, T. A.; Bonerz, M.; Schmidt, T. *J. Chromatogr. A* **2001**, *398*, 175-185.
- (22) Buser, H. R.; Poiger, T.; Müller, M. D. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3449-3456.
- (23) Buser, H. R.; Poiger, T.; Müller, M. D. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 2529-2535.
- (24) Stumpf, M.; Ternes, T. A.; Wilken, R.-D.; Rodrigues, S. V.; Baumann, W. *Sci. Total Environ.* **1999**, *225*, 135-141.
- (25) Buser, H. R.; Müller, M. D. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 188-192.
- (26) Baronti, C.; Curini, R.; D'Ascenzo, G.; Di Corcia, A.; Gentili, A.; Samperi, R. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 5059-5066.
- (27) Ternes, T. A.; Kreckel, P.; Mueller, J. *Sci. Total Environ.* **1999**, *225*, 91-99.
- (28) Stumpf, M.; Ternes, T. A.; Haberer, K.; Baumann, W. *Vom Wasser* **1996**, *87*, 251-261.
- (29) Buerge, I. J.; Müller, M. D.; Buser, H. R.; Poiger, T.; *Vorkommen und Umweltverhalten von Oxazaphosphorin-Cytostatika in Abwasserreinigungsanlagen und Oberflächengewässern*, Projekt BUWAL, Eidgenössische Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau: Wädenswil, Switzerland, in Vorbereitung.
- (30) Steger-Hartmann, T.; Kümmerer, K.; Hartmann, A. *Ecotoxicol. Environ. Safety* **1997**, *36*, 174-179.
- (31) Kümmerer, K.; Steger-Hartmann, T.; Baranyai, A.; Bürhaus, I. *Zbl. Hyg.* **1996**, *198*, 215-225.
- (32) Kümmerer, K.; Steger-Hartmann, T.; Meyer, M. *Wat. Res.* **1997**, *31*, 2705-2710.
- (33) Steger-Hartmann, T.; Länge, R.; Schweinfurth, H. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment, Scientific and Regulatory Issues*; Daughton, C. G., Jones-Lepp, T. L., Eds.; ACS Symposium Series 791, American Chemical Society: Washington DC, 2001; pp 230-243.

- (34) Field, J. A.; Field, T. M.; Poiger, T.; Giger, W. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 497-503.
- (35) Bayona, J. M.; Chalaux, N.; Dachs, J.; Maldonado, C.; Indira Venkatesan, M.; Albaigés, J. In *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*; Eganhouse, R. P., Ed.; ACS Symposium Series 671, American Chemical Society: Washington D.C., 1997; pp 261-275.
- (36) Giger, W.; Brunner, P. H.; Ahel, M.; McEvoy, J.; Marcomini, A.; Schaffner, C. *Gas-Wasser-Abwasser* **1987**, *67*, 111-122.
- (37) Bätcher, R.; Studer, C.; Fent, K. *Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt*; Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL): Bern, Switzerland, 1999, pp 257.
- (38) Maldonado, C.; Dachs, J.; Bayona, J. M. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 3290-3296.
- (39) Ulrich, M. M.; Müller, S. R.; Singer, H. P.; Imboden, D. M.; Schwarzenbach, R. P. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1674-1685.
- (40) Stoll, J.-M. A.; Ulrich, M. M.; Giger, W. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1875-1881.
- (41) Poiger, T.; Buser, H. R.; Müller, M. D.; *Verbrauch, Vorkommen in Oberflächengewässern und Verhalten in der Umwelt von Substanzen, die als UV-Filter in Sonnenschutzmitteln eingesetzt werden*; Abschlussbericht Projekt BUWAL, FE/BUWAL/310.97115, Eidgenössische Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil, Switzerland, 2001.
- (42) Winkler, M.; Kopf, G.; Hauptvogel, C.; Neu, T. *Chemosphere* **1998**, *37*, 1139-1156.
- (43) Balk, F.; Ford, R. A. *Toxicol. Letters* **1999**, *111*, 57-79.
- (44) Buerge, I. J.; Buser, H. R.; Müller, M. D.; Poiger, T. *Environ. Sci. Technol.* eingereicht.
- (45) Lindström, A.; Buerge, I. J.; Poiger, T.; Bergqvist, P.-A.; Müller, M. D.; Buser, H. R. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2322-2329.
- (46) Tixier, C.; Singer, H. P.; Canonica, S.; Müller, S. R. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3482-3489.
- (47) Gross, W.; Ring, K.; Lodemann, E. *Physiologische Chemie*; VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, Germany, 1989, pp 629.
- (48) Standley, L. J.; Kaplan, L. A.; Smith, D. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3124-3130.
- (49) Miyabara, Y.; Sugaya, N.; Suzuki, J.; Suzuki, S. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1994**, *53*, 77-84.

- (50) Grimalt, J. O.; Fernandez, P.; Bayona, J. M.; Albaigés, J. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 357-363.
- (51) Ternes, T. A.; Stumpf, M.; Mueller, J.; Haberer, K.; Wilken, R.-D.; Servos, M. *Sci. Total Environ.* **1999**, *225*, 81-90.
- (52) Drewes, J. E.; Shore, L. S. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment, Scientific and Regulatory Issues*; Daughton, C. G., Jones-Lepp, T. L., Eds.; ACS Symposium Series 791, American Chemical Society: Washington DC, 2001; pp 206-228.
- (53) Takada, H.; Satoh, F.; Bothner, M. H.; Tripp, B. W.; Johnson, C. G.; Farrington, J. W. In *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*; Eganhouse, R. P., Ed.; ACS Symposium Series 671, American Chemical Society: Washington, DC, 1997; pp 178-195.
- (54) Buerge, I. J.; Poiger, T.; Müller, M. D.; Buser, H. R. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 691-700.
- (55) Hendriks, A. J.; Maas-Diepeveen, J. L.; Noordsij, A.; Van der Gaag, M. A. *Wat. Res.* **1994**, *28*, 581-598.
- (56) International Agency for Research on Cancer. *Coffee, Tea, Mate, Methylxanthines, and Methylglyoxal*; World Health Organization (WHO): Lyon, France, 1991, Vol. 51, 513 pp.
- (57) Forth, W.; Henschler, D.; Rummel, W.; Starke, K. *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*; Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, Germany, 1996; 981 pp.
- (58) U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics. OPPT High Production Volume Chemicals. <http://www.epa.gov> (Zugriff im September 2002).
- (59) Barber, L. B.; Leenheer, J. A.; Pereira, W. E.; Noyes, T. I.; Brown, G. K.; Tabor, C. F.; Writer, J. H. In *Contaminants in the Mississippi River*; Meade, R. H., Ed.; U.S. Geological Survey Circular 1133; U.S. Geological Survey: Reston, VA, 1995, pp 115-136.
- (60) Seiler, R. L.; Zaugg, S. D.; Thomas, J. M.; Howcroft, D. L. *Ground Water* **1999**, *37*, 405-410.
- (61) Siegener, R.; Chen, R. F. *Mar. Pollut. Bull.* **2002**, *44*, 383-387.

- (62) Kupper, U.; Koch, M.; Meier, W.; Niederhauser, P. *Oberflächengewässer und Abwasserreinigungsanlagen*; Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL): Zürich, Switzerland, 1998, pp 67.
- (63) Liechti, P. *Der Zustand der Seen in der Schweiz*; Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL): Bern, Switzerland, 1994, pp 159.
- (64) Dzambas, Z.; Ulrich, M. M. *Masas Library Files for Swiss Lakes*; Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG): Dübendorf, Switzerland, 1994, pp 176.
- (65) Imboden, D. M.; Schwarzenbach, R. P. In *Chemical Processes in Lakes*; Stumm, W., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1985, pp 1-30.
- (66) Buser, H. R. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 1049-1058.
- (67) Reichert, P. *Water Sci. Technol.* **1994**, *30*, 21-30.
- (68) Powell, T.; Jassby, A. *Water Resour. Res.* **1974**, *10*, 191-198.
- (69) Wasserversorgung Zürich, Switzerland, 2001.
- (70) Bundesamt für Wasser und Geologie, Landeshydrologie, Bern, Switzerland, 2001.
- (71) Möhle, E.; Metzger, J. M. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment, Scientific and Regulatory Issues*; Daughton, C. G., Jones-Lepp, T. L., Eds.; ACS Symposium Series 791, American Chemical Society: Washington DC, 2001; pp 192-205.
- (72) Spectrum Laboratories, Chemical Fact Sheet, CAS No. 58082, Caffeine. <http://www.speclab.com> (Zugriff im September 2002).
- (73) Zepp, R. G.; Hoigné, J.; Bader, H. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 443-450.
- (74) Larson, R. A.; Zepp, R. G. *Environ. Toxicol. Chem.* **1988**, *7*, 265-274.
- (75) Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M. *Environmental Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1993.
- (76) Schweizerische Meteorologische Anstalt, Zürich, Switzerland, 2001.
- (77) Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL), Zürich, Switzerland, 2000.
- (78) Balk, F.; Blok, H.; Salvito, D. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment, Scientific and Regulatory Issues*; Daughton, C. G., Jones-Lepp, T. L., Eds.; ACS Symposium Series 791, American Chemical Society: Washington DC, 2001; pp 168-190.
- (79) Schwartz, S.; Berding, V.; Matthies, M. *Chemosphere* **2000**, *41*, 671-679.
- (80) Rimkus, G. *Toxicol. Letters* **1999**, *111*, 37-56.
- (81) Fromme, H.; Otto, T.; Pilz, K. *Wat. Res.* **2001**, *35*, 121-128.

- (82) Heberer, T.; These, A.; Grosch, U. A. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment, Scientific and Regulatory Issues*; Daughton, C. G., Jones-Lepp, T. L., Eds.; ACS Symposium Series 791, American Chemical Society: Washington DC, 2001; pp 142-155.
- (83) Kallenborn, R.; Gatermann, R.; Rimkus, G. *J. Environ. Monit.* **1999**, *1*, 70N-74N.
- (84) Noser, J.; Sutter, A.; Auckenthaler, A. *Mitt. Lebensm. Hyg.* **2000**, *91*, 102-115.
- (85) Dulin, D.; Mill, T. *Environ. Sci. Technol.* **1982**, *16*, 815-820.
- (86) Herren, D.; Berset, J. D. *Chemosphere* **2000**, *40*, 565-574.