



**Wasserbauseminar des
Leichtweiß-Instituts
- Sommersemester 2013 -**

Braunschweig, 17.07.2013

**Umgang mit prioritären Stoffen
entsprechend der EG-
Wasserrahmenrichtlinie**

**Dr. Dieter Steffen
NLWKN Hannover-Hildesheim**

INHALT (Oberflächengewässer)

A) Chronik der EG-WRRL

B) Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2011)

C) Ergebnisse der Untersuchungen 2010/2011

D) Weitergehende Untersuchungen zur Ermittlung der Ursachen

E) Vorschlag der Kommission neue prioritäre Stoffe

F) Biota-Untersuchungen



A) Chronik der EG-WRRL

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

ZIEL:

Sämtliche bestehende Gewässer-EG-Richtlinien in lediglich
einer vereinigen

z.B.

- Fischgewässer-RL
- 76/464/EWG (Verschmutzung mit gefährlichen Stoffen)
- diverse Tochter-RL (z.B. Einleitung von Quecksilber)

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

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)

Anhang X : Prioritäre Schadstoffe , gesonderte EG-RL *chemischer Zustand der Gewässer*

▶ Wichtig:

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

(Oberflächengewässerverordnung – OGewV)

B) Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2011)

- Stoffe der Anlage 5: „flussgebietsspezifische Schadstoffe“ (chemisch-ökologische Bewertung)
 - nationale Regelung der Stoffe
- Stoffe der Anlage 7: „prioritäre Stoffe“
chemische Bewertung
 - europaweit gültige Umweltqualitätsnormen (UQN)
- Verschlechterungsverbot (§11 und Anlage 11)
Pflicht: Langfristige Trendanalyse bestimmter Stoffe,
mind. 5 Jahreswerte; Mann-Kendall-Test

- **Prioritäre Schadstoffe (Anlage 7 der 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
(6) Cadmium und Verbindungen	Kohlenwasserstoffe:
(7) C10-13-Chloralkane	Benzo(a)pyren
(14) Endosulfan	Benzo(b)fluoranthen
(16) Hexachlorbenzol	Benzo(g,h,i)perylen
(17) Hexachlorbutadien	Benzo(k)fluoranthen
(18) Hexachlorcyclohexan	Indeno(1,2,3-cd)pyren
(21) Quecksilber und Verbindungen	(30) Tributylzinnverbindungen
(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 (Tabelle 2):

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	Fluoranthen
Octylphenole	Benzo(a)pyren
1,2-Dichlorethan	Benzo(b)fluoroanthen
Dichlormethan	Benzo(k)fluoranthen
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

- Flussgebietspezifische Schadstoffe (Anlage 5 OGeWV)

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	Terbuthylazin
Bentazon	Zink
Ametryn	
Bromacil	

- Flussgebietspezifische Schadstoffe

13 neue Stoffe laut OGeWV

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

- Flussgebietspezifische Schadstoffe

13 neue Stoffe laut OGewV (Anlage 5)

Acilic	Diecliofen
<p>Vom NLWKN wurden ab 2010 bereits auch auf diese neuen Stoffe Untersuchungen durchgeführt!</p>	
Metribuzin	Thallium
Phenanthren	

C) Ergebnisse der Untersuchungen 2010/2011

Insgesamt 140 Messstellen, einschließlich:

- 45 Überblicksmessstellen (Jahr 2011)
- 7 Stillgewässer (plus Steinhuder Meer)

Untersuchungen

Wasser:

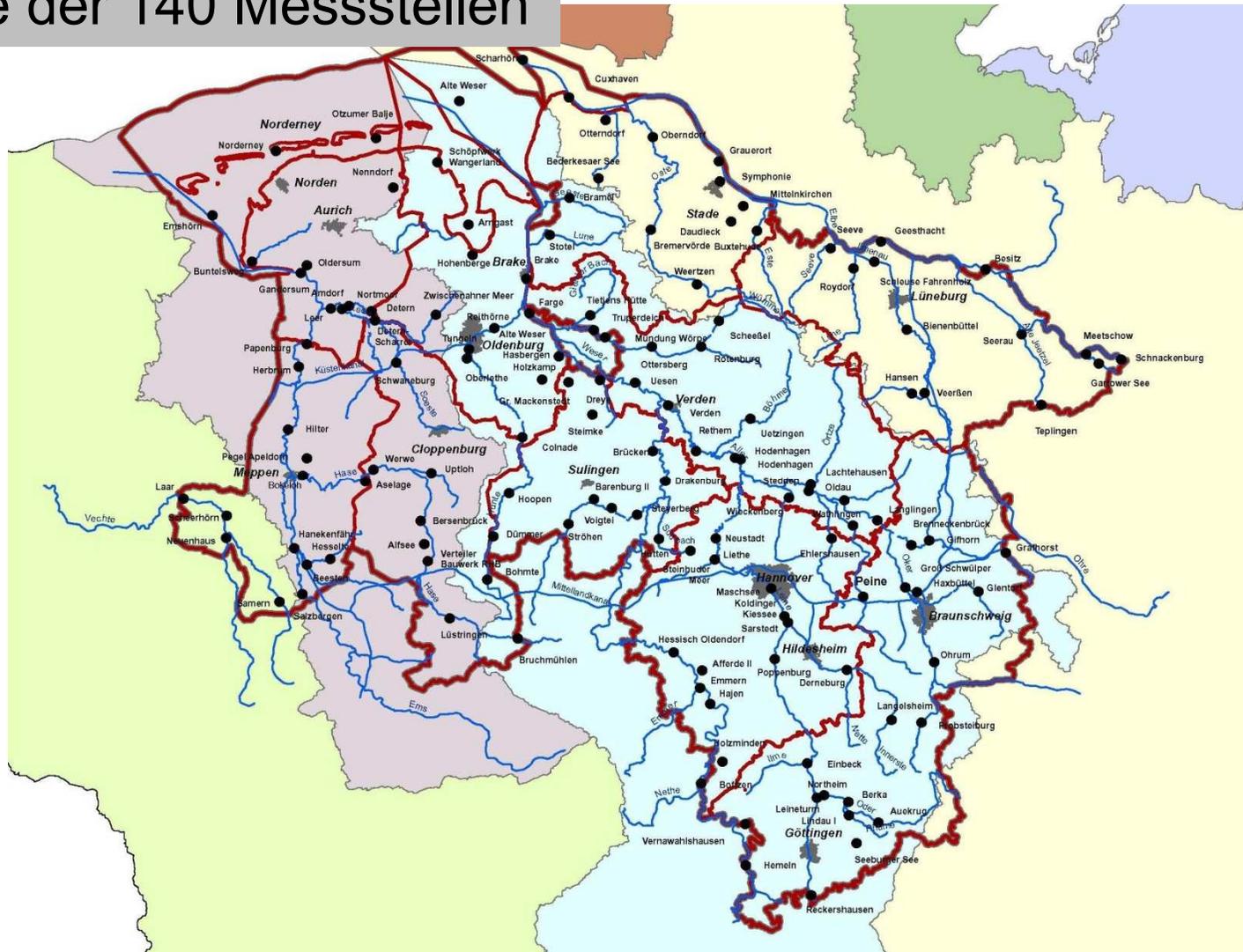
- prioritäre Stoffe: monatlich
- flussgebietsspezifische Schadstoffe („Eco“): quartalsweise

Sediment:

1 mal pro Jahr (Schwermetalle und Arsen)



Lage der 140 Messstellen



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

Alternativ anstatt Biota:

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

Gesamtbilanz 2010 / 2011 (140 Messstellen) Prioritäre Stoffe: Ranking der Schadstoffe

Stoffname	Anzahl Messstellen	% Messstellen
	Überschreitungen	Überschreitungen
Tributylzinn	44	31
Benzo(ghi)perylen + Ideno(1.2.3-cd)pyren	32	23
Hexachlorbenzol	5	4
Quecksilber, gelöst	4	3
Cadmium, gelöst	3	2
Isoproturon	2	1
Benzo(b)fluoranthen + Benzo(k)fluroanthen	2	1
Benzo(a)pyren	2	1
Summe HCH	1	1

Gesamtbilanz 2010 / 2011 (140 Messstellen) Prioritäre Stoffe: Ranking der Schadstoffe

Stoffname	Anzahl Messstellen	% Messstellen
	Überschreitungen	Überschreitungen
Tributylzinn	44	31
Benzo(ghi)perylen + Ideno(1.2.3-cd)pyren	32	23
Hexachlorbenzol	5	4

Guter chemischer Zustand: 70 Messstellen (50 %)
Kein guter chemischer Zustand: 70 Messstellen (50 %)

Isoproturon	2	1
Benzo(b)fluoranthen + Benzo(k)fluroanthen	2	1
Benzo(a)pyren	2	1
Summe HCH	1	1

Gesamtbilanz 2010 / 2011 (140 Messstellen) Flussgebietsspezifische Schadstoffe („Eco“): Ranking der Schadstoffe

Stoff	Anzahl Messstellen Überschreitungen	% Messstellen Überschreitungen
Zink *)	14	10
Silber, gelöst **)	12	9
Arsen *)	9	6
Kupfer *)	4	3
Dibutylzinn-Kation	2	1
MCPA	1	1
Diflufenican **)	1	1

*) : Sediment, < 63 µm-Kornfraktion (früher < 2000 µm)

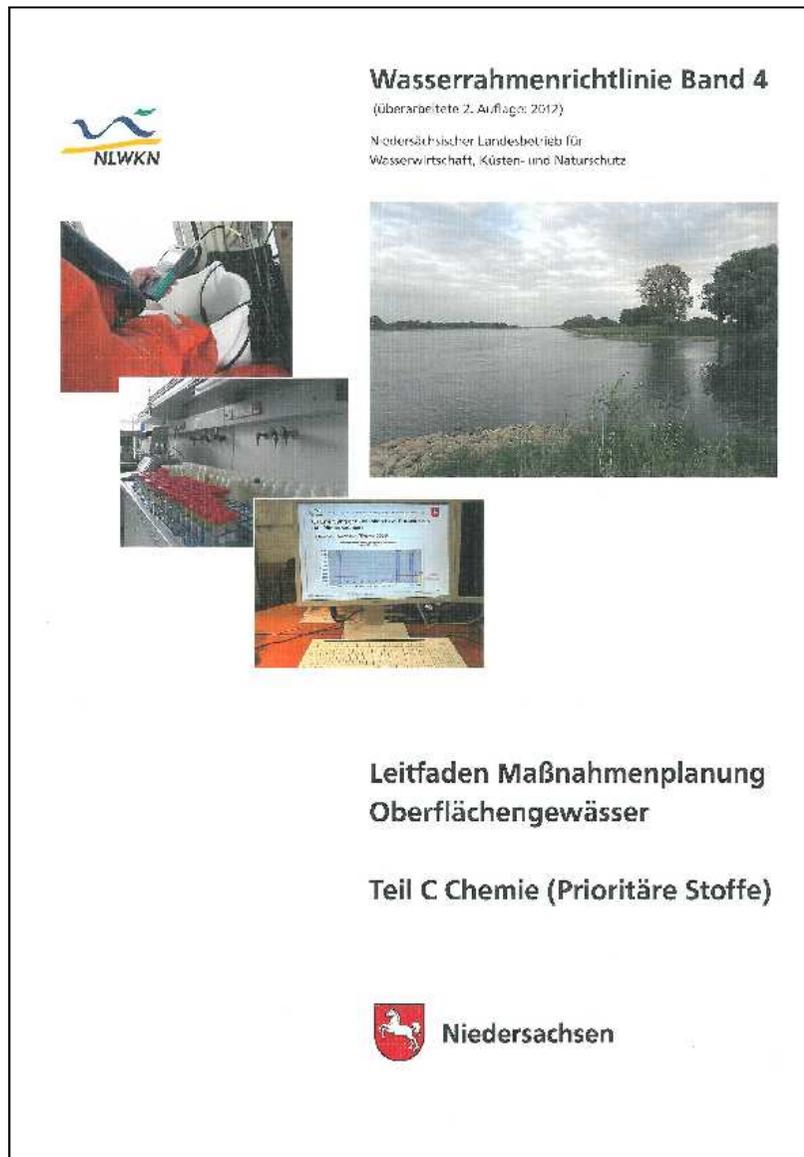
**): neue Stoffe der OGeWV (Diflufenican: Pflanzenschutzmittel)

Gesamtbilanz 2010 / 2011 (140 Messstellen) Flussgebietsspezifische Schadstoffe („Eco“): Ranking der Schadstoffe

Stoff	Anzahl Messstellen Überschreitungen	% Messstellen Überschreitungen
Zink *)	14	10
<p>Guter chemisch-ökologischer Zustand: 103 Messstellen (74 %)</p> <p>Kein guter chemisch-ökologischer Zustand: 37 Messstellen (26 %)</p>		
Diflufenican **)	1	1

*) : Sediment, < 63 µm-Kornfraktion (früher < 2000 µm)

**): neue Stoffe der OGeWV (Diflufenican: Pflanzenschutzmittel)



Hinweis:

NLWKN-Bericht (2012) EG-WRRL Band 4 (2. Aufl.)

→ AG-Chemie des NLWKN

u.a.

- Stoffeigenschaften
- Verwendung
- Eintragspfade
- Maßnahmen

▶ enthält Ergebnisse der
Untersuchungen
2010/2011

D) Weitergehende Untersuchungen zur Ermittlung der Ursachen

Problem (prioritäre Schadstoffe, Anlage 7):

- häufige Überschreitungen (23 %) mit

Summe von

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

UQN: **0,002 µg/l** (Jahresmittel)

Vergleich

Landes-VO

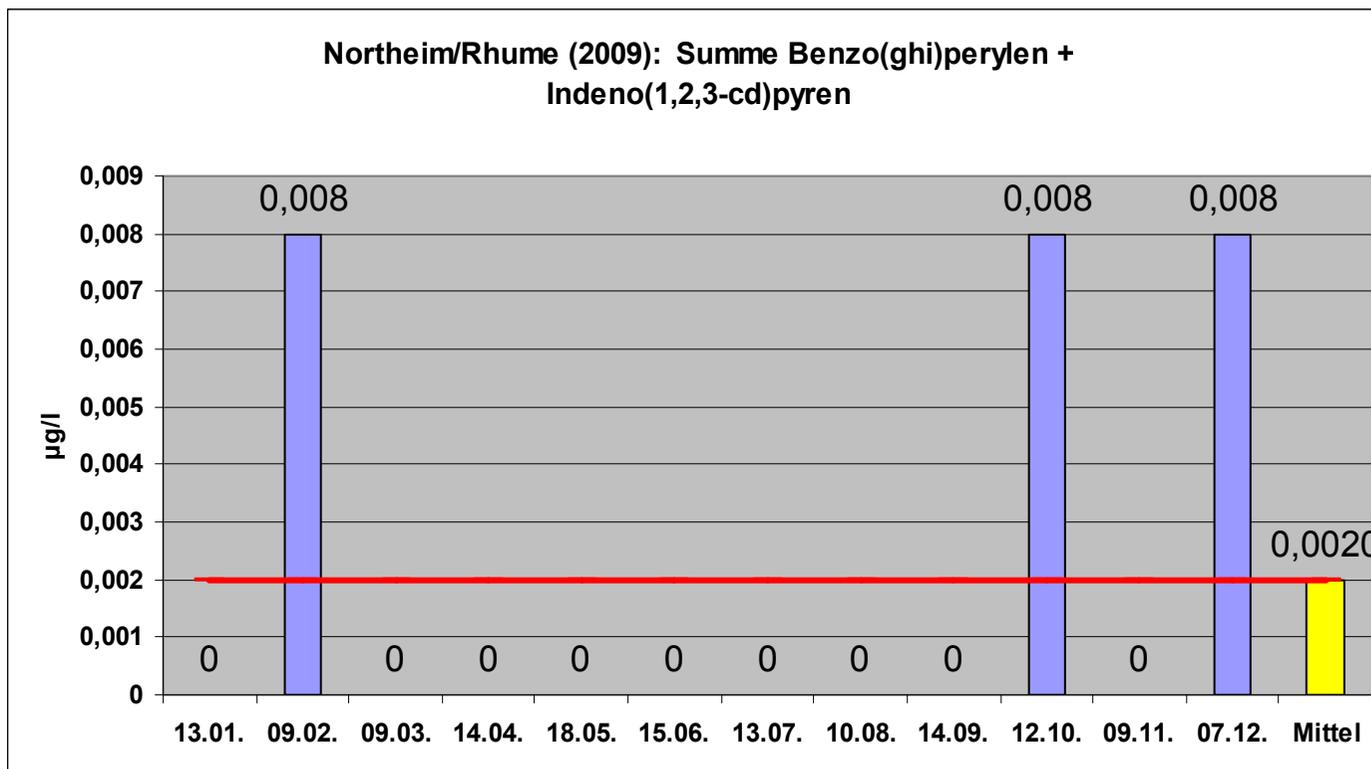
UQN

Benzo(ghi)perylen : 0,025 µg/l

Indeno(1,2,3-cd)pyren : 0,025 µg/l

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

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)fluoranthen		0,013	0,017	0,041	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Benzo(k)fluoranthen		0,006	0,008	0,019	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Benzo(b)fluoranthen + Benzo(k)fluoranthen	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 [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS]

PAK [$\mu\text{g}/\text{l}$]	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 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS	212 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS

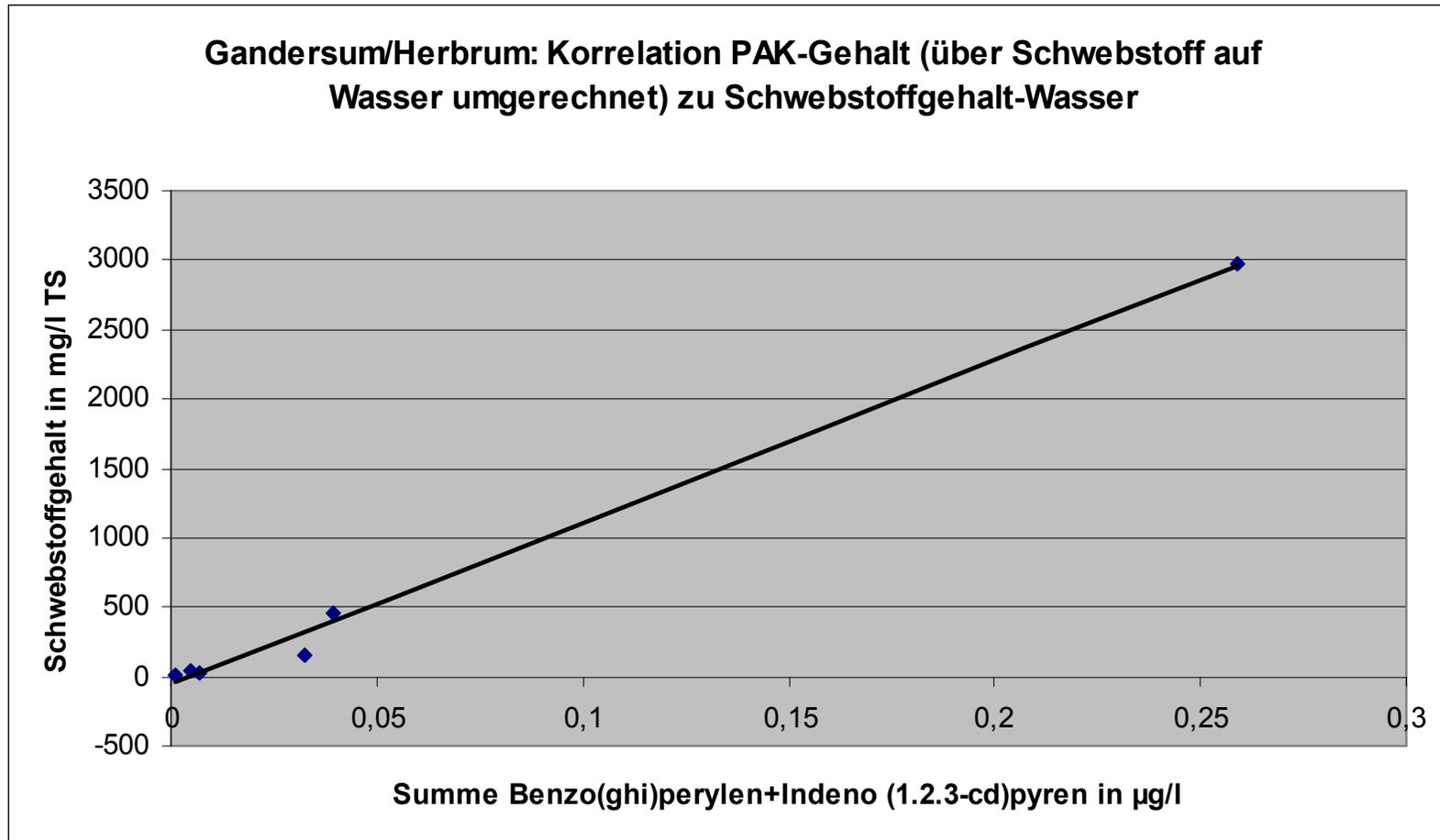
Somit ausgeprägte Akkumulation der (beiden) PAK an Schwebstoffen (etwa 4 -5 Zehnerpotenzen gegenüber gelöster Wasserphase)

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 – OGewV: 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)

► **Problem Tributylzinn** (prioritärer Stoff):
31 % Überschreitungen

- 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 tributylzinnehaltigen Schiffsanstriche mehr verfügen
 - in Textilien (Radler-Hosen)
 - zur Topfkonservierung
 - in Dachziegeln



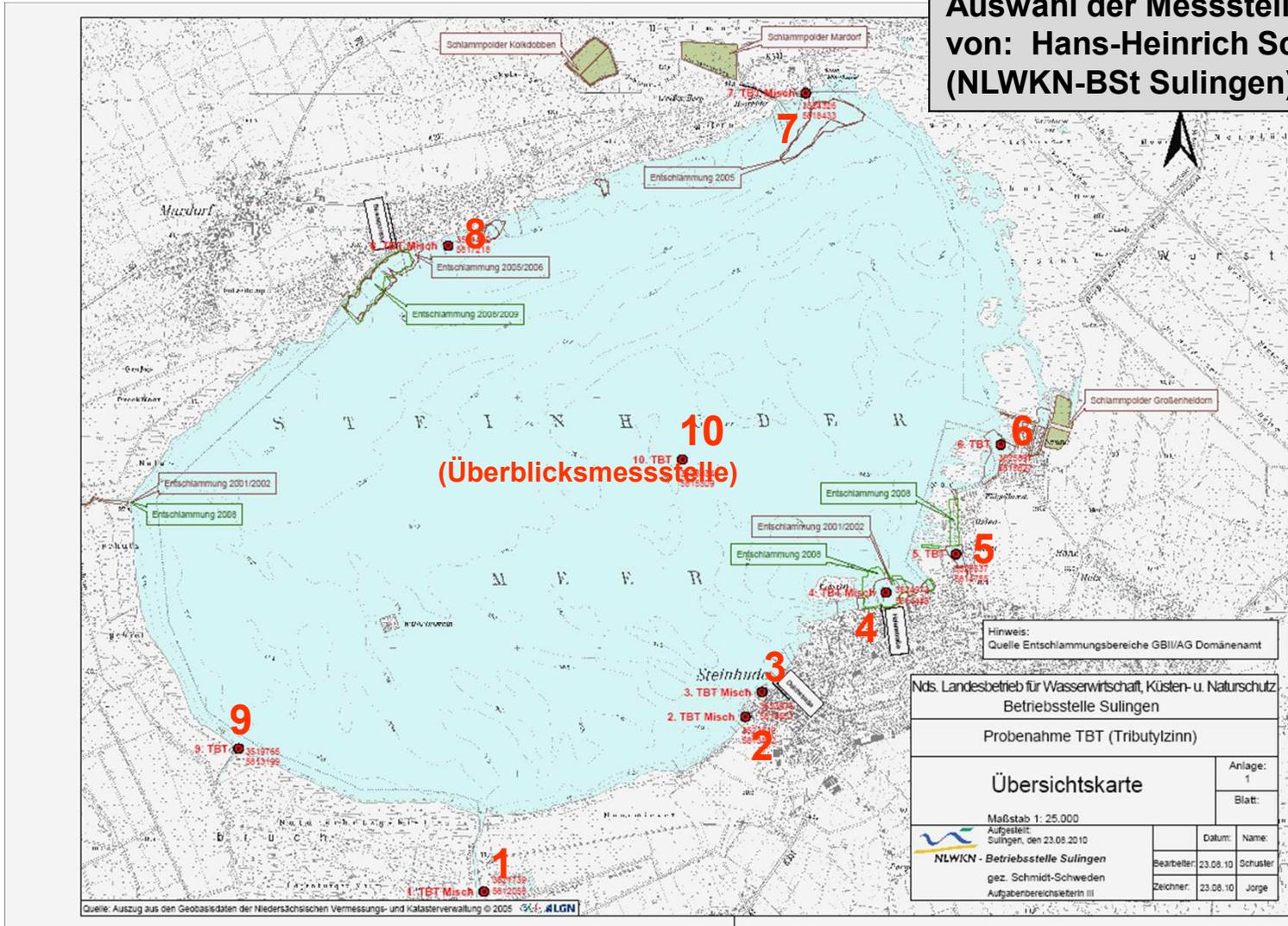
Projekt (2010) der Arbeitsgruppe Chemie des NLWKN

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

Auswahl der Messstellen/ Grafik von: Hans-Heinrich Schuster (NLWKN-BSt Sulingen)



Hinweis: Quelle Entschlammungsbereiche GBII/AG Domänenamt

Nds. Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- u. Naturschutz
Betriebsstelle Sulingen

Probenahme TBT (Tributylzinn)

Übersichtskarte

Anlage:	1
Blatt:	

Maßstab 1: 25.000

Aufgestellt: Sulingen, den 23.08.2010

NLWKN - Betriebsstelle Sulingen gez. Schmidt-Schweden Aufgabenbereichsleiter III	Datum:	Name:
	Bearbeiter: 23.08.10	Schuster
	Zeichner: 23.08.10	Jorge

TBT in Sedimenten des Steinhuder Meers (08.09.2010)

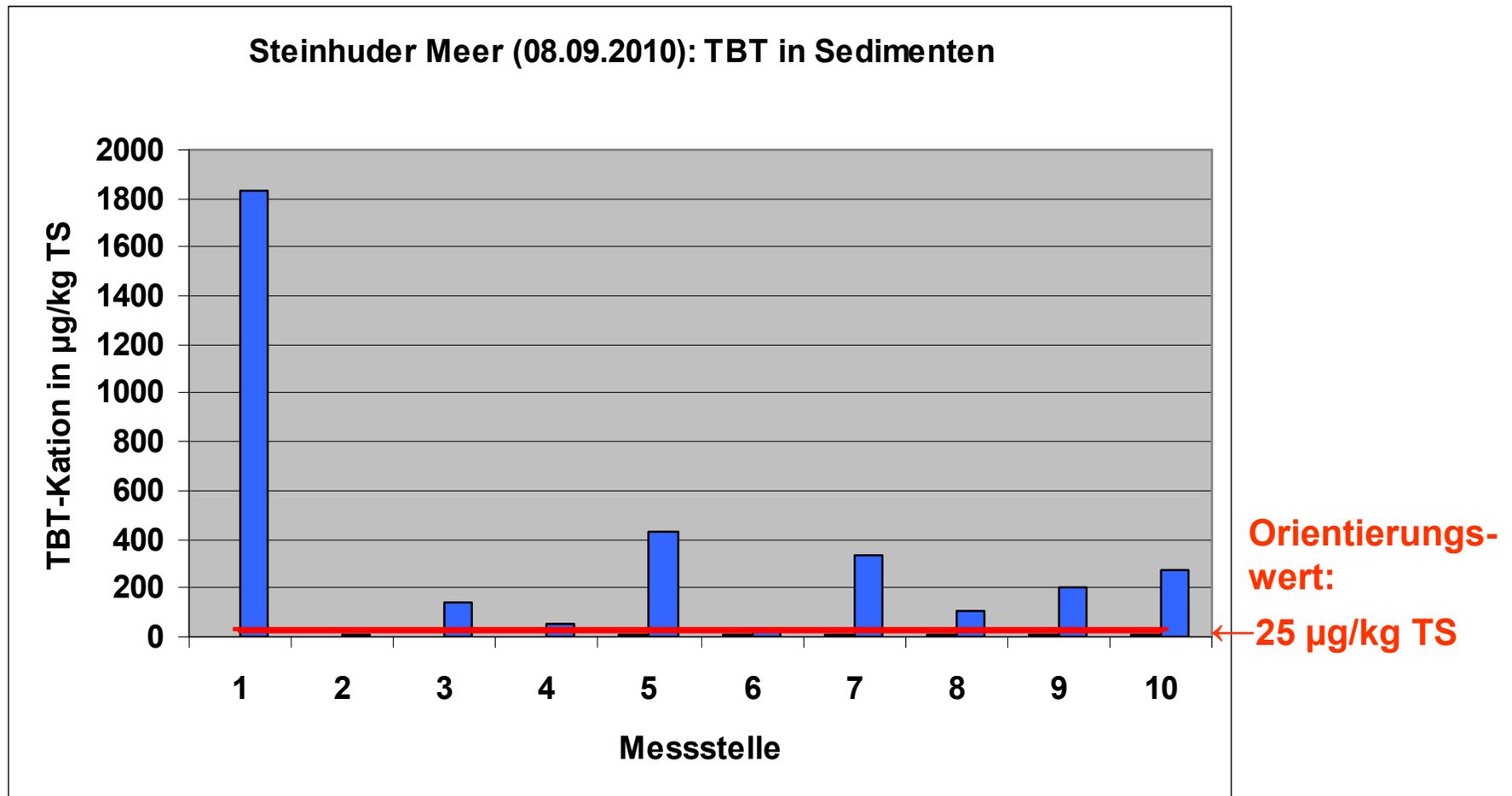
Untersuchung des Gesamtsediments (< 2000 µm)

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)



Messstelle 1:
Hagenburger
Kanal
TBT-Gehalt von
1.830 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS



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



E) Vorschlag der Kommission neue prioritäre Stoffe

- Vorschlag der Europäischen Kommission zur Überprüfung als prioritäre Stoffe vom 31.01.2012
- 15 neue Stoffe

Die verbindliche EU-Richtlinie wird in der 2. Jahreshälfte 2013 erwartet

Später wäre diese EU-Richtlinie in nationales Gesetz als Bundesverordnung umzusetzen sein

→ neue OGeV (wohl 2014)



45 Überblicksmessstellen



Neue prioritäre Stoffe und deren Verwendung

Nr.	Stoffname	Verwendung
34	Dicofol	Pflanzenschutzmittel, Akarizid (Spinnmilben), aus DDT
35	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	Industriechemikalie
36	Quinoxifen	Pflanzenschutzmittel, Fungizid
37	Dioxine und dioxinähnliche PCB (dl-PCB)	unerwünschte Nebenprodukte
38	Aclonifen	Pflanzenschutzmittel, Herbizid
39	Bifenox	Pflanzenschutzmittel, Herbizid
40	Cybutryn (Irgarol®)	Biozid
41	Cypermethrin	Pflanzenschutzmittel, Insektizid
42	Dichlorvos	Pflanzenschutzmittel, Insektizid
43	Hexabromcyclododecan (HBCDD)	Industriechemikalie, Flammenschutzmittel
44	Heptachlor/Heptachlorepoxid	Pflanzenschutzmittel, Insektizid / Metabolit
45	Terbutryn	Pflanzenschutzmittel, Herbizid
46	17-alpha-Ethinylöstradiol	synthetisches Hormon
47	17-beta-Östradiol	natürliches Hormon
48	Dichlofenac	Arzneimittel

Angedachte UQN der neuen prioritären Stoffe

Nr.	Stoffname	JD-UQN	JD-UQN	ZHK-UQN	ZHK-UQN	Biota-UQN
		Oberirdisch	Überg/Küste	Oberirdisch	Überg/Küste	
		[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/kg Nassgewicht]
34	Dicofol	0,0013	0,000032	-	-	33
35	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	0,00065	0,00013	36	7,2	9,1
36	Quinoxifen	0,15	0,015	2,7	0,54	
37	Dioxine und dioxinähnliche PCB (dl-PCB)					0,008 (TEQ)
38	Aclonifen	0,12	0,012	0,12	0,012	
39	Bifenox	0,012	0,0012	0,04	0,004	
40	Cybutryn (Irgarol®)	0,0025	0,0025	0,016	0,016	
41	Cypermethrin	0,00008	0,000008	0,0006	0,00006	
42	Dichlorvos	0,0006	0,00006	0,0007	0,00007	
43	Hexabromcyclododecan (HBCDD)	0,0016	0,0008	0,5	0,05	167
44	Heptachlor/Heptachlorepoxyd	0,0000002	0,00000001	0,0003	0,00003	0,0067
45	Terbutryn	0,065	0,0065	0,34	0,034	
46	17-alpha-Ethinylöstradiol	0,000035	0,000007	-	-	
47	17-beta-Östradiol	0,0004	0,00008	-	-	
48	Dichlofenac	0,1	0,01	-	-	

Ergebnisse der Untersuchungen 2011 (45 Messstellen)

Nr	Stoffname	Anzahl Messwerte	Anzahl kleiner BG	Min. [µg/l]	Max. [µg/l]	Überschreitungen UQN (> UQN) je Messstelle
34	Dicofol	180	180	<0,01	<0,01	0
35	Perfluoroktansäure (PFOS)	180	168	<0,01	0,15	3
36	Quinoxifen	180	171	<0,01	0,13	1
38	Aclonifen	180	180	<0,01	<0,01	0
39	Bifenox	180	177	<0,002	0,003	0
40	Cybutryn (Irgarol©)	180	117	<0,0005	0,043	1
41	Cypermethrin	180	180	<0,001	<0,001	0
42	Dichlorvos *)	180	180	<0,025	<0,025	0
43	Hexabromcyclododecan (HBCDD)	180	180	<0,01	<0,01	0
44	Heptachlor *)	180	180	<0,0008	<0,0008	0
	Heptachlorepoxyd *)	180	180	<0,0018	<0,0018	0
45	Terbutryn	180	178	<0,01	0,01	0
46	17-alpha-Ethinylöstradiol	180	180	<0,00001	<0,00001	0
47	17-beta-Östradiol	180	180	<0,00001	<0,00001	0
48	Dichlofenac	180	52	<0,01	0,61	15

Ergebnisse der Untersuchungen 2011 (45 Messstellen)

Nr	Stoffname	Anzahl Messwerte	Anzahl kleiner BG	Min.	Max.	Überschreitungen UQN (> UQN) Messstelle
34	Publikation: STEFFEN/GIRBIG: Vorschlag der Europäischen Kommission zu neuen prioritären Stoffen WASSER UND ABFALL, 10/2010, 37-42					0
35						3
36						1
38						0
39						0
40						1
41						0
42						0
43		(HCBDD)	180	180	<0,01	<0,01
44	Heptachlor *)	180	180	<0,0008	<0,0008	0
	Heptachlorepoxid *)	180	180	<0,0018	<0,0018	0
45	Terbutryn	180	178	<0,01	0,01	0
46	17-alpha-Ethinylöstradiol	180	180	<0,00001	<0,00001	0
47	17-beta-Östradiol	180	180	<0,00001	<0,00001	0
48	Dichlofenac	180	52	<0,01	0,61	15

F) Biota-Monitoring (in Niedersachsen)

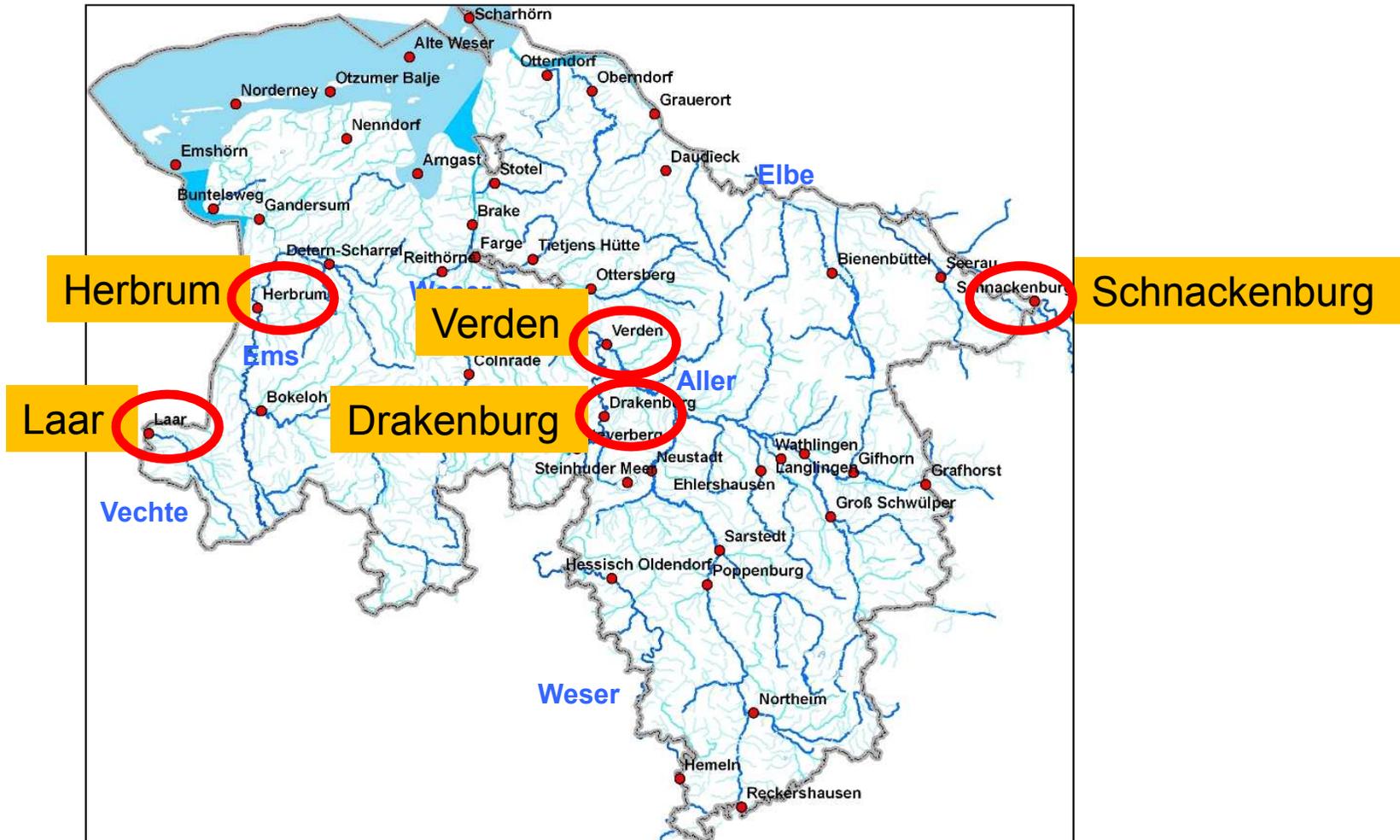
→ Wichtiger Bestandteil der
EG-Wasserrahmenrichtlinie

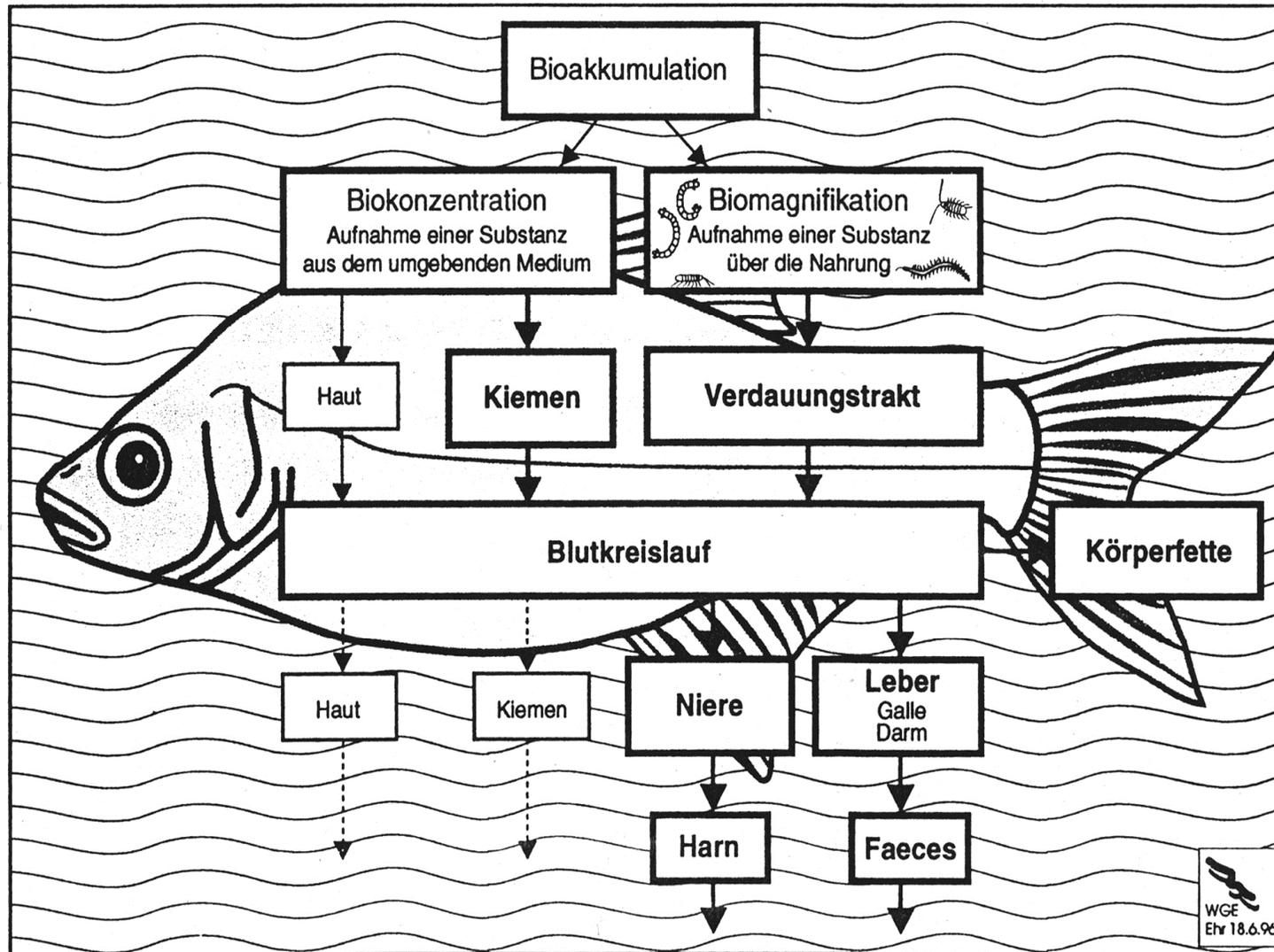
6 Messstellen; alternierend alle 2 Jahre

2010/ 2012...: Elbe/Schnackenburg (Gorleben)
Vechte/Laar

2011/2013...: Weser/Drakenburg
Aller/Verden
Ems/Herbrum (oh Tidewehr)

45 Überblicksmessstellen in Niedersachsen





Monitoring entsprechend der LAWA-Rahmenkonzeption:

Arbeitspapier IV.3:

Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von Umweltqualitätsnormen gemäß RL 2008/105/EG (Oktober 2011)

Jeweils mindestens 10 Fische einer Art

Empfohlene praktikable Größe/vermutliche Altersklasse

- ▶ Aal (40 – 50 cm Länge) zusätzlich
- ▶ Weißfisch: Döbel (23-30 cm), oder Brassen (20 – 27 cm), oder Rotaugen (15 – 20 cm)
(Alter: etwa 3 – 4 bzw. 5 Jahre; Aal: 8 Süßwasserjahre)

Mischproben jeweils Muskulatur und Leber



Monitoring entsprechend der LAWA-Rahmenkonzeption:

Arbeitspapier IV.3:

Konzeption für Biota-Untersuchungen zur Überwachung von

Um **WICHTIG:**

Jew

Em

Bei Bewertung nach UQN der

OGewV



Gehalte der Muskulatur (Filet)



maßgebend!

(Alter: etwa 3 – 4 bzw. 5 Jahre, Alt. 0 Süßwasserjahre)

Mischproben jeweils Muskulatur und Leber

ANALYTIK

LAWA-AO - **ENTWURF (22.01.2013)** -

Rahmenkonzeption Monitoring

Teil B

Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen

Anlage 3: Analytik für Biota-Untersuchungen (zu RAKON IV.3)

Niedersachsen

Untersuchung durch Privatlabor (GALAB, Geesthacht)

Hexachlorbenzol/Hexachlorbutadien: GC-MSD

Quecksilber: Mikrowellenaufschluss, ICP-MS

Fangen der Fische mittels Elektrofischung (LAVES, Binnenfischerei)



Fangen der Fische mittels Elektrofischung (LAVES, Binnenfischerei)



... mittels Reusen / Stellnetzen



.... Angeln!

unser speziell
geschultes
Probenahme-
personal







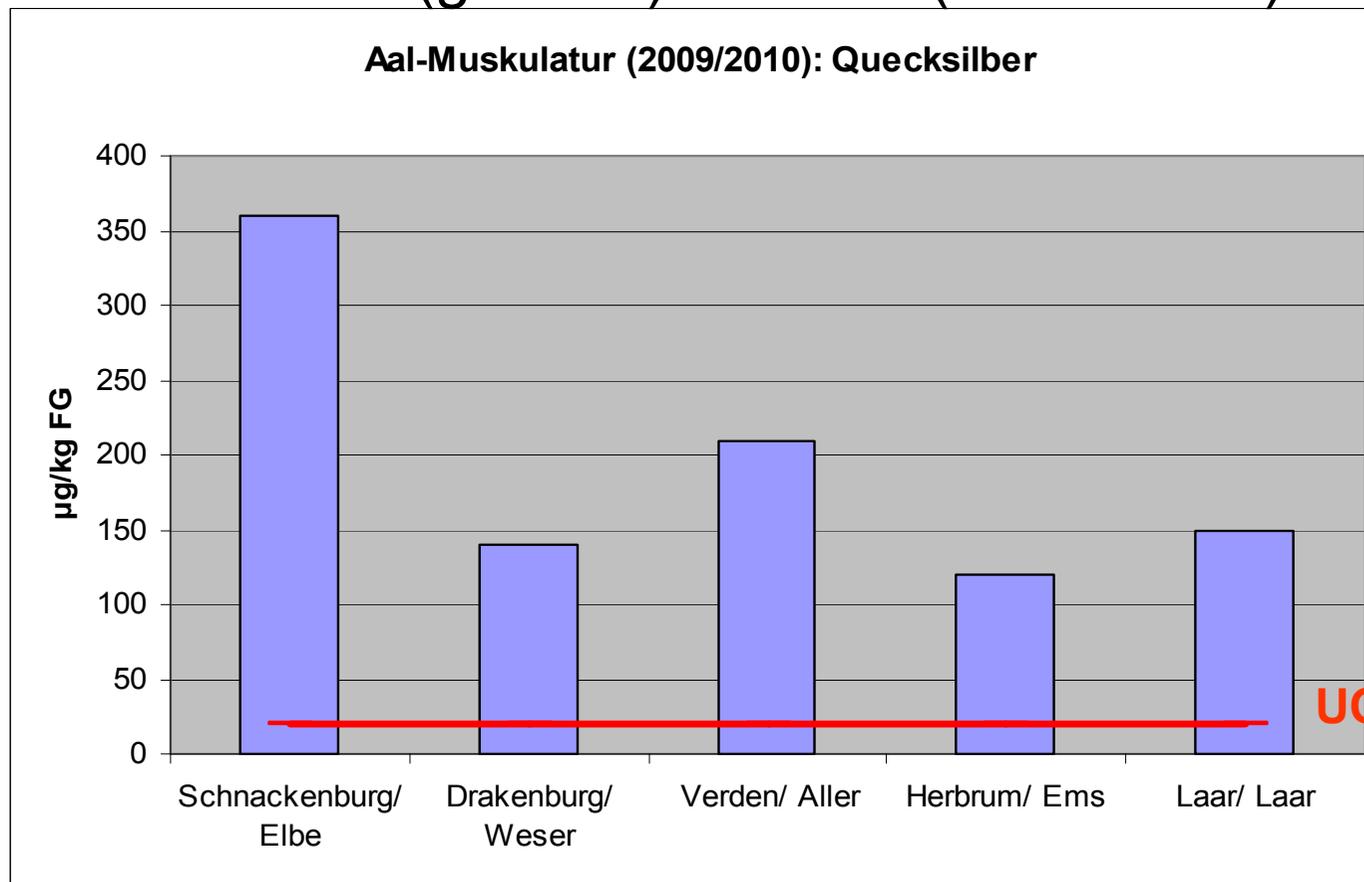
Sezieren vor Ort



Ergebnisse nach I) Oberflächengewässerverordnung

Biota-Untersuchungen (2009/2010)

Quecksilber (gesamt) in Aalen (Muskulatur)



UQN: 20 µg/kg FG

Ergebnisse nach I) Oberflächengewässerverordnung

Biota-Untersuchungen (2009/2010)

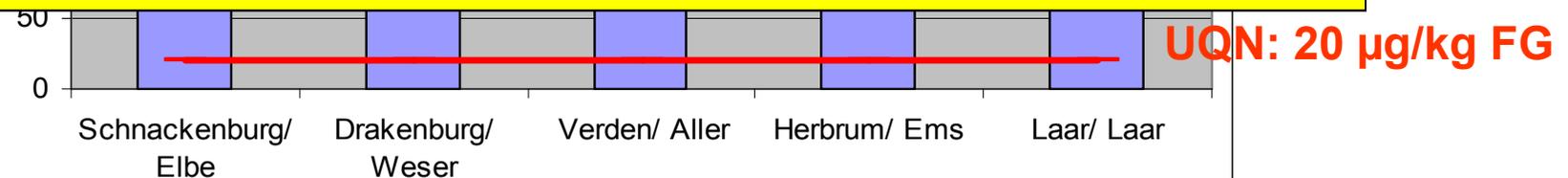
Weitere Betrachtung:

Bewertung von Quecksilber nach Schadstoff-Höchstmengenverordnung (SHmV)

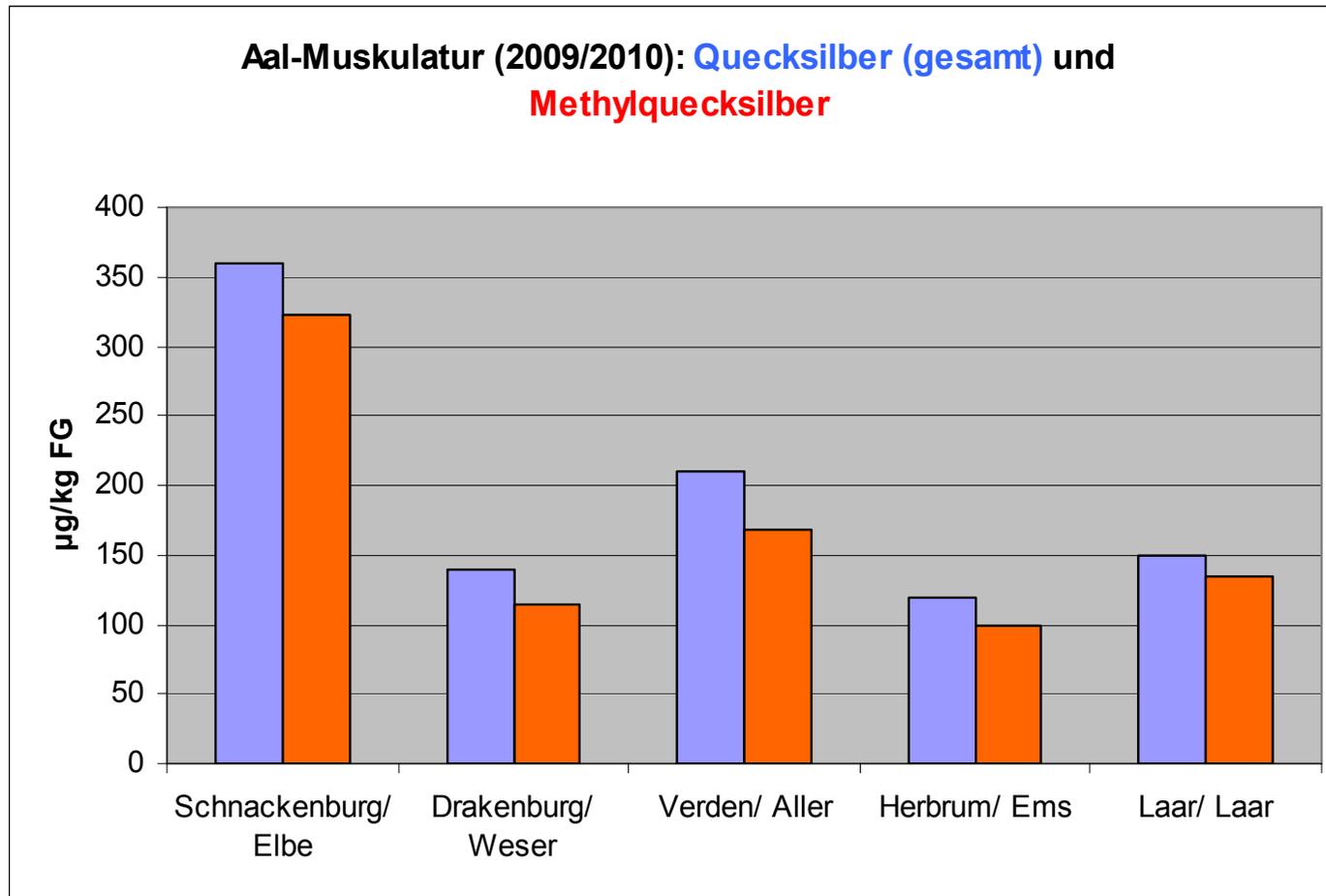
Aal u. Hecht: 1.000 µg/kg FG

sonstige Süßwasserfische: 500 µg/kg FG

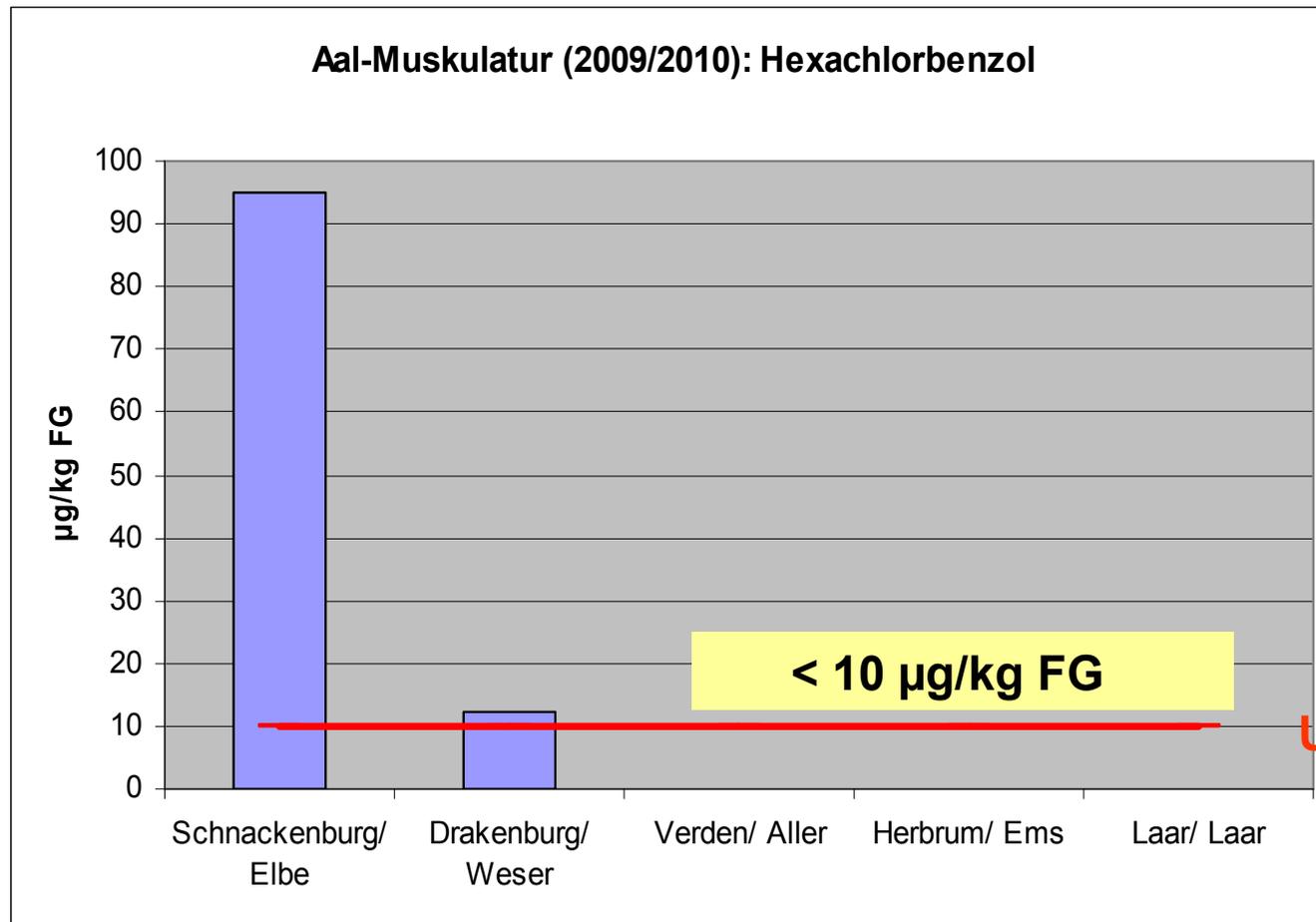
► die Quecksilbergehalte (Max.: 360 µg/kg FG) der untersuchten Fische (Aale) liegen somit deutlich unter den Höchstmengen!



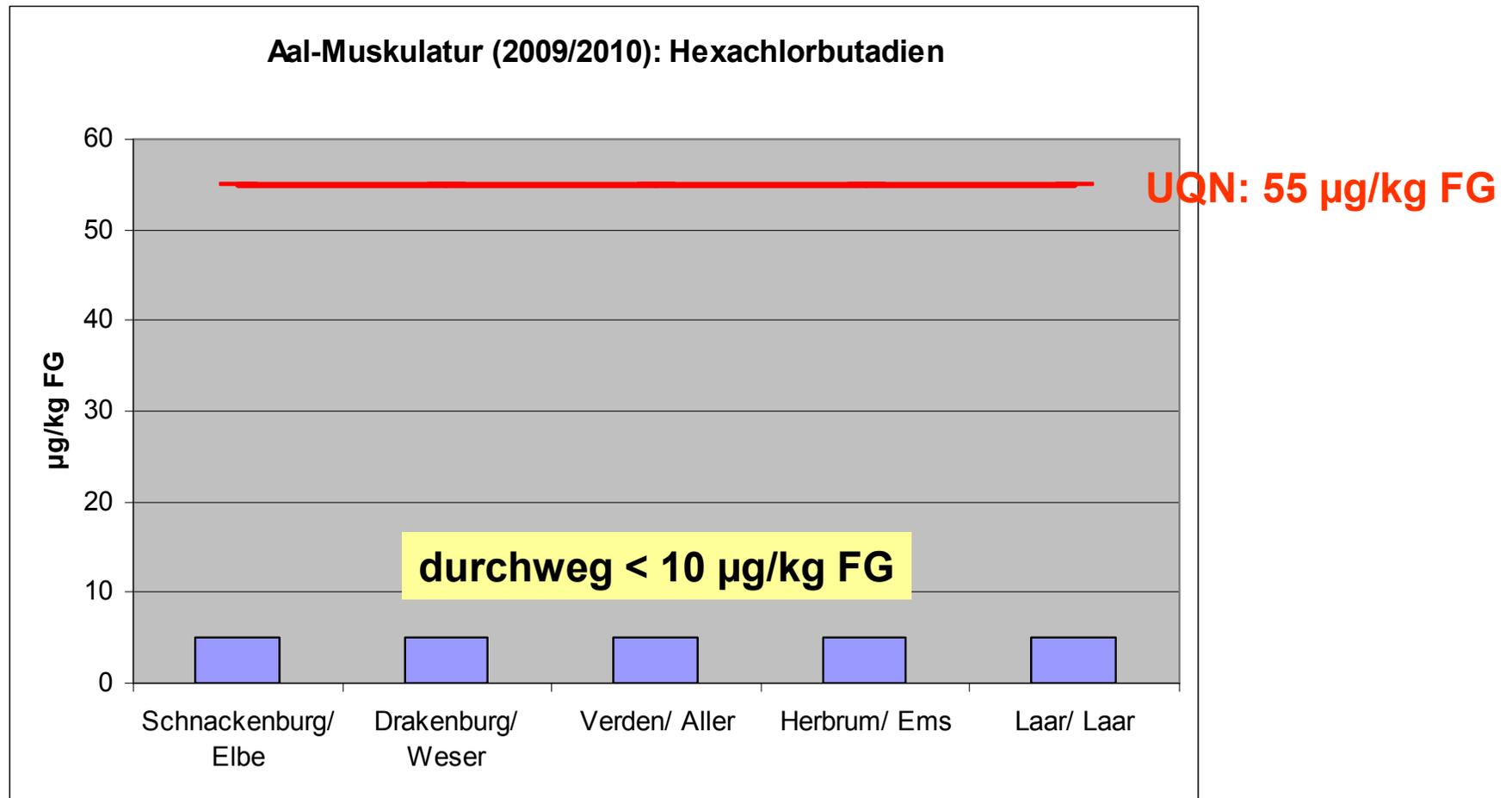
Ergebnisse der Biota-Untersuchungen (2009/2010) Quecksilber (ges) und **Methylquecksilber** in Aalen (Muskulatur)



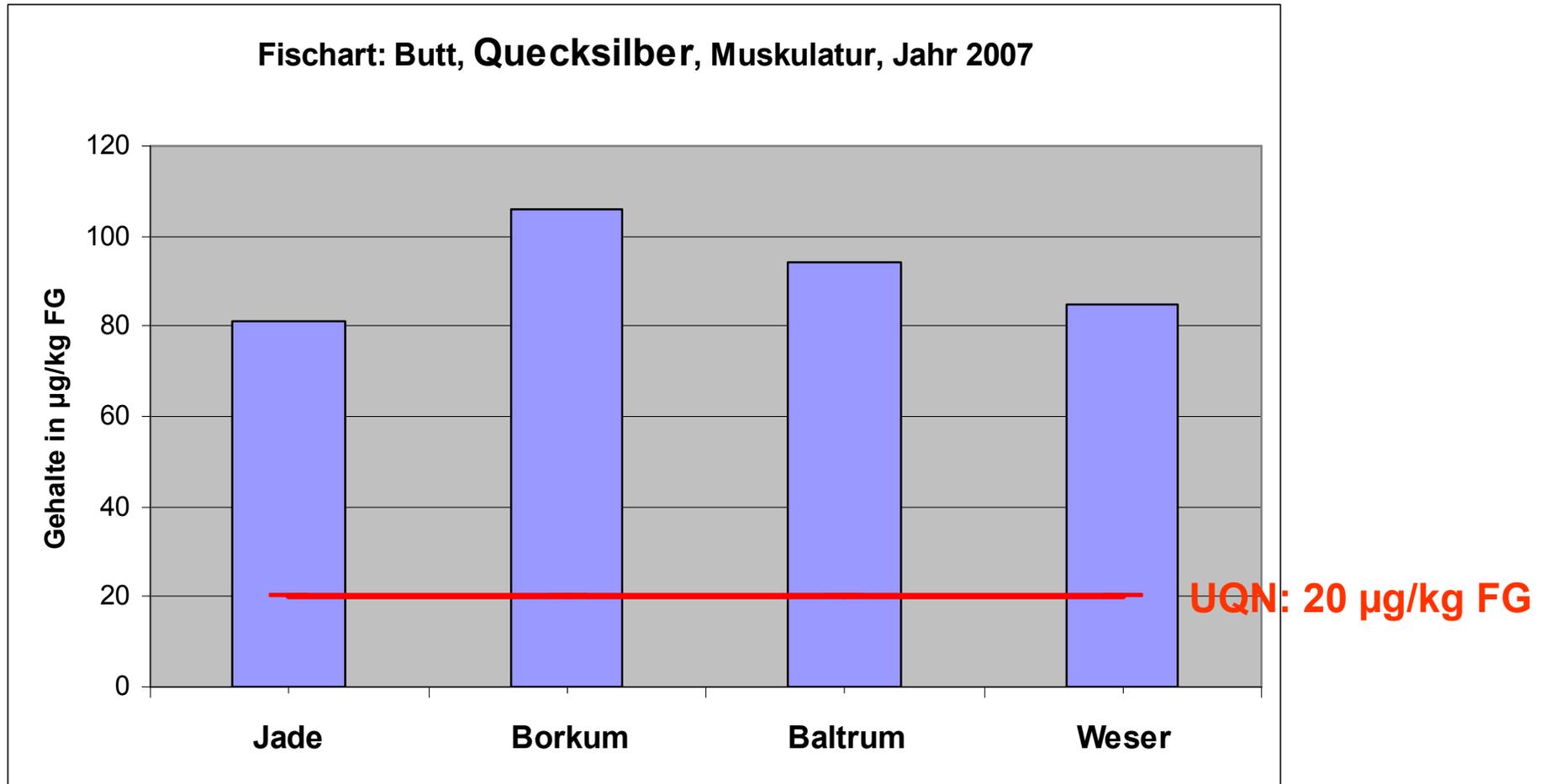
Ergebnisse der Biota-Untersuchungen (2009/2010) Hexachlorbenzol in Aalen (Muskulatur)



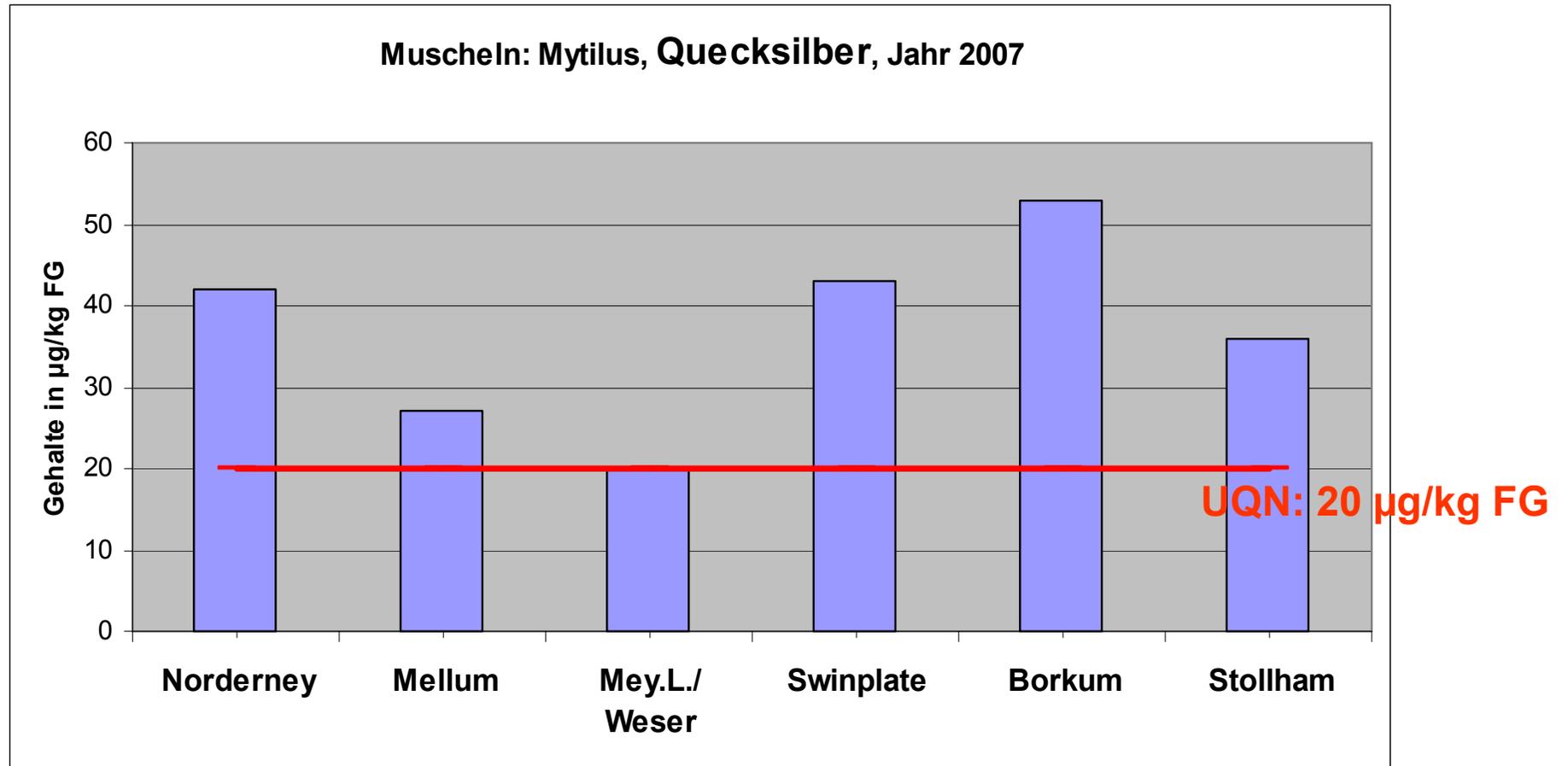
Ergebnisse der Biota-Untersuchungen (2009/2010) Hexachlorbutadien in Aalen (Muskulatur)



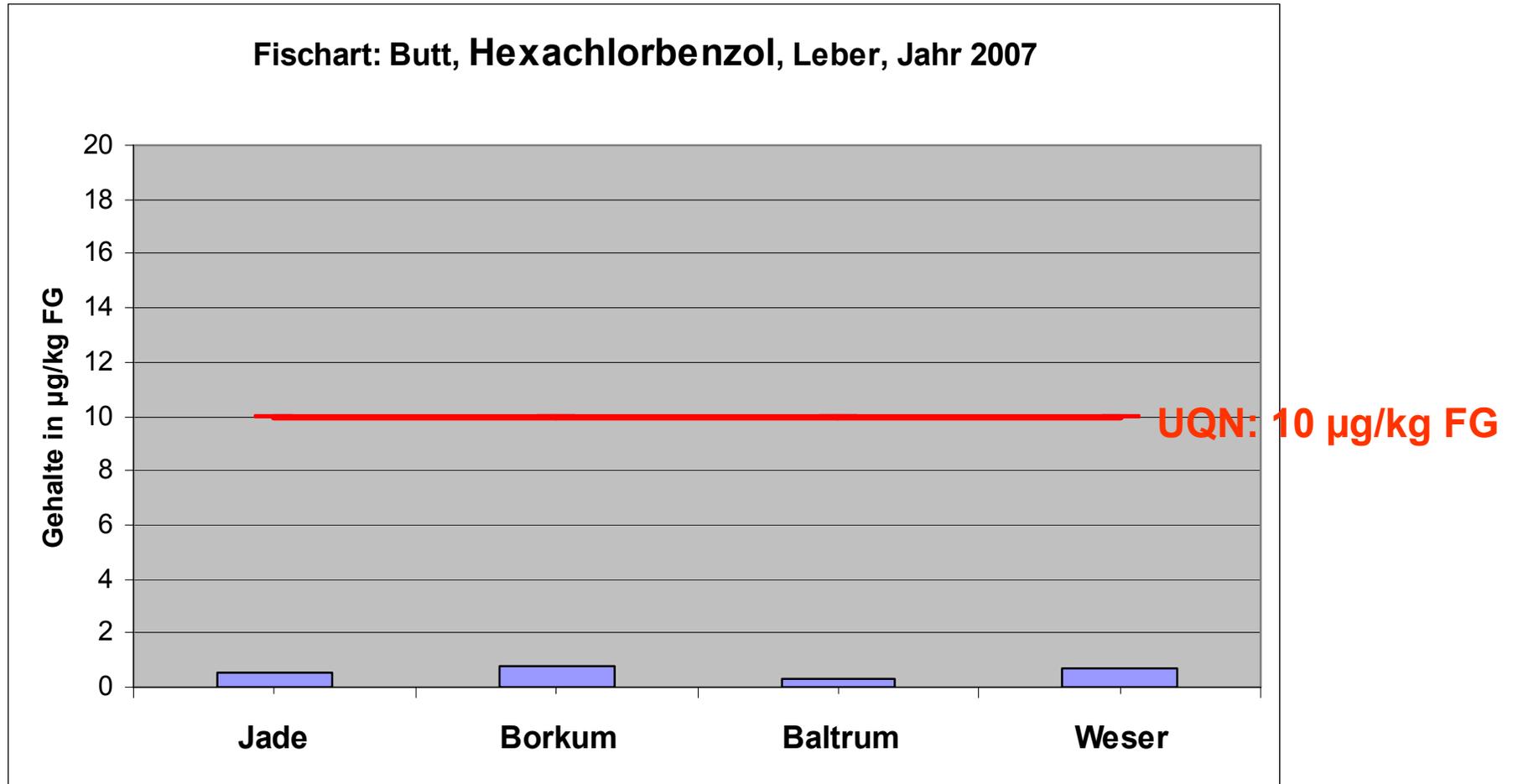
Ergebnisse Nordseeküste



Ergebnisse Nordseeküste



Ergebnisse Nordseeküste



Neben der Bewertung (Muskulatur) auch
 Untersuchung/Verwendung für Trendanalyse
 (NI: in der Fläche bevorzugt Sedimente)

Stoffname
Anthracen
Bromierte Diphenylether
Cadmium und Cadmiumverbindungen
C ₁₀ -C ₁₃ -Chloralkane
Bis(2-ethyl-hexyl)phthalat (DEHP)
Fluoranthen
Hexachlorbenzol
Hexachlorbutadien

Stoffname
Hexachlorcyclohexan
Blei und Bleiverbindungen
Quecksilber und Quecksilberverbindungen
Pentachlorbenzol
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
Tributylzinnverbindungen



II) Vorschlag EU-Parlament 31.1.2012

Ergebnisse Elbe Schnackenburg / Gorleben
 Jahr 2012: Mischproben, **Muskulatur** [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Nassgewicht]

Nr.	Stoff	UQN	Aal	Brassen
(5)	Bromierte Diphenylether:	0,0085		
	BDE-28		< 5	< 5
	BDE-47		< 5	< 5
	BDE-99		< 5	< 5
	BDE-100		< 5	< 5
	BDE-153		< 20	< 20
	BDE-154		< 5	< 5
(15)	Fluoranthren	30	0,3	< 0,1
(16)	Hexachlorbenzol	10	22,8	< 10
(17)	Hexachlorbutadien	55	< 10	< 10
(21)	Quecksilber	20	370	330

Ergebnisse Elbe Schnackenburg / Gorleben Jahr 2012: Mischproben, **Muskulatur** [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Nassgewicht]

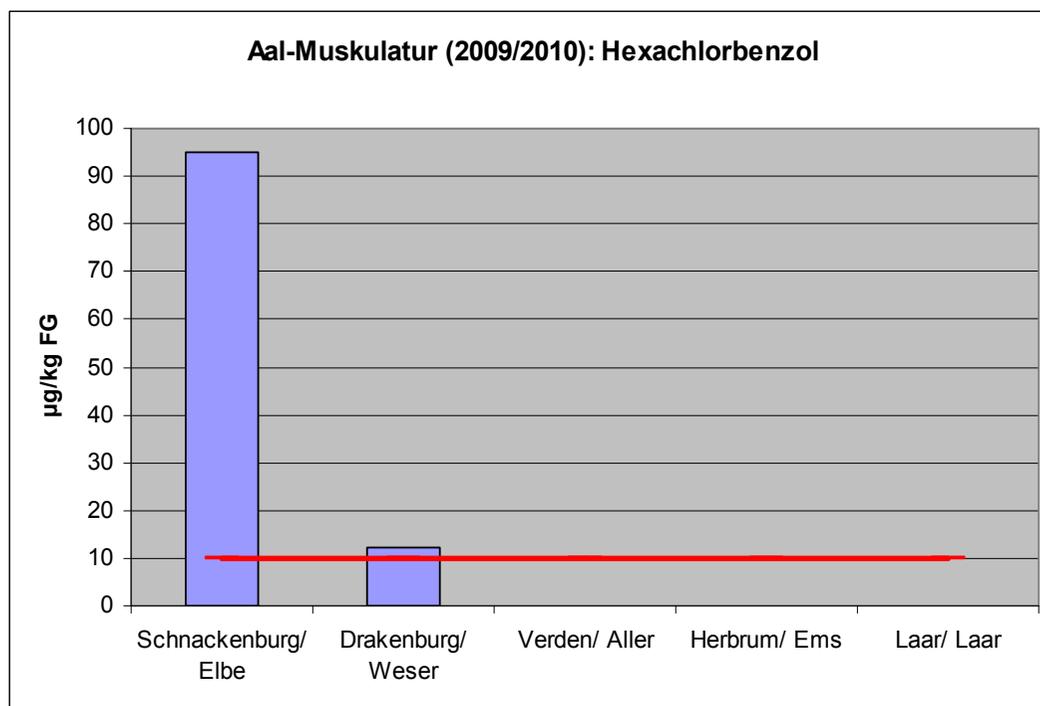
Nr.	Stoff	UQN	Aal	Brassen
(28)	PAK:			
	Benzo(a)pyren		< 0,1	< 0,1
	Benzo(b)fluoranthen		< 0,1	< 0,1
	Benzo(k)fluoranthen		< 0,1	< 0,1
	Benzo(g,h,i)-perylen		< 0,1	< 0,1
	Indeno(1,2,3-cd)-pyren	2 (bei Fischen)	< 0,1	< 0,1
(34)	Dicofol	33	< 10	< 10
(35)	PFOS	9,1	< 5	< 5
(37)	Dioxine und ähnliche	0,008 (TEQ)	- *)	- *)
(43)	HBCDD	167	< 150	< 150
(44)	Heptachlor		< 0,2	< 0,2
	Heptachlorepoxyd - cis		< 0,15	< 0,15
	Heptachlorepoxyd - trans	0,0067	0,31	< 0,02

*) Untersuchung durch LAVES – im Rahmen der Lebensmittelüberwachung

Fallbeispiel

- Elbe: Hexachlorbenzol

UQN: JD: 0,01 µg/l / ZHK: 0,05 µg/l
(nach OGewV vom Juli 2011)



Ergebnisse Schnackenburg Wasser:

Datum	HCb (µg/l)
12.01.2011	0,0008
09.02.2011	0,0014
09.03.2011	<0,0001
06.04.2011	0,0069
02.05.2011	0,017
08.06.2011	0,001
11.07.2011	0,0012
01.08.2011	0,0008
07.09.2011	0,0011
05.10.2011	0,0006
02.11.2011	0,0007
07.12.2011	0,0004
Mittelwert	0,0027
Max.	0,017



Fallbeispiel

- Elbe: Hexachlorbenzol

UQN: JD: 0,01 µg/l / ZHK: 0,05 µg/l
(nach OGewV vom Juli 2011)

Ergebnisse
Schnackenburg Wasser:

Datum	HCB (µg/l)
12.01.2011	0,0008
09.02.2011	0,0014
09.03.2011	<0,0001

Ergebnis:

- Keine Überschreitung der Wasser-UQN
- Überschreitung der Biota-UQN

→ sich widersprechende

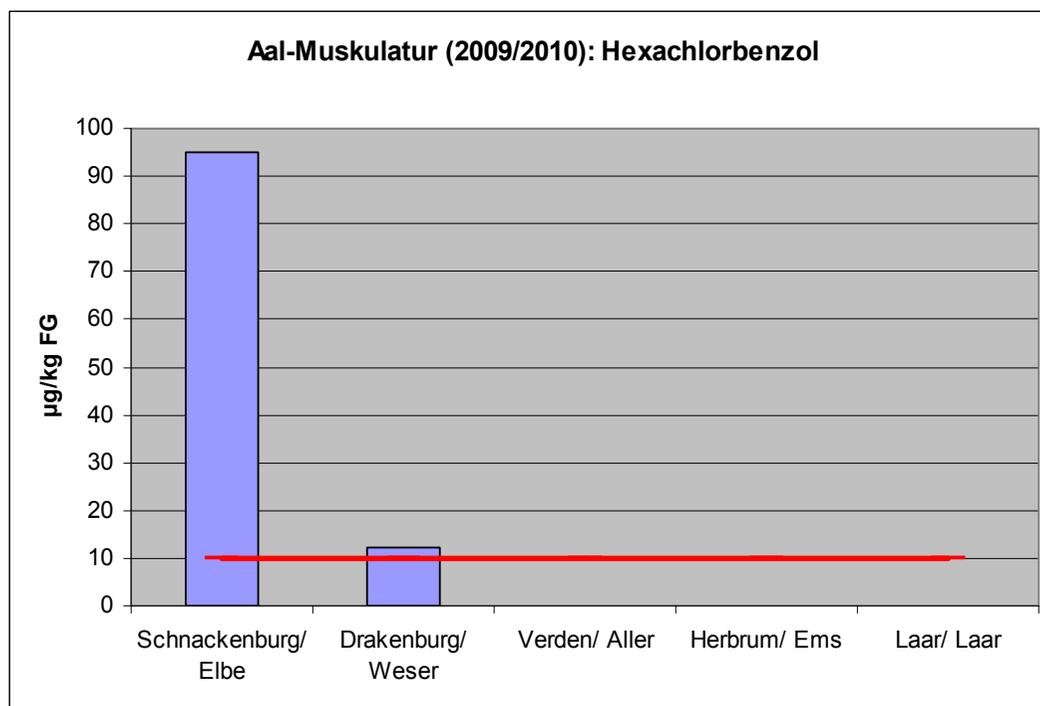
Bewertungsergebnisse

Schnackenburg/ Elbe Drakenburg/ Weser Verden/ Aller Herbrum/ Ems Laar/ Laar

Max.	0,017
------	-------

Fallbeispiel - Elbe: Hexachlorbenzol

UQN: JD: 0,0004 µg/l
(strengere UQN, alternativ zu Biota)



Ergebnisse Schnackenburg Wasser:

Datum	HCb (µg/l)
12.01.2011	0,0008
09.02.2011	0,0014
09.03.2011	<0,0001
06.04.2011	0,0069
02.05.2011	0,017
08.06.2011	0,001
11.07.2011	0,0012
01.08.2011	0,0008
07.09.2011	0,0011
05.10.2011	0,0006
02.11.2011	0,0007
07.12.2011	0,0004
Mittelwert	0,0027 !!!
Max.	0,017



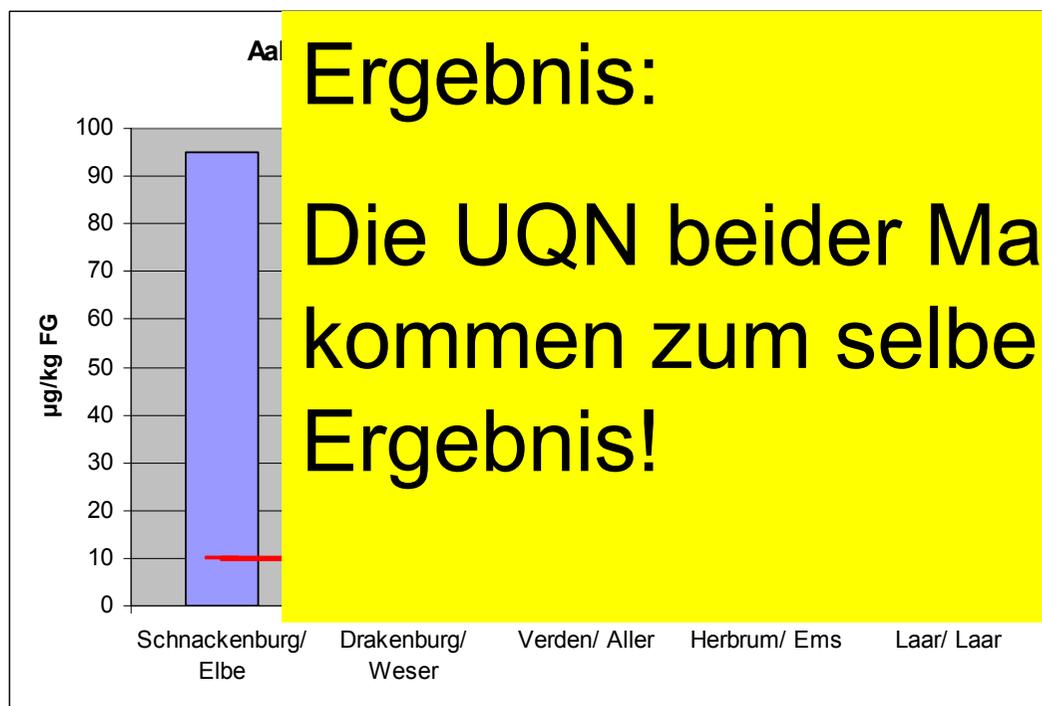
Fallbeispiel

- Elbe: Hexachlorbenzol

UQN: JD: 0,0004 µg/l
(strengere UQN, alternativ zu Biota)

Ergebnisse
 Schnackenburg Wasser:

Datum	HCb (µg/l)
12.01.2011	0,0008
09.02.2011	0,0014
09.03.2011	<0,0001
06.04.2011	0,0069
01.05.2011	0,017
01.06.2011	0,001
01.07.2011	0,0012
01.08.2011	0,0008
01.09.2011	0,0011
01.10.2011	0,0006
01.11.2011	0,0007
01.12.2011	0,0004
Wasserwert	0,0027 !!!
Max.	0,017





Fallbeispiel: PFT

- ▶ Tankerexplosion Lingen
28. März 2011

BP-Raffinerie
900.000 Liter Benzin wurden
verbrannt

Einsatz von Löschschaum

einige Tage später war ein
Fischsterben
zu beobachten



Quelle: STERN

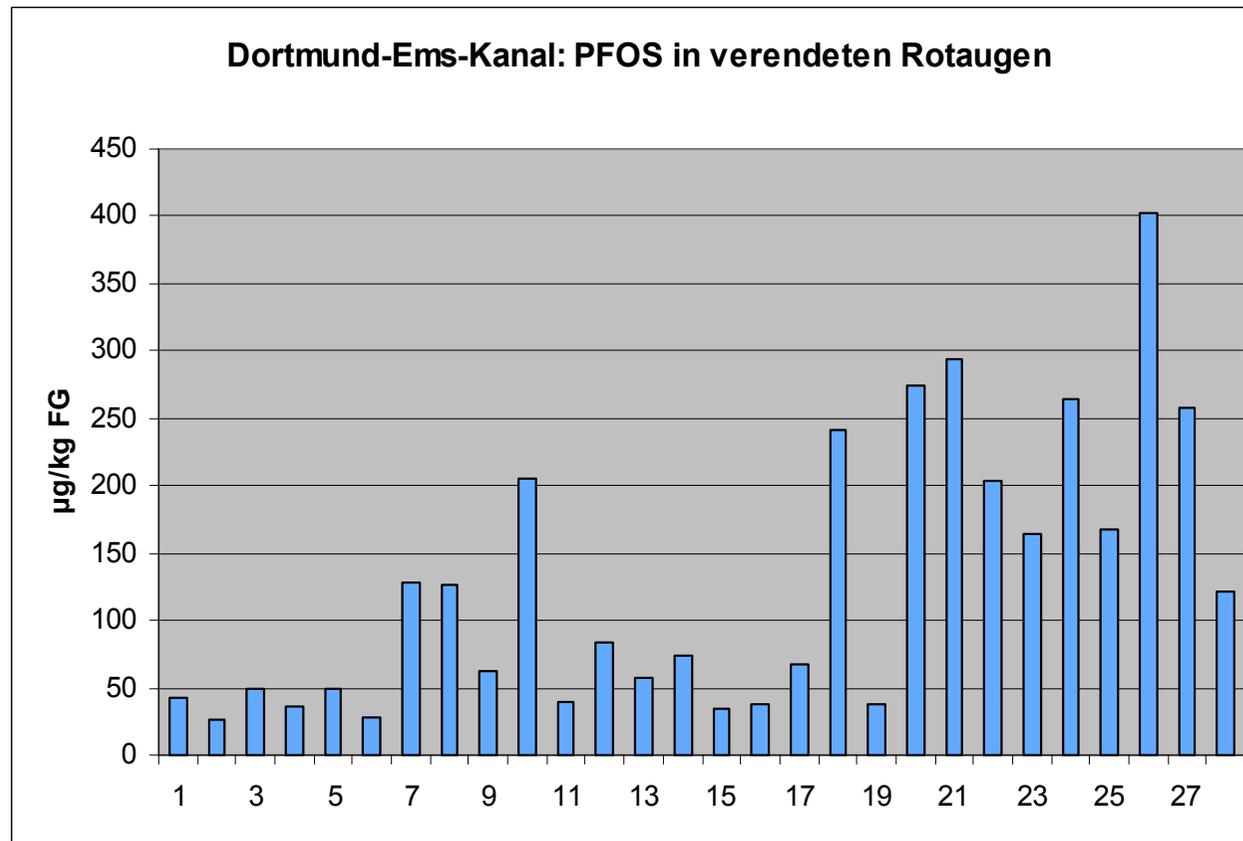


Quelle: STERN

Dortmund-Ems-Kanal (Schleuse Teglingen-Meppen):

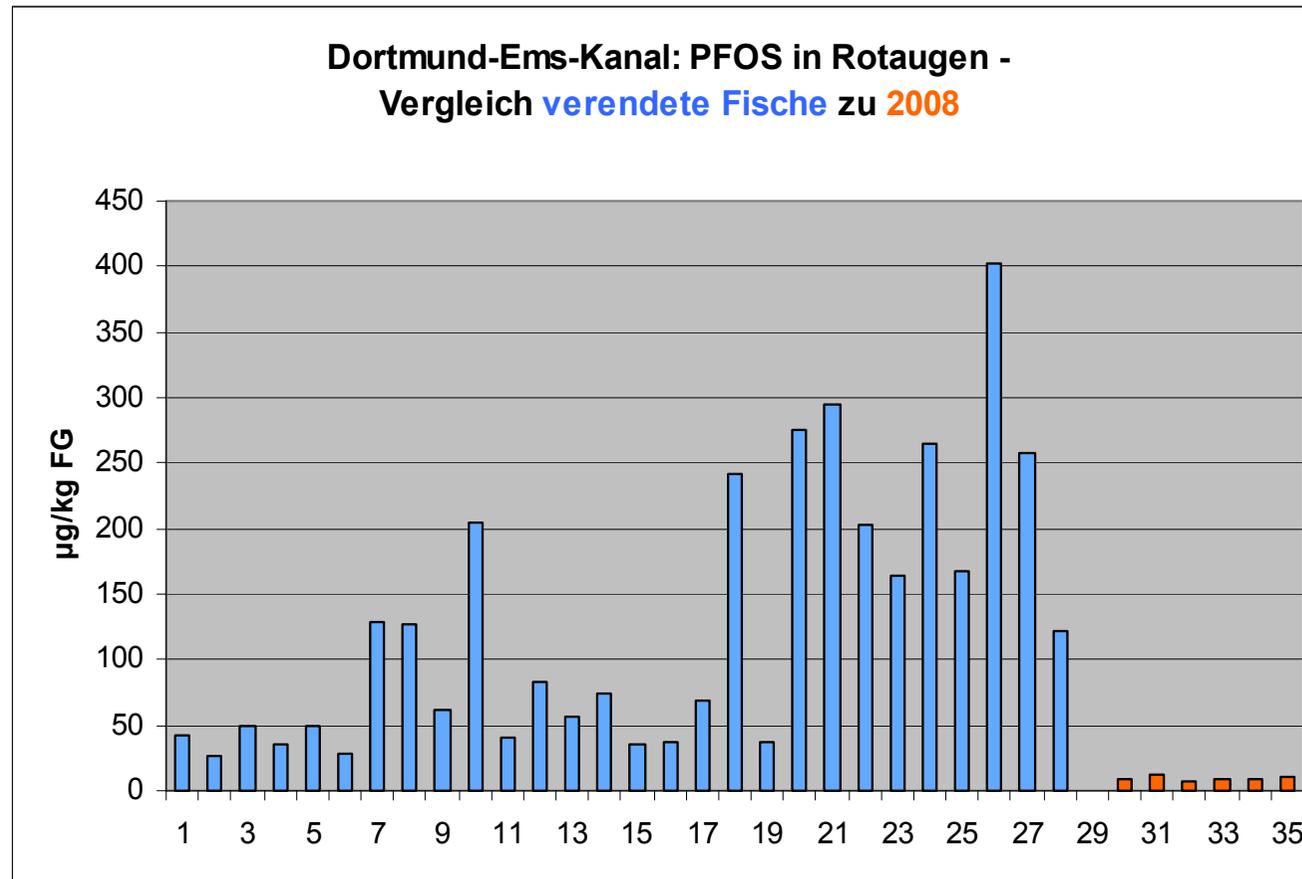
PFOS in verendeten Rotaugen

Quelle: **LAVES (Dr. Stefan Effkemann)**



Vorschlag
UQN:
9,1 µg/kg
Nass-
gewicht

Vergleich der PFOS-Gehalte: **verendete Rotaugen**
zu Befunden des **LANUV (Dr. Dieter Busch) aus 2008 ***



Vorschlag
UQN:
9,1 µg/kg
Nass-
gewicht

*) Einmündung Wesel-Datteln-Kanal



Lutz Meyer *

Anna Girbig ***

Reinald Werner *

Hans Wunsch **

Ulrich Matthes *

* Binnenfischerei des LAVES ** GALAB *** NLWKN

**VIELEN DANK für Ihre
Aufmerksamkeit!**

