

NIEDERSÄCHSISCHES GEWÄSSERFORUM

10. bis 12. Oktober 2011, Hildesheim

Zweiter Tag: Wasserrahmenrichtlinie

**Block 2: Maßnahmenplanung und –umsetzung
für oberirdische Gewässer und Grundwasser**

→ **Schadstoffe in niedersächsischen
Gewässern und ihre Ursachen**

Dr. Dieter Steffen

NLWKN, Betriebsstelle Hannover-Hildesheim

INHALT

A) Schadstofflisten der EG-WRRL (Oberirdische Gewässer)

- Prioritäre Schadstoffe/ -Flussgebietspezifische Schadstoffe (sog. Eco-Stoffliste)

B) Bewertung und Ergebnisse nach 2008/105/EG bzw. Oberflächengewässerverordnung (OGewV v. 20.07.2011)

Basis: NLWKN-Untersuchungen 2007 bis 2009

- Wasser/Biota/Überprüfung des Verschlechterungsverbots

C) Ermittlung der Ursachen bzw. Fallbeispiele aus Niedersachsen: PAK, Tributylzinn und eine **weitere bisher innerhalb der EG-WRRL nicht betrachtete Stoffgruppe...**

A) Schadstofflisten der EG-WRRL

RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2000

Chemische Untersuchungen/Schadstoffe:

Anhang VIII :“Nichterschöpfendes Verzeichnis der wichtigsten Schadstoffe“ (Stoffe aus RL 76/464/EWG) – **chemisch-ökologischer Zustand der Gewässer**

► sog. 148 „**Eco**“-Schadstoffe (auch flussgebietspezifische Schadstoffe genannt)

Anhang IX :Emissionsgrenzwerte und Umweltqualitätsnormen **chemischer Zustand der Gewässer**

► 18 „**Chem**“-Schadstoffe mit QZ durch EG festgelegt, über Tochterrichtlinien, wie z.B. für Quecksilber

A) Schadstofflisten der EG-WRRL

RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2000

Chemische Untersuchungen/Schadstoffe:

Anhang VIII Die Länderverordnungen (LAWA-wichtigsten S-Musterverordnung) beinhalten diese beiden Anhänge:

► sog. 148 „**Eco**“-Schadstoffe g

Anhang IX :E

chemischer GVBl. Nr. 21/2004

► 18 „**Chem**“ über Tochterrichtlin 27. Juli 2004

A) Schadstofflisten der EG-WRRL

RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN
PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2000

Chemische Untersuchungen/Schadstoffe:

Anhang X : **Prioritäre Schadstoffe** , gesonderte EG-RL

chemischer Zustand der Gewässer

EG-WRRL 2008/105/EG und schließlich

▶ Bundesverordnung vom 25.07.2011:
Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer
(Oberflächengewässerverordnung – **OGewV**)

A) Schadstofflisten der EG-WRRL

RICHTLINIE
PARLAMENTS
Chemische
Anhang X

▶ Wichtig:

Durch die Verabschiedung/
Veröffentlichung der OGewV
(Bundesgesetzblatt) haben die
Länderverordnungen ihre
gesetzliche Gültigkeit verloren!

▶ Bundesverordnung vom 25.07.2011:
Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer
(Oberflächengewässerverordnung – **OGewV**)

- Prioritäre Schadstoffe (OGewV)

Insgesamt 33 Stoffe, davon 20 **prioritäre Stoffe:**

(1) Alachlor	(19) Isoproturon
(3) Atrazin	(20) Blei und Verbindungen
(4) Benzol	(22) Naphthalin
(8) Chlorfenvinphos	(23) Nickel und Verbindungen
(9) Chlorpyrifos	(25) Octylphenole
(10) 1,2-Dichlorethan	(27) Pentachlorphenol
(11) Dichlormethan	(29) Simazin
(12) Bis(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	(31) Trichlorbenzole
(13) Diuron	(32) Trichlormethan (Chloroform)
(15) Fluoranthen	(33) Trifluralin

Insgesamt 33 Stoffe, davon 13 **prioritäre gefährliche Stoffe:**

(2) Anthracen	(26) Pentachlorbenzol
(5) Bromierte Diphenylether	(28) Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe:
(6) Cadmium und Verbindungen	Benzo(a)pyren
(7) C10-13-Chloralkane	Benzo(b)fluoranthen
(14) Endosulfan	Benzo(g,h,i)perylen
(16) Hexachlorbenzol	Benzo(k)fluoranthen
(17) Hexachlorbutadien	Indeno(1,2,3-cd)pyren
(18) Hexachlorcyclohexan	(30) Tributylzinnverbindungen
(21) Quecksilber und Verbindungen	
(24) Nonylphenol	

Bei Überschreitung auch bereits einer Umweltqualitätsnorm (=nicht guter chemischer Zustand): Ursache(n) ermitteln und geeignete Maßnahmen einleiten!

→ **Prioritäre Stoffe**: schrittweise Verringerung von Einleitungen bzw. Emissionen

→ **Prioritäre gefährliche Stoffe** (besonders toxisch, persistent und bioakkumulierbar): Ziel einer **Beendigung** oder schrittweisen Einstellung von **Einleitungen/Emissionen** und Verlusten („Phasing out“)

Insgesamt 33 Schadstoffe ...

... und bestimmte andere Schadstoffe:

Tetrachlorkohlenstoff

Drine: Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin

DDT, gesamt und p,-p'-DDT

Tetrachlorethylen

Trichlorethylen

(zur Komplettierung der Stoffe von Anhang IX, bzw. Chem-Liste der Länderverordnungen)

Einteilung der prioritären Stoffe in 4 Stoffgruppen laut Reporting sheets:

<i>heavy metals</i>	<i>pesticides</i>
I) Schwermetalle	II) Pestizide
Cadmium	Alachlor
Blei	Atrazin
Quecksilber	Chlorpyrifos
Nickel	Chlorfenvinphos
	Diuron
	Endosulfan
	Isoproturon
	Hexachlorcyclohexan
	Pentachlorbenzol
	Simazin
	Trifluralin

<i>industrial pollutants</i>	<i>other pollutants</i>
III) Industriechemikalien	IV) und andere Stoffe
Anthracen	DDT
Benzol	Hexachlorbenzol
C10-C13-Chloralkane	Hexachlorbutadien
Naphthalin	Tributylzinnverbindungen
Nonylphenol	Fluoranthren
Octylphenole	Benzo(a)pyren
1,2-Dichlorethan	Benzo(b)fluoroanthren
Dichlormethan	Benzo(k)fluoroanthren
Tetrachlorkohlenstoff	Benzo(ghi)perylen
Tetrachlorethylen	Ideno(1.2.3-cd)pyren
Trichlorethylen	Pentachlorphenol
Trichlormethan (Chloroform)	Trichlorbenzole
Bromierte Diphenylether	Aldrin
Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	Dieldrin
	Endrin
	Isodrin

Die Liste der Prioritären Schadstoffe ist keineswegs „starr“, sondern flexibel:

13 „Kandidatenstoffe“ (2008/105/EG, Dezember 2008)

AMPA	Mecoprop (MCP)
Bentazon	Moschus-Xylen (Moschus-Xylol)
Bisphenol A	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)
Dicofol	Quinoxifen (CAS 124495-18-7)
EDTA	Dioxine
Freies Zyanid	PCB
Glyphosat	

Die Liste der Prioritären Schadstoffe ist keineswegs „starr“, sondern flexibel:

13 „Kandidatenstoffe“ (2008/105/EG, Dezember 2008)

- Über diese Kandidatenstoffe liegen bereits entweder Untersuchungsbefunde vor, oder sie werden vom NLWKN bereits im laufenden Monitoring ab 2010 berücksichtigt
- diese Stoffe sind noch **nicht in der Anlage 7 der OGewV** enthalten

... und später weitere Stoffe (nächste Seite) ...

#	Substances	Lead	#	Substances	Lead
101	Chlorothalonil	NL	224	Alkanes, C14-17, chloro (MCCPs)	UK
1	Trichlorfon	FR	43	Toluene	DK
71	Tolyfluanid	FI	253	Quinoxyfen	COM
309	Dichlofluanid	COM	79	Omethoate	COM
288	Triallate	UK	47	Dicofol	COM
28	Musk xylene (5-tert-buthyl-2,4,5-trinitro-m-xylene)	AT	124	Zinc and its compounds	UK
334	Methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate (Bifenox)	COM	89	Chromium trioxide	UK
355	Terbutryn	DE	10	Edetic acid (EDTA)	COM
367	Cybutryne (Irgarol®)	SE	7	Cyanides – free (HCN and CN ⁻)	COM
196	Cypermethrin	NL	214	Aclonifen	COM
13	Dichlorvos	COM	78	Glyphosate	FR
20/ 75	Heptachlor/Heptachlor epoxide	COM	77	Amino-methyl phosphonic acid (AMPA)	FR
90	Polychlorinated biphenyls (PCBs)	FR	116	Mecoprop (MCP)	UK
96	Dioxin (2,3,7,8 - Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, TCDD)	IT	171	Bentazone	IT
798	Perfluorooctane sulfonic acid and its salts (PFOS) and perfluorooctane sulfonyl fluoride	UK	204	Propiconazole	DE
111/ 172	1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecane (HBCDD)/ 1,3,5,7,9,11-Hexabromocyclododecane (HBCDD)	SE	62	Cyclododecane	SE
			176	Diphenyl ether, octabromo (octoBDE BDE-197)	SE
			26	Bisphenol A (4,4'-isopropylidenediphenol)	UK
			384	Clarithromycin	DE
			373	Sulfamethoxazole	DE
			372	Carbamazepin	DE
			377	Diclofenac	DE
			378	Ibuprofen	DE
			387	17alpha-ethinylestradiol	COM
			17	17 beta-estradiol	COM



- Flussgebietspezifische Schadstoffe (148 Schadstoffe)

2-Amino-4-Chlorphenol	1-Chlor-2,4-dinitrobenzol	2-Chlorphenol	Demeton-o
Arsen	2-Chlorethanol	3-Chlorphenol	Demeton-s
Azinphos-ethyl	4-Chlor-3-Methylphenol	4-Chlorphenol	Demeton-s-methyl
Azinphos-methyl	1-Chlornaphthalin	Chloropren	Demeton-s-methyl-sulphon
Benzidin	Chlornaphthaline (TM)	3-Chlorpropen (Allylchlorid)	1,2-Dibromethan
Benzylchlorid	4-Chlor-2-nitroanilin	2-Chlortoluol	Dibutylzinn-Kation
Benzylidenchlorid	1-Chlor-2-nitrobenzol	3-Chlortoluol	2,4/2,5-Dichloranilin
Biphenyl	1-Chlor-3-nitrobenzol	4-Chlortoluol	2,3-Dichloranilin
Chloralhydrat	1-Chlor-4-nitrobenzol	2-Chlor-p-toluidin	2,4-Dichloranilin
Chlordan	4-Chlor-2-nitrotoluol	3-Chlor-o-Toluidin	2,5-Dichloranilin
Chloressigsäure	2-Chlor-4-nitrotoluol	3-Chlor-p-Toluidin	2,6-Dichloranilin
2-Chloranilin	2-Chlor-6-nitrotoluol	5-Chlor-o-Toluidin	3,4-Dichloranilin
3-Chloranilin	3-Chlor-4-nitrotoluol	Coumaphos	3,5-Dichloranilin
4-Chloranilin	4-Chlor-3-nitrotoluol	Cyanurchlorid	1,2-Dichlorbenzol
Chlorbenzol	5-Chlor-2-nitrotoluol	2,4-D	1,3-Dichlorbenzol

- Flussgebietspezifische Schadstoffe (Fortsetzung)

1,4-Dichlorbenzol	Dichlorprop	Malathion	PCB-153
Dichlorbenzidine	Dichlorvos	MCPA	PCB-180
Dichlordiisopropylether	Diethylamin	Mecoprop	Phoxim
1,1-Dichlorethan	Dimethoat	Methamidophos	Propanil
1,1-Dichlorethen	Dimethylamin	Mevinphos	Pyrazon (Chloridazon)
1,2-Dichlorethen	Disulfoton	Monolinuron	2,4,5-T
1,2-Dichlor-3-nitrobenzol	Epichlorhydrin	Omethoat	Tetrabutylzinn-Kation
1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	Ethylbenzol	Oxydemeton-methyl	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol
1,3-Dichlor-4-nitrobenzol	Fenitrothion	Parathion-Ethyl	1,1,2,2-Tetrachlorethan
1,4-Dichlor-2-nitrobenzol	Fenthion	Parathion-Methyl	Toluol
2,4-Dichlorphenol	Heptachlor	PCB-28	Triazophos
1,2-Dichlorpropan	Heptachlorepoxyd	PCB-52	Tributylphosphat
1,3-Dichlorpropan-2-ol	Hexachlorethan	PCB-101	Trichlorfon
1,3-Dichlorpropen	Isopropylbenzol (Cumol)	PCB-118	1,1,1-Trichlorethan
2,3-Dichlorpropen	Linuron	PCB-138	1,1,2-Trichlorethan

- Flussgebietspezifische Schadstoffe (Fortsetzung)

2,4,5-Trichlorphenol	Chlortoluron
2,4,6-Trichlorphenol	Chrom
2,3,4-Trichlorphenol	Cyanid
2,3,5-Trichlorphenol	Etrimphos
2,3,6-Trichlorphenol	Hexazinon
3,4,5-Trichlorphenol	Kupfer
1,1,2-Trichlortrifluorethan	Metazachlor
Triphenylzinn-Kation	Methabenzthiazuron
Vinylchlorid	Metolachlor
1,2-Dimethylbenzol	Nitrobenzol
1,3-Dimethylbenzol	Prometryn
1,4-Dimethylbenzol	Terbutylazin
Bentazon	Zink
Ametryn	
Bromacil	

- Flussgebietspezifische Schadstoffe

13 neue Stoffe laut OGewV (Anlage 5)

Anilin	Picolinafen
Bromoxynil	Primicarb
Diazinon	Propiconazol
Diflufencian	Selen
Expoxiconazol	Silber
Metribuzin	Thallium
Phenanthren	

- Flussgebietspezifische Schadstoffe

13 neue Stoffe laut OGewV (Anlage 5)

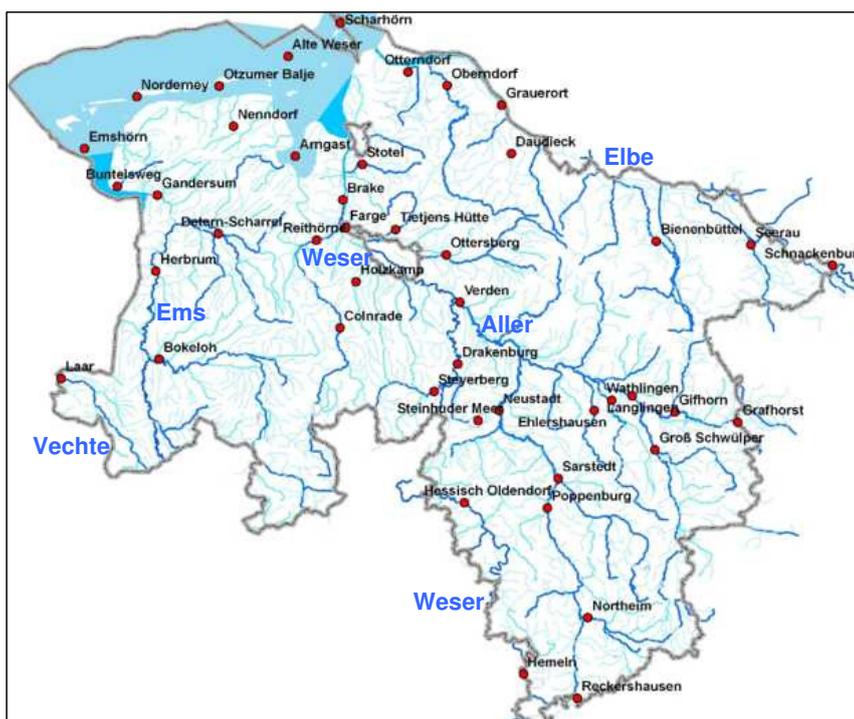
Anilin	Picolinafen
<p>Vom NLWKN werden ab 2010 bereits auch auf diese neuen Stoffe Untersuchungen durchgeführt, im Folgenden werden sie jedoch noch nicht betrachtet!</p>	
Phenanthren	

B) Bewertung und Ergebnisse der NLWKN-Untersuchungen auf Prioritäre Schadstoffe

45 Überblicksmessstellen in den Jahren 2007 - 2009

- ▶ monatliche Wasseruntersuchungen, z.B. auch im Küstenbereich per Helicopter
- ▶ Biota-(Fisch-)Untersuchungen an insgesamt 5 Überblicksmessstellen, jeweils im Abstand von 2 Jahren
- ▶ Trendermittlung hauptsächlich auf der Basis von Sedimentuntersuchungen; bei Schwermetallen ab 1982 bzw. 1986 in der < 20 µm-Feinkornfraktion

Übersichtskarte der 45 niedersächsischen Überblicksmessstellen



Wasseruntersuchungen Prioritäre Schadstoffe:

Cadmium, Quecksilber, Blei, Nickel:
gelöste Wasserphase (0,45 µm-Filter)

Organische Schadstoffe: Gesamtwasserphase
(einschl. Schwebstoffen)

Diese Methodik wurde bereits angewandt, somit sind vorliegende Untersuchungen bereits kompatibel zur „**Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (OGewV)**“, Anlage 7

Nr.	Stoffname	JD-UQN	JD-UQN	ZHK-UQN	ZHK-UQN
	Gehalte in µg/l	Binnen	sonstig	Binnen	sonstig
	(Auszug Wasser)				
(1)	Alachlor	0,3	0,3	0,7	0,7
(5)	Bromierte Diphenylether Summe (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154)	0,0005	0,0002	-	-
(6)	Cadmium (in Abhängigk. von Wasser-Härte)	0,08 - 0,25	0,2	0,45 - 1,5	0,45 - 1,5
(30)	Tributylzinn	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015

Stoffname	UQN-Biota
Quecksilber	20 µg/kg FG
Hexachlorbenzol	10 µg/kg FG
Hexachlorbutadien	55 µg/kg FG

UQN: Umweltqualitätsnorm
JD: Jahresdurchschnitt
ZHK: zulässige Höchstkonzentration
FG: Frischgewicht

Nr.	Stoffname	JD-UQN	JD-UQN	ZHK-UQN	ZHK-UQN
	Gehalte in µg/l	Binnen	sonstig	Binnen	sonstig
	(Auszug Wasser)				
(1)	Alachlor	0,3	0,3	0,7	0,7
(5)	Bromierte Diphenylether Summe (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154)	0,0005	0,0002	-	-
(6)	Cadmium (in Abhängigk. von Wasser-Härte)	0,08 - 0,25	0,2	0,45 - 1,5	0,45 - 1,5
(30)	Tributylzinn	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015

Stoffname	UQN-Biota
Quecksilber	20 µg/kg FG; keine Alternative für Wasser!
Hexachlorbenzol	10 µg/kg FG bzw. Wasser: 0,0004 µg/l
Hexachlorbutadien	55 µg/kg FG bzw. Wasser: 0,003 µg/l

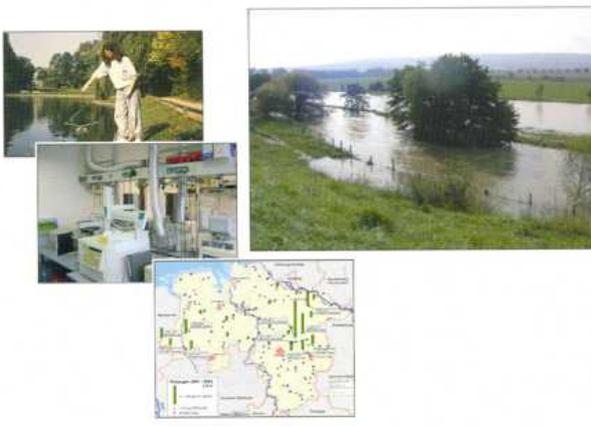
Alternativ anstatt Biota:

Ergebnisse/Ranking Prioritäre Schadstoffe (2007 – 2009) Betrachtung der 45 Überblicksmessstellen

Stoffname	Anzahl Messstellen mit Überschreitung(en)	% - Überschreitungen
Benzo(g,h,i)perylen + Ideno(1,2,3-cd)pyren	25	56
Tributylzinn	8	18
Cadmium, gelöst *)	5	11
Bromierte Diphenylether (BDE 47 und 99)	3	7
Benz(b)fluoranthen + Benzo(k)fluoranthen	1	2
C10-C13-Chloralkane	1	2

Bei 29 Messstellen (64 %) zumindest eine Überschreitung!

*) ohne Berücksichtigung der natürlichen Hintergrundgehalte



Wasserrahmenrichtlinie Band 4
Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz

Leitfaden Maßnahmenplanung
Oberflächengewässer
Teil C Chemie

Niedersachsen

Hinweis:

**NLWKN-Bericht (2008)
„Leitfaden-Chemie“**

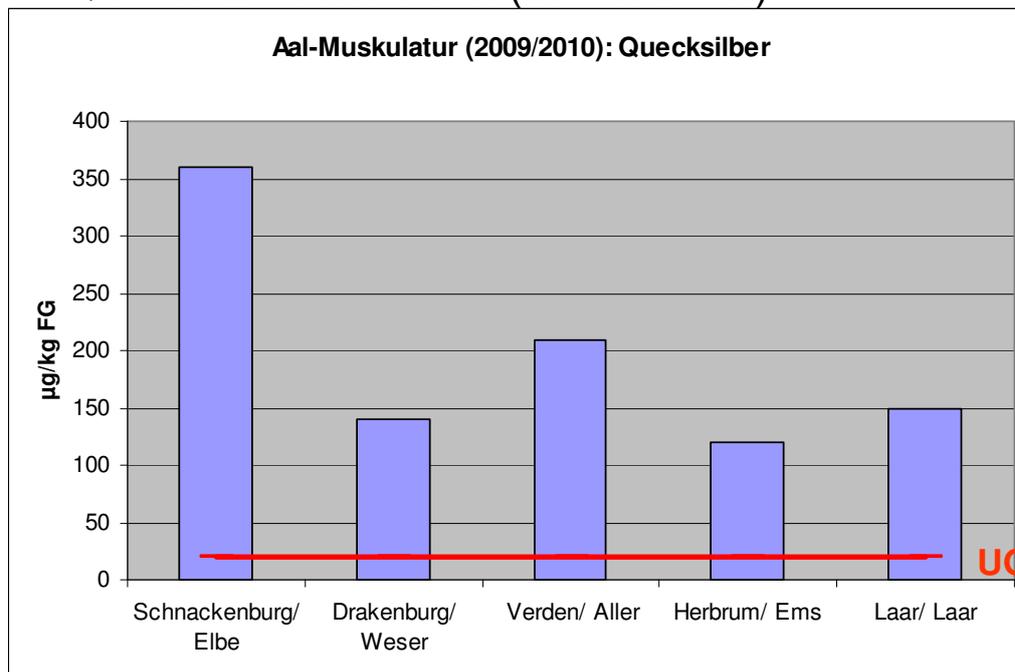
→ **AG-Chemie des NLWKN**

u.a.

- Stoffeigenschaften
- Verwendung
- Eintragspfade
- Maßnahmen

▶ **enthält Ergebnisse der
Erstbewertung, daher
Aktualisierung 2012**

**Ergebnisse der Biota-Untersuchungen (2009/2010)
Quecksilber in Aalen (Muskulatur)**



Ergebnisse der Biota-Untersuchungen (2009/2010) Quecksilber in Aalen (Muskulatur)

Bei Bewertung von Quecksilber nach UQN-Biota:

Deutliche Überschreitungen, auch im niedersächsischen Küstenbereich, es zeigt sich ein Quecksilber-Problem!

► **Workshop UBA, Berlin, 7. Mai 2009:**

Problem bundesweit (europaweit?)

Bei UQN-Wasser Quecksilber: Ergebnisse unauffällig (keine Überschreitungen der UQN)

/kg FG

Ergebnisse der Biota-Untersuchungen (2009/2010) Quecksilber in Aalen (Muskulatur)

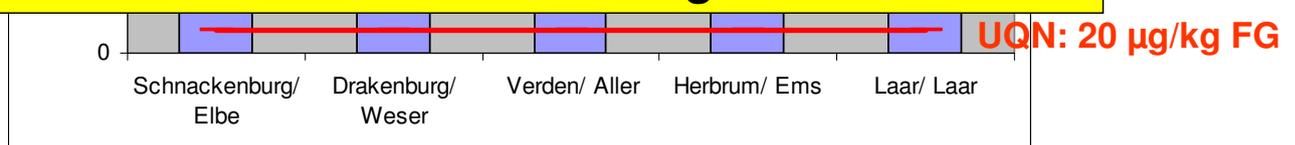
Weitere Betrachtung:

Bewertung von Quecksilber nach Schadstoff-Höchstmengenverordnung (SHmV)

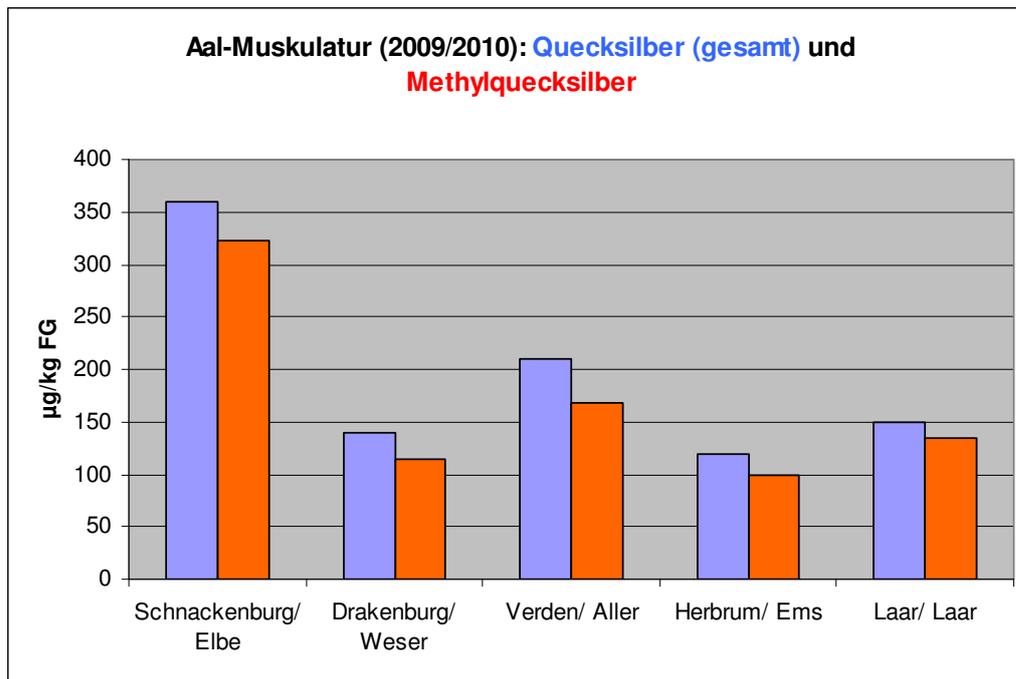
Aal u. Hecht: 1.000 µg/kg FG

sonstige Süßwasserfische: 500 µg/kg FG

► **die Quecksilbergehalte (Max.: 360 µg/kg FG) der untersuchten Fische (Aale) liegen somit deutlich unter den Höchstmengen!**



Ergebnisse der Biota-Untersuchungen (2009/2010) Quecksilber (ges) und **Methylquecksilber** in Aalen (Muskulatur)



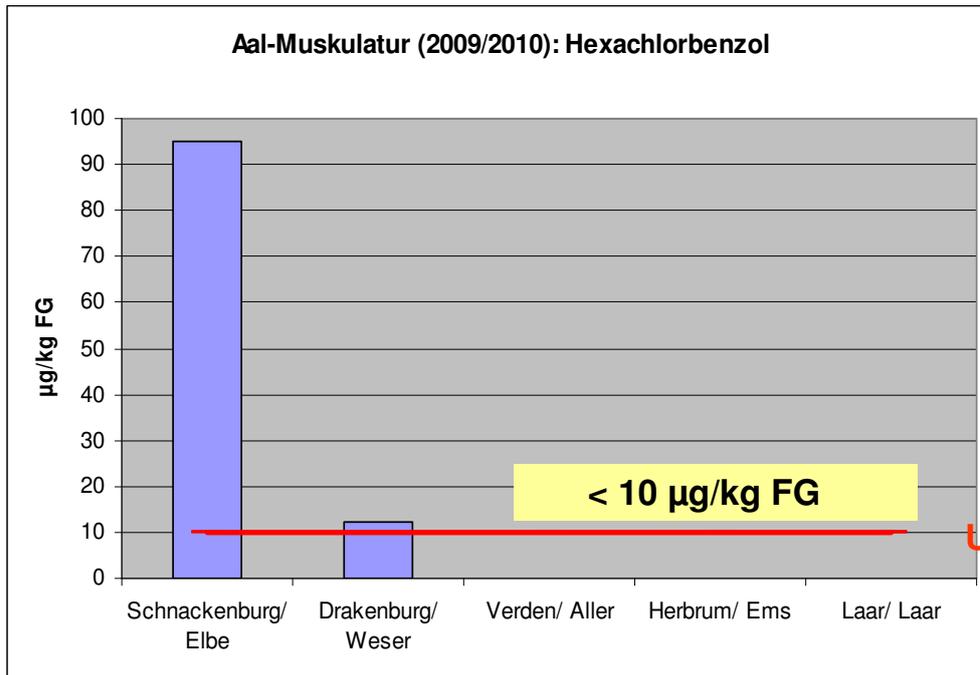
Das anorganische Quecksilber wird im Gewässer über den Stoffwechsel von Bakterien in **Methylquecksilber** umgewandelt

Methylquecksilber wirkt

- besonders ausgeprägt akkumulierend (lipophil)
- es zeigt sich, in den untersuchten Fischen weit überwiegender Bestandteil des Quecksilbers

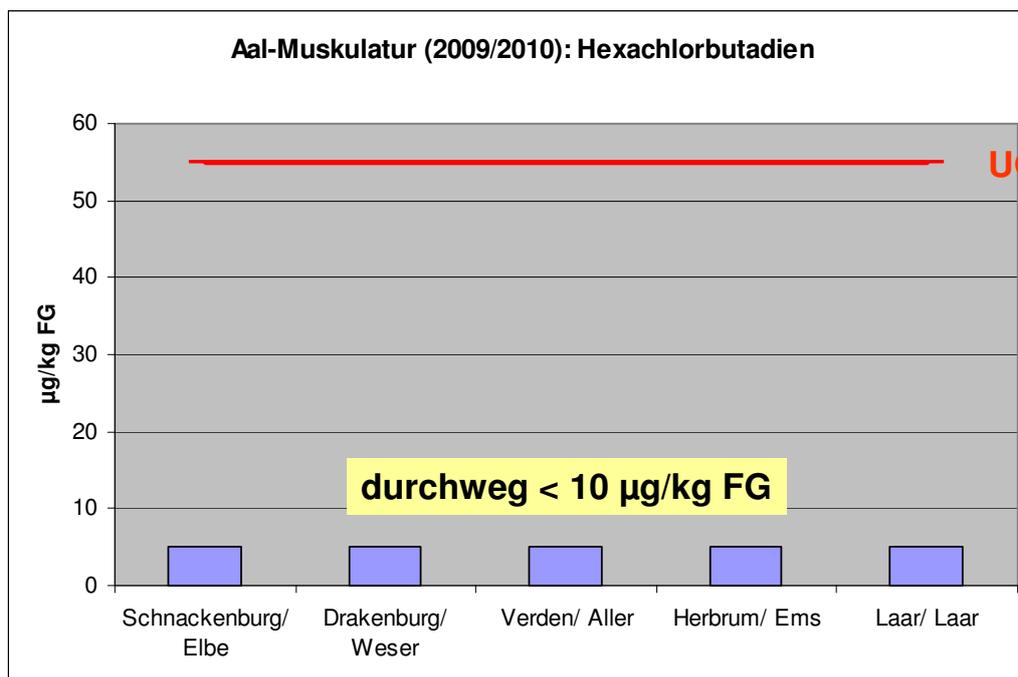
Somit Diskrepanz zu Wasserergebnissen (keine Überschreitung der UQN); Methylquecksilber wirkt quasi als "*Bioakkumulations-Beschleuniger*"! Somit auch keine geringere Wasser-UQN (alternativ zu Biota) definierbar (siehe Folie 25)!

Ergebnisse der Biota-Untersuchungen (2009/2010) Hexachlorbenzol in Aalen (Muskulatur)



UQN: 10 µg/kg FG

Ergebnisse der Biota-Untersuchungen (2009/2010) Hexachlorbutadien in Aalen (Muskulatur)



UQN: 55 µg/kg FG

Überprüfung des Verschlechterungsverbots

OGewV: sowohl in Sedimenten oder Schwebstoffen oder Biota zulässig (RaKon der LAWA in kürze)!

MANN-KENDALL-Trendtest (keine Normalverteilung)

In Niedersachsen: hauptsächlich Sediment (bei Schwermetallen < 20 µm-Fraktion)

► Ergebnisse siehe gerade erschienene NLWKN-Berichte (2011), die bereits diesen Kriterien genügen:

- Oberirdische Gewässer Band 32
- Küstengewässer und Ästuare 3/2011

B) Bewertung und Ergebnisse der NLWKN-Untersuchungen auf flussgebietspezifische Schadstoffe

- 45 Überblicksmessstellen in den Jahren 2007 – 2009

- jeweils 4 Untersuchungen pro Jahr

- Untersuchung bezüglich Arsen (As), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Zink Zn): Sediment der < 2000 µm-Fraktion

- Bewertung der Jahresmittelwerte

Ergebnisse/Ranking der flussgebietspezifischen Schadstoffe

- Betrachtung der 45 Überblicksmessstellen

Stoff	Anzahl	
	Überschreitungen (Bezug: Messstellen)	% Überschreitungen
Zink (Sediment, < 2000 µm)	3	7
Chloridazon	2	4
Dibutylzinn	2	4
Tetrabutylzinn	1	2
MCPA	1	2
Mecoprop	1	2
Metolachlor	1	2

Vollständige Ergebnisse und Umweltqualitätsnormen
(Prioritäre und flussgebietspezifische Schadstoffe):

a) WASSER UND ABFALL (2011):

Heft 3, Seite 18 – 23

b) NLWKN-Internet

(einschl. Betrachtung **endokriner Schadstoffe**)

Änderung in der OGeWV (2011) gegenüber Landes-
VO: Bei Stoffen As, Cr, Cu, Zn

Matrices: Sedimente und Schwebstoffe

Untersuchung „in einer Fraktion < 63 µm“; NI: < 63 µm

C) Ermittlung der Ursachen bzw. Fallbeispiele aus Niedersachsen

Hauptproblem (prioritäre Schadstoffe, Anlage 7):

- häufige Überschreitungen (56 %) mit

Summe von

► **Benzo(ghi)perylen + Indeno(1,2,3-cd)pyren**

UQN: **0,002 µg/l** (Jahresmittel)

Vergleich

Landes-VO

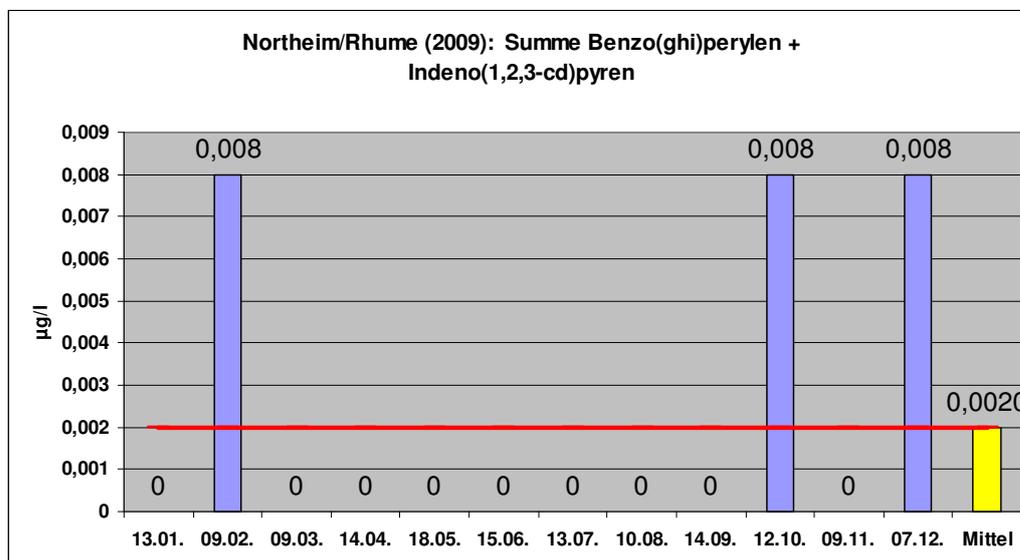
UQN

Benzo(ghi)perylen : 0,025 µg/l

Indeno(1,2,3-cd)pyren : 0,025 µg/l

C) Ermittlung der Ursachen bzw. Fallbeispiele aus Niedersachsen

Beispiel: Northeim/Rhume 2009



← UQN
0,002 µg/l

Entstehung/Eintragspfade von PAK:

- **durch Verbrennungsprozesse** (fossile Brennstoffe)

→ ubiquitär vorhanden (z.B. auch durch Waldbrände)

Verkehr (PKW/LKW, Flugzeuge, Schiffe)

Hausbrand (Kamine)

Regenwassereinleitungen bebauter Flächen

- belastete Sedimente/Böden

- Industrie (Stahlproduktion, Kokereien, Gaswerke)

Projekt (2010) der Arbeitsgruppe Chemie des NLWKN

PAK-Untersuchungen

→ Untersuchung der Gesamt-Wasserprobe!

Einfluss der Schwebstoffe auf PAK-Konzentrationen!

Untersuchungen durch Betriebsstelle Hannover-Hildesheim
Auftrennung mittels mobiler Zentrifuge

a) Ems /Herbrum (oberhalb Tidewehr), Schwebstoffgehalte
i.d.R. moderat und

b) Ems/Gandersum (tidebeeinflusst), Schwebstoffgehalte
deutlich erhöht

Schwebstoffe + Zentrifugat im Vergleich zu Gesamt-Wasser



PAK-Untersuchungen

Wasserproben, gesamt (entsprechend OGewV)

PAK [$\mu\text{g/l}$]	UQN (2008/105/EG)	Gandersum			Herbrum		
	JD / ZHK	23.8.2010	15.9.2010	26.10.2010	24.8.2010	16.9.2010	25.10.2010
Anthracen	0,1 / 0,4	< 0,002	0,003	0,003	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Fluoranthen	0,1 / 1,0	0,021	0,033	0,065	0,003	0,005	0,002
Naphthalin	2,4	-	0,005	0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Benzo(a)pyren	0,05 / 0,1	0,008	0,010	0,022	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Benzo(b)fluoroanthen		0,013	0,017	0,041	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Benzo(k)fluoroanthen		0,006	0,008	0,019	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Benzo(b)fluoroanthen + Benzo(k)fluoroanthen	0,03	0,019	0,025	0,060	0	0	0
Benzo(ghi)perylen		0,011	0,013	0,029	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Ideno(1.2.3-cd)pyren		0,008	0,011	0,024	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Benzo(ghi)perylen + Ideno(1.2.3-cd)pyren	0,002	0,019	0,024	0,053	0	0	0
Schwebstoffgehalt [mg/l TS]		157	458	2974	35,5	30,5	4,26

Wasserproben, Zentrifugat (gelöst)

PAK [$\mu\text{g/l}$]	UQN (2008/105/EG)	Gandersum			Herbrum		
	JD / ZHK	23.8.2010	15.9.2010	26.10.2010	24.8.2010	16.9.2010	25.10.2010
Benzo(ghi)perylen		< 0,002	0,002	0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Ideno(1.2.3-cd)pyren		< 0,002	0,003	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Benzo(ghi)perylen + Ideno(1.2.3-cd)pyren	0,002	0	0,005	0,002	0	0	0

In der gelösten Wasserphase deutlich geringere Gehalte!

PAK-Gehalte der Schwebstoffe [$\mu\text{g/kg TS}$]

PAK [$\mu\text{g/l}$]	Gandersum			Herbrum		
	23.8.2010	15.9.2010	26.10.2010	24.8.2010	16.9.2010	25.10.2010
Benzo(ghi)perylen	118	49	48	80	120	160
Ideno(1.2.3-cd)pyren	88	37	39	59	97	120
Benzo(ghi)perylen + Ideno(1.2.3-cd)pyren	206	86	87	139	217	280

Mittelwerte:		
Benzo(ghi)perylen + Ideno(1.2.3-cd)pyren	126 $\mu\text{g/kg TS}$	212 $\mu\text{g/kg TS}$

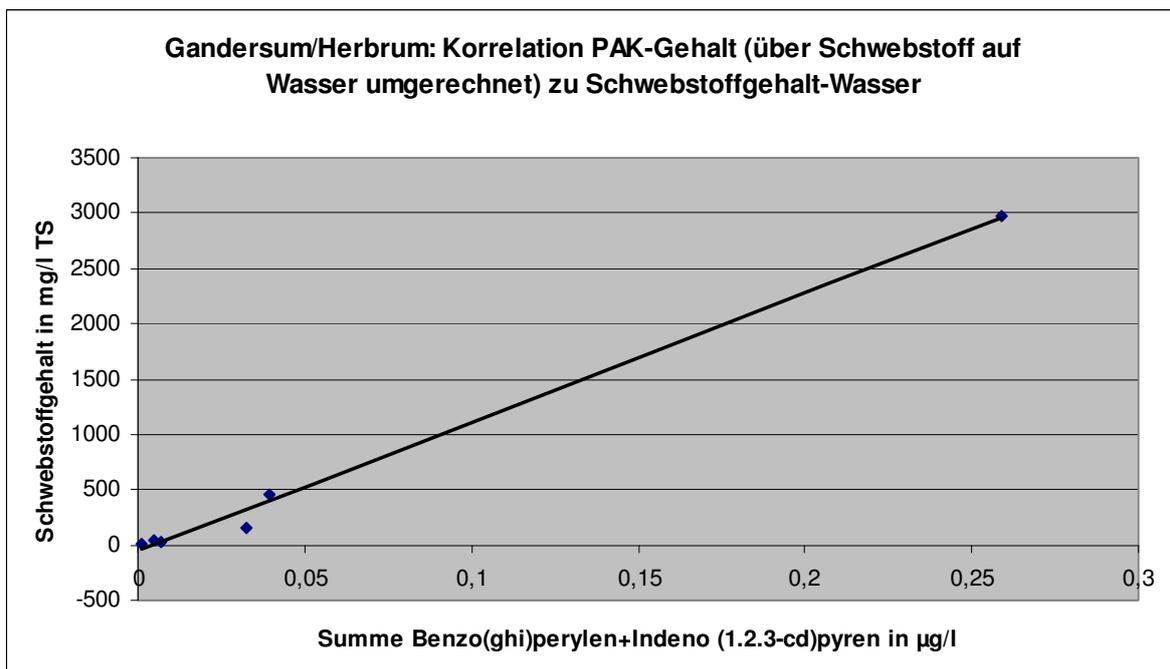
Somit ausgeprägte Akkumulation der (beiden) PAK an Schwebstoffen (etwa 4 -5 Zehnerpotenzen gegenüber gelöster Wasserphase)

Bilanzierung:

Umrechnung der PAK-Schwebstoffgehalte auf 1 Liter Wasser

PAK [$\mu\text{g/l}$]	UQN (2008/105/EG)	Gander- sum			Herbrum		
	JD / ZHK	23.8.2010	15.9.2010	26.10.2010	24.8.2010	16.9.2010	25.10.2010
Benzo(ghi)perylen		0,0185	0,0224	0,143	0,0028	0,0037	0,0007
Ideno(1.2.3-cd)pyren		0,0138	0,017	0,116	0,0021	0,003	0,0005
Benzo(ghi)perylen + Ideno(1.2.3-cd)pyren	0,002	0,0323	0,0394	0,259	0,0049	0,0067	0,0012
Schwebstoffgehalt [mg/l TS]		157	458	2974	35,5	30,5	4,26

PAK-Gehalte (Summe Benzo(ghi)perylen+Indeno(1.2.3-cd)pyren) über Schwebstoff auf Wasser umgerechnet, in Abhängigkeit von den Schwebstoffgehalten in der Wasserphase:



- mit zunehmenden Schwebstoffgehalten in Wasserproben steigen auch die PAK-Gehalte in Gesamtwasserproben an
- im Zentrifugat (gelöst) liegen die PAK-Gehalte in niedrigen, fast zu vernachlässigbaren Gehalten vor
- die Festlegung nach 2008/105/EG – OGeV: bei organischen Stoffen die Gesamtwasserproben zu untersuchen, hat somit erhebliche Konsequenzen zur Folge
- „**Faustformel**“ (grobe Abschätzung):

ab einem Schwebstoff-Gehalt von etwa 30 mg/l TS sind i.d.R. Überschreitungen der Umweltqualitätsnorm bezüglich des Parameters Summe Benzo(ghi)perylen+Indeno(1.2.3-cd)pyren zu erwarten

► **Das Ergebnis wird somit durch das Abflussverhalten eines Gewässers zum Zeitpunkt der Probenahme beeinflusst (z.B. Hochwässer: höhere Gehalte → Schwebstoff → PAK)**

C) Fallbeispiel Tributylzinn (prioritärer Schadstoff)

- besonders toxisch
- endokrin wirksam, bereits in geringsten Konzentrationen im ng/l-Bereich Vermännlichung von weiblichen Schnecken (sog. „Imposex“)
- stark akkumulierend
- erhöhte Belastung in Sedimenten von Häfen/Schiffahrtsstraßen

- Verwendung als Biozid in
- Antifouling-Schiffsanstrichen → Leachingeffekt!
 - ab 1991 Verbot bei Booten bis 25 m Länge
 - in der EU ab 2003 verboten, ab 2008 dürfen Schiffe über keine tributylzinnhaltigen Schiffsanstriche mehr verfügen
 - in Textilien (Radler-Hosen)
 - zur Topfkonservierung
 - in Dachziegeln

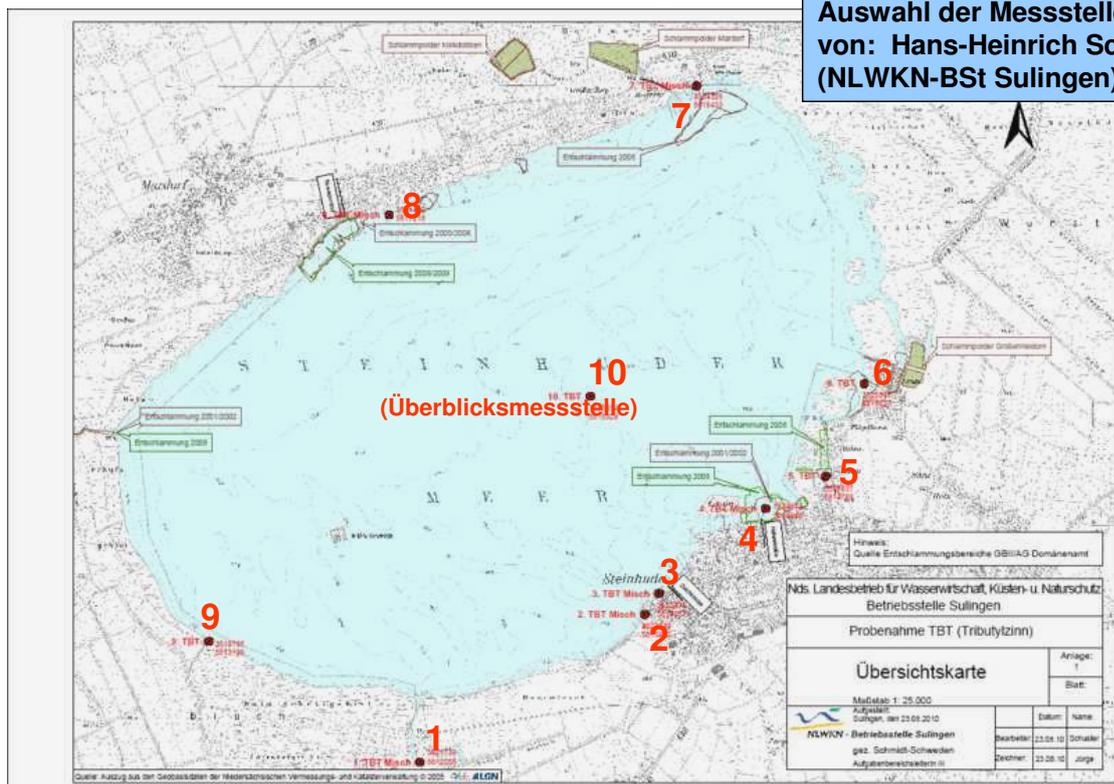
C) Fallbeispiel Tributylzinn

Projekt (2010) der Arbeitsgruppe Chemie des NLWKN

Untersuchungen durch Betriebsstellen Hannover-Hildesheim und Sulingen

- I) Sedimentuntersuchungen Steinhuder Meer:
08.09.2010, 10 Messstellen
Überschreitung der TBT-UQN (Wasser)!
- II) Untersuchung von kommunalen Kläranlagenabläufen
Messbarer Einfluss von (gewaschenen) Textilien?

I) Sedimentmessstellen Steinhuder Meer



TBT in Sedimenten des Steinhuder Meers (08.09.2010)

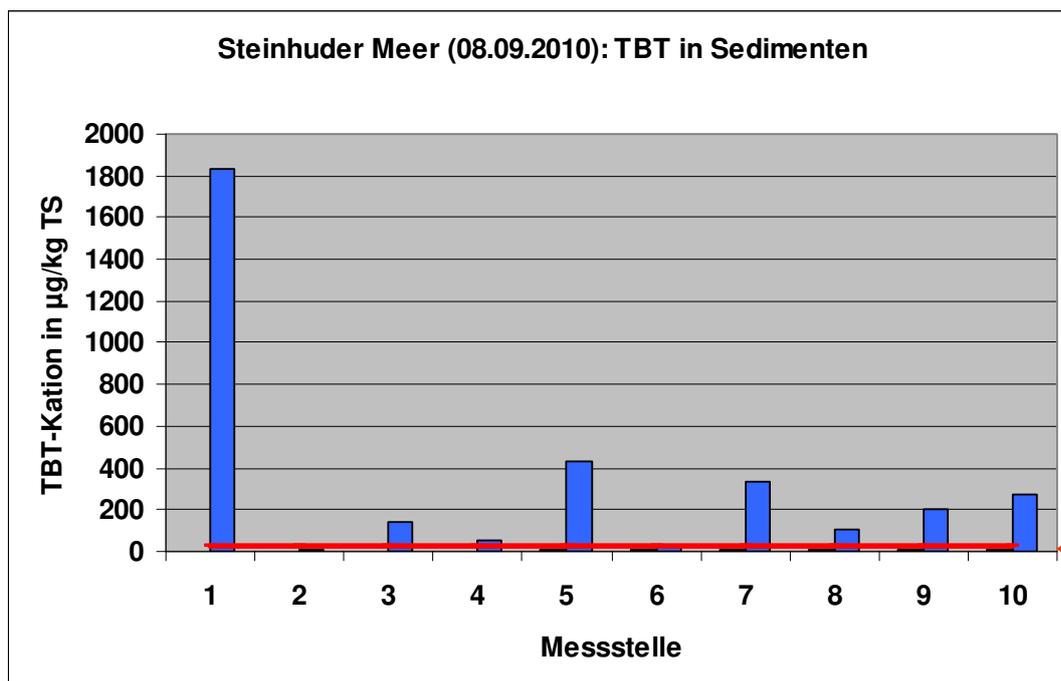
Untersuchung des Gesamtsediments (< 2000 µm)

Orientierungswert : 25 µg/kg TS (Leitfaden Chemie)

Messstelle	Tributylzinn [µg/kg TS]
1	1.830
2	12
3	143
4	57
5	436

Messstelle	Tributylzinn [µg/kg TS]
6	29
7	335
8	109
9	204
10	277

TBT in Sedimenten des Steinhuder Meers (08.09.2010)



Orientierungswert:
25 µg/kg TS

Messstelle 1:
Hagenburger
Kanal
TBT-Gehalt von
1.830 µg/kg TS

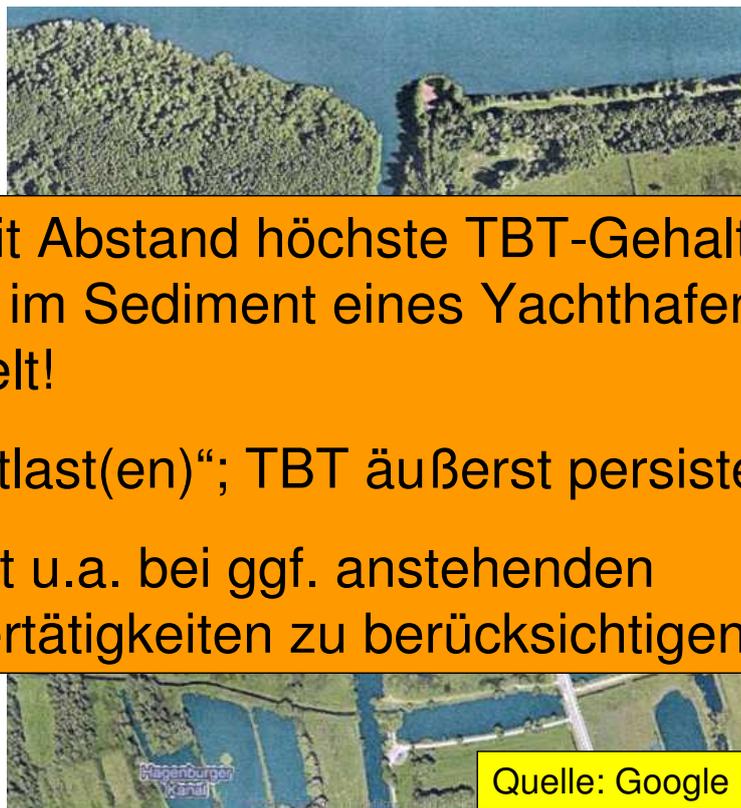


Quelle: Google Maps

Messstelle 1:
Hagenbu
Kanal
TBT-Geh
1.830 µg

Der mit Abstand höchste TBT-Gehalt wurde im Sediment eines Yachthafens ermittelt!

► „Altlast(en)“; TBT äußerst persistent!
dies ist u.a. bei ggf. anstehenden Baggertätigkeiten zu berücksichtigen!



Quelle: Google Maps

II) Untersuchung von 11 kommunalen Kläranlagen

Kläranlage - Ablauf	Datum	Tributylzinn-Kation [$\mu\text{g/l}$]
Hameln	26.7.2010	< 0,004
Hameln	31.8.2010	< 0,004
Hameln	27.10.2010	< 0,004
Elvershausen	23.11.2010	< 0,004
Goslar Ost	2.12.2010	< 0,004
Göttingen	22.11.2010	< 0,004
Hann. Münden	22.11.2010	< 0,004
Hildesheim	26.7.2010	< 0,004
Hildesheim	31.8.2010	< 0,004
Hildesheim	25.10.2010	< 0,004
Holzminden	26.7.2010	< 0,004
Holzminden	31.8.2010	< 0,004
Holzminden	27.10.2010	< 0,004
Innerstetal	2.12.2010	< 0,004
Northeim	23.11.2010	< 0,004
Salzgitter Nord	2.12.2010	< 0,004
Volksen	23.11.2010	< 0,004

C) Weitere Betrachtungen (Fallbeispiel)

- neben Schwermetallen, Pestiziden, Industriechemikalien und anderen Stoffen wird künftig auch relevant werden die Schadstoffgruppe der

► Human-Arzneimittel



Einige waren als Entwurf in Anlage 5 der OGewV bereits enthalten; aufgrund nur spärlich vorliegender Öko.-Tox.-Daten (aquatische Lebensgemeinschaften) und hierdurch entstandener Unsicherheiten bei der Ableitung von UQN wurden sie nicht übernommen.

Exemplarische Betrachtung von 2 Vertretern dieser Human-Arzneimittel:

- **Carbamazepin** (Antiepileptikum, Antidepressiva)
jährlicher Verbrauch: ~ 88 t *)
- **Dichlofenac** (Schmerzmittel, Rheuma/Entzündungen)
jährlicher Verbrauch: ~ 86 t *)

werden in konventionellen Kläranlagen wenig/praktisch nicht abgebaut

- ▶ Untersuchungen des NLWKN im Jahr 2006 und
(aktuell) **2010 an insgesamt 60 Messstellen**

*) Betrachtungsjahr 2001; Rönnefarth et al. 2002

Ergebnisse der Arzneimittel-Untersuchungen 2010

Arzneimittel	Entwurf *) UQN [$\mu\text{g/l}$]	Überschreitungen (% der Messstellen)	Max.-Konz. [$\mu\text{g/l}$]
Carbamazepin	0,5	0	0,41
Dichlofenac	0,1	20	0,53

*) in OGewV nicht enthalten, somit nicht gesetzlich bindend

→ **Nichteinhaltung „UQN“ bevorzugt an Messstellen, die unterhalb von Kläranlagen liegen**

Ursache:

Während bei den meisten organischen Schadstoffen überwiegend diffuse Einträge,

Humanarzneimittel ► **punktueller** Einträge

Nach Einnahme der Medikamente durch den Menschen, natürliche Ausscheidung der Wirkstoffe bzw. Metabolite

Kriterien: Welche Arzneimittel-Mengen werden produziert/konsumiert und in welchem Maß werden sie in konventionellen Kläranlagen abgebaut?

Zu erwartende Arzneimittel-Konzentrationen von Verhältnis Einwohnergleichwerte einer Kläranlage zum Abfluss des Gewässers abhängig (z.B. Hamburg entwässert in die Innerste: HI etwa 100.000 / HH etwa 1,8 Mill. Einwohner)

61

Maßnahmen zur Reduzierung:

Vorschlag eines stufenweisen Vorgehens, nicht gleich Forderung zum (kostenintensiven) Ausbau von Kläranlagen

→ **zunächst versuchen Ursprungs-Quellen zu reduzieren**

- keine Alt-/Restbestände in Toiletten entsorgen
 - Arzneimittel verwenden (Ärzte, soweit medizinisch vertretbar, wie z.B. in Schweden) und entwickeln (Pharmaunternehmen), die umweltverträglicher sind
- besonders stark verschmutzte Abwässer (Kliniken) separat erfassen und behandeln

→ erst dann letztlich Ausbau von Kläranlagen

62

In Frage kommende Kläranlagen-Techniken:

- Oxidation (Ozonung; Wasserstoffperoxid)
- Adsorption über Aktivkohle
- Nanofiltrationstechnik bzw. Membranfiltration

Die Ozonung ist relativ kostengünstig, Arzneimittel-Metabolite können jedoch problematisch sein

z.B. Carbamazepin (O₃/UV) → Acridin (mutagen)

Dichlofenac (O₃/UV) → Phenyllessigsäuren (toxisch)

► „Königsweg“: Filtrationstechnik, auch Elimination anderer Stoffe, jedoch kostenintensiv

Schließlich:

Weitere Betrachtung von Carbamazepin und Dichlofenac zur Bioakkumulation (2007 und 2008) [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG]

Messstelle	Herbrum	Herbrum	Drakenburg	Drakenburg	Verden	Verden
Gewässer	Ems	Ems	Weser	Weser	Aller	Aller
Datum: Jahr 2007	12.9.2007	12.9.2007	26.9.2007	26.9.2007	27.9.2007	27.9.2007
Datum: Jahr 2008	2.9.2008	2.9.2008	9.9.2008	9.9.2008	10.9.2008	10.9.2008
Fischart	Aal	Rotauge	Aal	Döbel	Aal	Döbel
Gewebe	Muskulatur	Muskulatur	Muskulatur	Muskulatur	Muskulatur	Muskulatur
	und Leber					
	je	je	je	je	je	je
Carbamazepin	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Diclofenac	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10

Hinweis (Auswahl) auf einige weitere, für Sie vielleicht interessante Publikationen des NLWKN zum Thema Schadstoffe in Oberflächengewässern (Stichpunkte):

- Dioxine/Furane und dl-(WHO-)PCB (Gewässersediment)
 - landesweite Flächenuntersuchungen (2006) und speziell Ems (2008)
- Triphenylzinn/Tributylzinn (Wasser, Sediment, Fisch, Makrozoobenthos)
- Schwermetalle in Fischen
- Organische Schadstoffe im Sediment
- Organische Schadstoffe in Fischen (Screening/Ranking)
- Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel, Industriechemikalien (Wasser)
- Arzneimittel in Fischen
- Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (Wasser, Sediment)
- Irgarol (Tributylzinn-Ersatzstoff)
- Pflanzenschutzmittel in Fischen
- NSO-Heterocyclen in niedersächsischen Oberflächengewässern

Ansichtsexemplare liegen beim Referenten aus!

VIELEN DANK FÜR



IHRE AUFMERKSAMKEIT