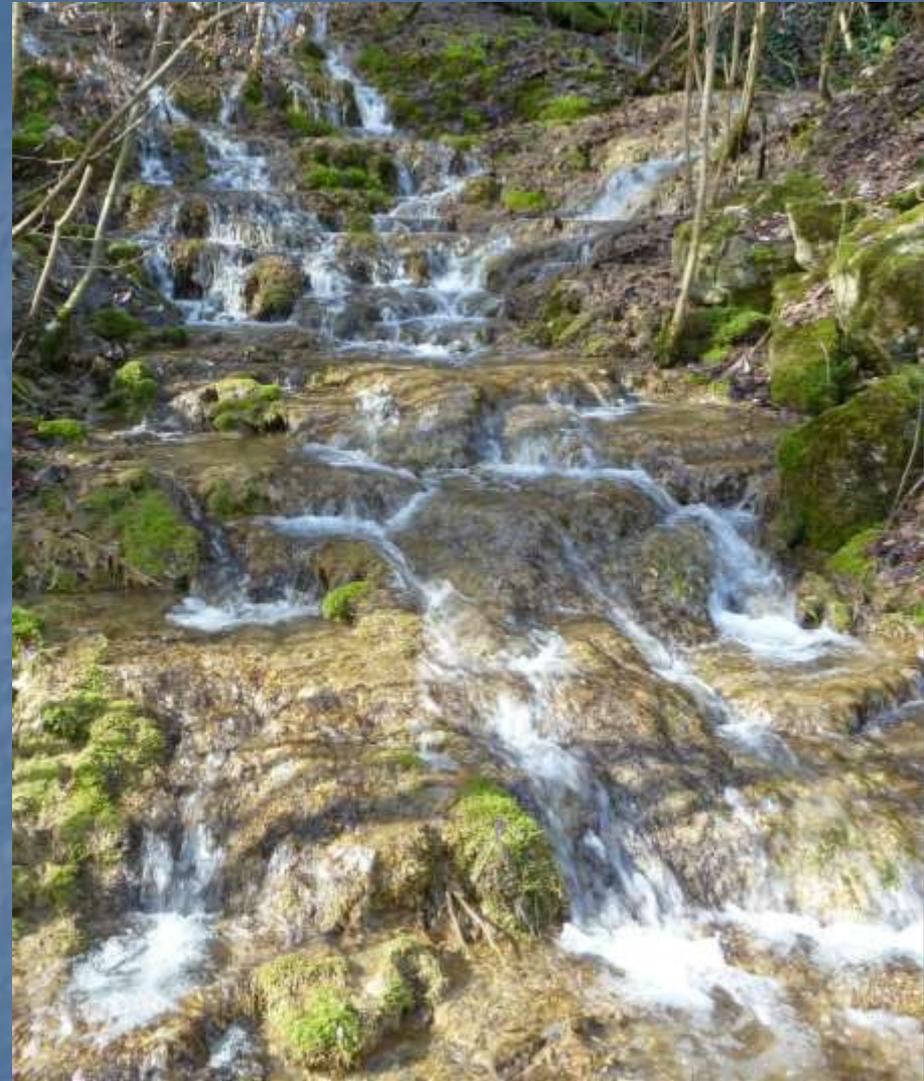


# Spurenstoffe in den Gewässern

Referat auf der Basis von  
Literatur, Fachberichten und  
Tagungsbeiträgen

Wilhelm Schloz, Esslingen,  
LNV-Referent für Geologie,  
Grundwasser und Geothermie

LNV-AK Esslingen, 14.4.2016



Im Donntal  
Einzugsgebiet Lenninger Lauter

# Was sind **Spurenstoffe** ? (oder Mikroverunreinigungen)

es bestehen unterschiedliche Definitionen und Adjektive:

Definition:

Stoffe im Konzentrationsbereich  $<1$  ppm oder  $<1$  mg/L;

nach neuerer Definition:  $<0,1$  ppm,  $<0,1$  mg/L od.  $<100$   $\mu\text{g/L}$

Unterschieden werden:

geogene -, organische -, anorganische - oder anthropogene  
Spurenstoffe;

bei PSM: relevante und nicht relevante Metabolite;

nach WRRL (EU): prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe.

# Konzentrationswerte und Vergleichsmaßstäbe:

- g/L, Gramm pro Liter,  $10^{-3}$  kg/L
- mg/L, Milligramm pro Liter,  $10^{-6}$  kg/L (1 g in 1.000 L oder 1 m<sup>3</sup> Wasser)
- µg/L, Mikrogramm pro Liter,  $10^{-9}$  kg/L (1 g in 1.000 m<sup>3</sup> Wasser)
- ng/L, Nanogramm pro Liter,  $10^{-12}$  kg/L (1 g in 1 Mio. m<sup>3</sup> Wasser)
- pg/L, Pikogramm pro Liter,  $10^{-15}$  kg/L (1 g in 1 km<sup>3</sup> Wasser)

Die Analytik erreicht heute Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Umwelt-relevante anthropogene Spurenstoffe im Bereich 0,1 µg/L (= 100 ng/L) und darunter, die Non-Target-Analytik (= Einzel-Stoff-Erkennung, teilweise aber z. T. noch ohne deren Identifizierung), geht nochmals tiefer.

Die Stoffkonzentration von µg/L und n/L ist schwer vorstellbar, als Vergleich werden beispielsweise herangezogen: Ein Zuckerwürfel im Wasservolumen eines Tankschiffes (µg/L) oder eines Stausees (ng/L)

# Richt- und Grenzwerte für Stoffkonzentrationen

- **Grenzwerte der Trinkwasserverordnung** (TrinkwV, 2001), wissenschaftlich (humantoxikologisch) oder technisch abgeleitete Stoffkonzentrationen, die im Trinkwasser nicht überschritten werden dürfen
- **GOW** (für Trinkwasser) = Gesundheitlicher Orientierungswert, unbedenkliche Höchstkonzentration eines Stoffes im Trinkwasser bei lebenslanger Aufnahme; dabei werden Vorsorge-, Besorgnis- und Maßnahmenwerte unterschieden
- **UQN** = Umweltqualitätsnorm der EU (2000/01/13) für die Erreichung/ Einhaltung eines guten chemischen Zustands eines Gewässers, für 33 prioritäre Stoffe, davon sind 21 als gefährlich eingestuft; in Wasser oder in Biota (meist Fische); entweder als Schwellenwert für Durchschnitts-Konzentrationen über 1 Jahr (GrwV. 2010/OGwV.2011), oder zulässige Höchstkonzentration für eine Einzelmessung
- **GSW** = Geringfügigkeitsschwellenwert der LAWA, human- und ökotoxisch unbedenkliche, zulässige Stoffkonzentrationen im Grundwasser (relevant z.B. für die Beurteilung und für Sanierungsziele von Altlasten und Grundwasser-Schadensfällen)
- **Hintergrundwerte** = Konzentration organischer und anorganischer Schadstoffe im Boden aus geogener Herkunft (Ausgangsgestein, Grundwasserleiter), pedologischer An- und Abreicherung sowie ubiquitärer diffuser Herkunft.

# Umwelt-relevante Spurenstoff-Gruppen:

- Human-Arzneimittel und Röntgenkontrastmittel,
- Synthetische und natürliche Östrogene
- Tier-Arzneimittel (hauptsächlich Antibiotika, Antiparasitika),
- Pestizide (Pflanzenschutzmittel, diverse Biozide),
- Industriechemikalien (z.B. PFC = Per- und polyfluorierte Verbindungen, Korrosions- u. Flammschutzmittel, Benzotriazole),
- Komplexbildner, EDTA, Reinigungs- und Lösemittel,
- Kosmetika, Körperpflege- und -schutzmittel;
- Geschmacks-, Süß- und Duftstoff;
- natürliche (geogene) Schadstoffe, die oft erst in anthropogener Verbreitung problematische Konzentrationen erreichen,
- Metabolite, Transformations- und Abbauprodukte.

# Prioritäre Stoffe - EU-WRRL, 2000/2001

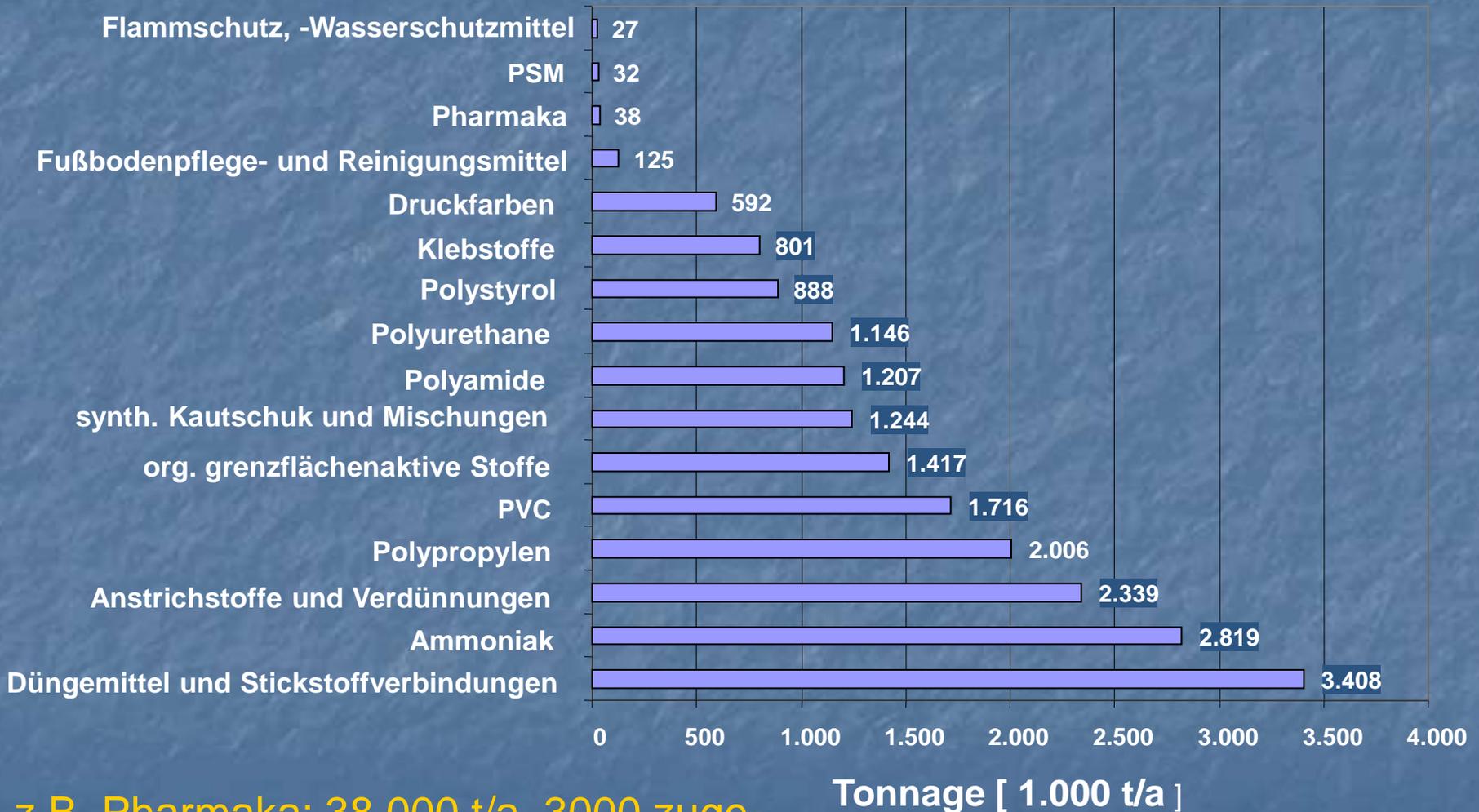
Liste mit 33 prioritären Stoffen und Stoffgruppen; PSM, PAK, LHKW, Benzole und Phenole, Metalle (Hg, Pb, Cd, Ni; hier Berücksichtigung geogener Hintergrundwerte); davon sind 14 Stoffe/Stoffgruppen als „gefährlich“ eingestuft.

## Erweiterung 2013

Einige Verschärfungen der UQN, Erweiterung um 12 weitere prioritäre Stoffe, u.a. Dioxine, neue Beobachtungsliste mit Arzneimittelwirkstoffen (Hormonpräparate, Schmerzmittel Diclofenac), die später in die Liste prioritärer Stoffe aufgenommen werden sollen; Umsetzungstermine und Ziel-Termine für „guten Zustand“.

**Grenzwert für PSM und relevante Metabolite: 0,1 µg/L,  
nach TrinkwV zusätzlich Summenwert 0,5 µg/l PSM + Metabolite.  
Zielwert für Arzneimittel-Wirkstoffe: 0,1 µg/l.**

# Jahrestonnagen einiger chemischer Stoffe in D <sup>1]</sup>



z.B. Pharmaka: 38.000 t/a, 3000 zugelassene Wirkstoffe, 8778 Arzneimittel.

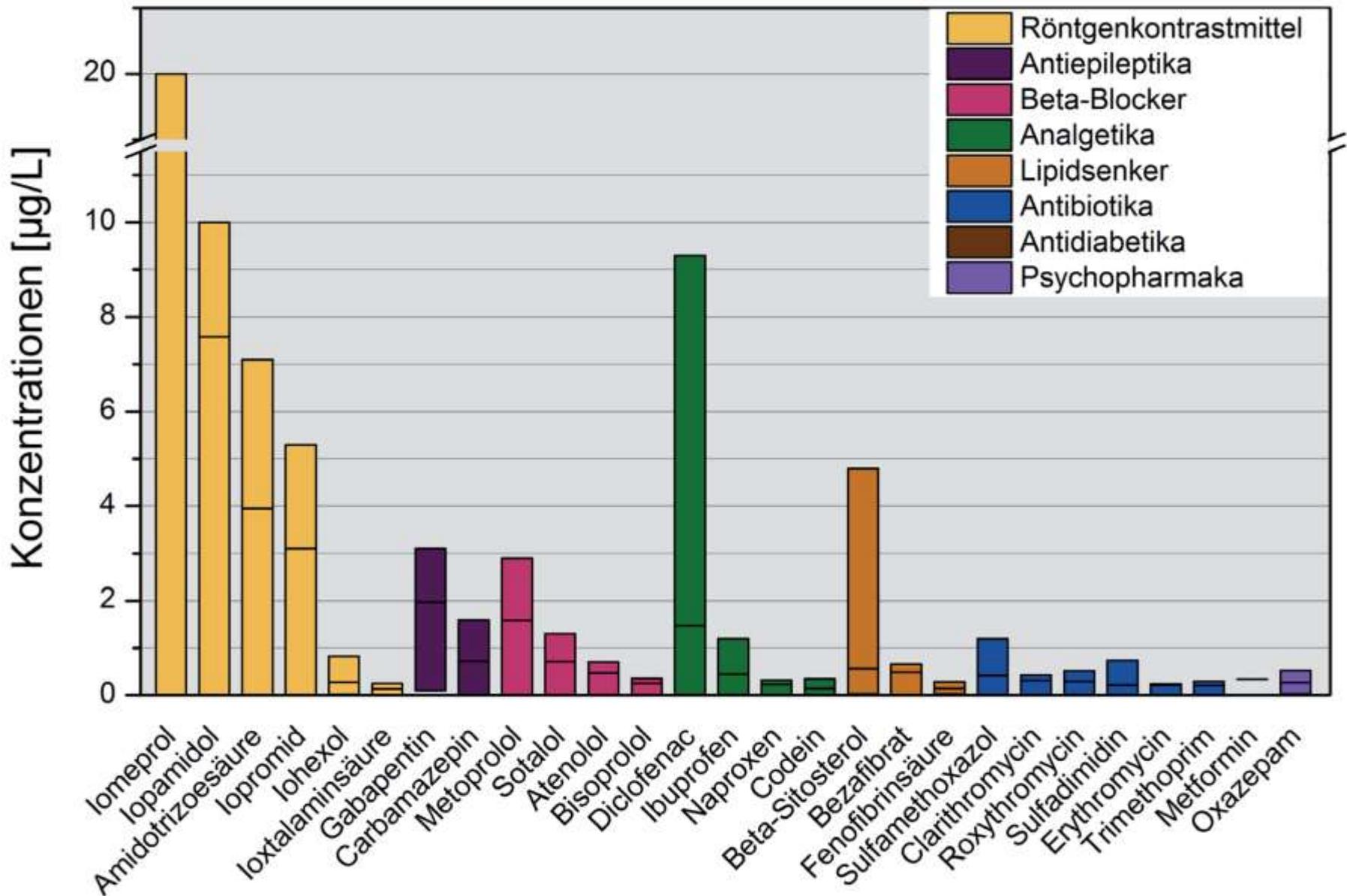
[1] Quelle: Chemiewirtschaft in Zahlen 2009

# Derzeit im Fokus: Human-Arzneimittel in den Gewässern



Die mengenmäßig wichtigsten Stoffe sind:

- **Diclofenac**, Analgetikum (Schmerzmittel),
- **Clofibrinsäure** (Clofibrat-Metabolit, Senkung von Blutfetten),
- **Carbamazepin**, Antiepileptikum (gegen Krampfleiden),
- **Sulfamethoxazol**, Antibiotikum (gegen bakterielle Infekte),
- **Ethinylestradiol** bzw. natürliche und synthetische Hormone (insbesondere zur Empfängnisverhütung),
- **Betablocker** (zur Senkung von Bluthochdruck),
- **Jodierte Röntgenkontrastmittel** (Untersuchungsstoff).



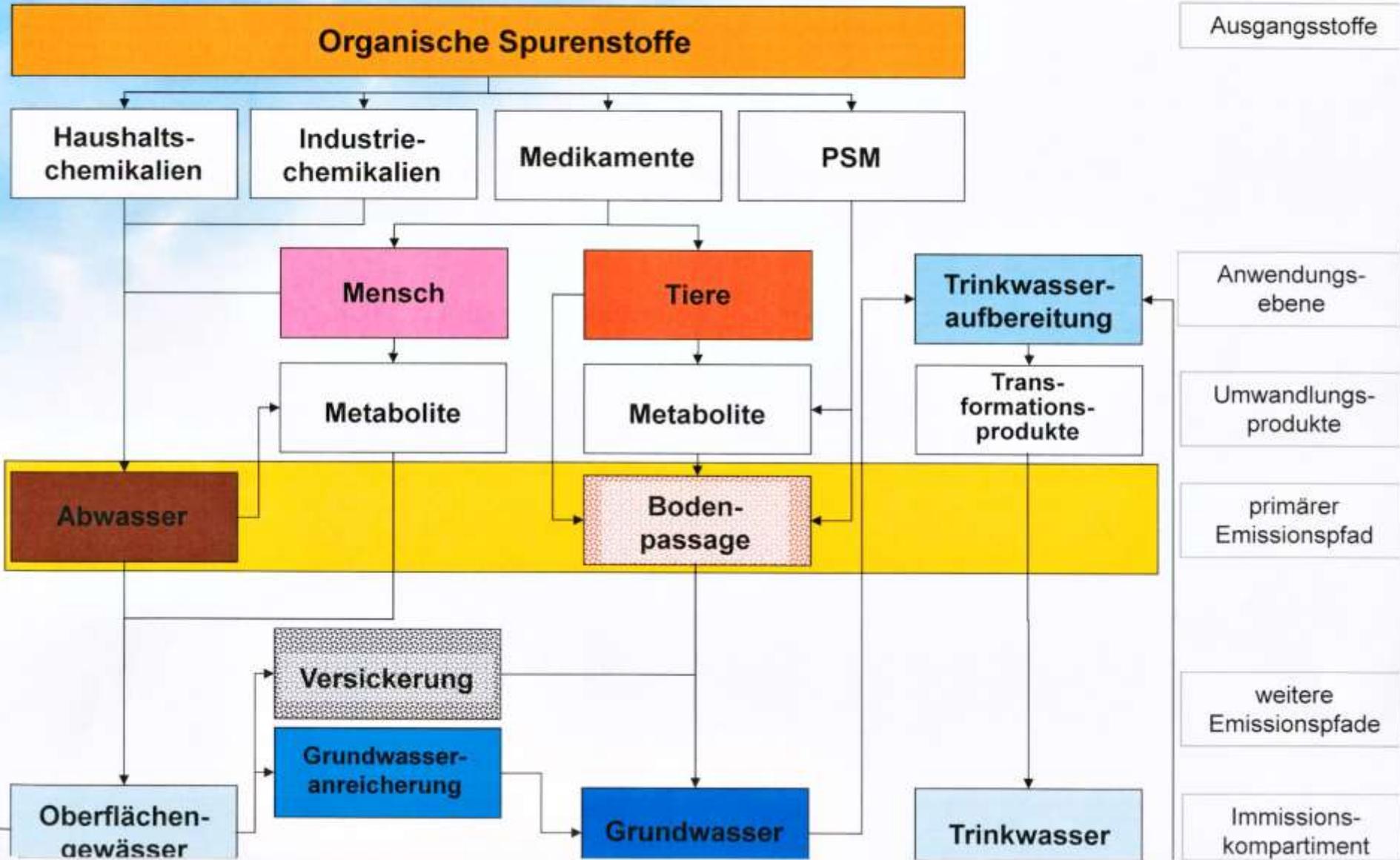
Arzneimittelwirkstoffe, die in Konzentrationen  $>0,1 \mu\text{g/L}$  in Oberflächengewässern in Deutschland gefunden wurden, Max.- u. Mittelwert. Literatur-Quelle: LAWA/UBA 2013

# Tier-Arzneimittel - Antibiotika und Antiparasitika

- 2012: 1.600 t Antibiotika an Tierärzte abgegeben, Einsatz in der Massentierhaltung (zum Vergleich: 630 t in der Humanmedizin).
- Nahezu unveränderte Ausscheidung; Transportweg: Gülle - Acker - Boden - Sickerwasser - Grundwasser.
- Teil-**Entwarnung** durch aktuelles UBA-Gutachten 2014: auch in prädestinierten GWM nur wenige Nachweise und niedere Werte (bis 0,01 µg/L, selten bis 1 µg/L).
- Unabhängig davon UBA-Empfehlung: Einführung eines Wirkstoff-Grenzwerts von 0,1 µg/L für Trink- u. Grundwasser sowie zukünftige Überwachung.
- Umweltrisikobewertung für (neue) Tier-Arzneimittel seit 2005 festgelegt.



# Wesentliche Eintragungspfade von organischen Spurenstoffen in die Trinkwasserressourcen

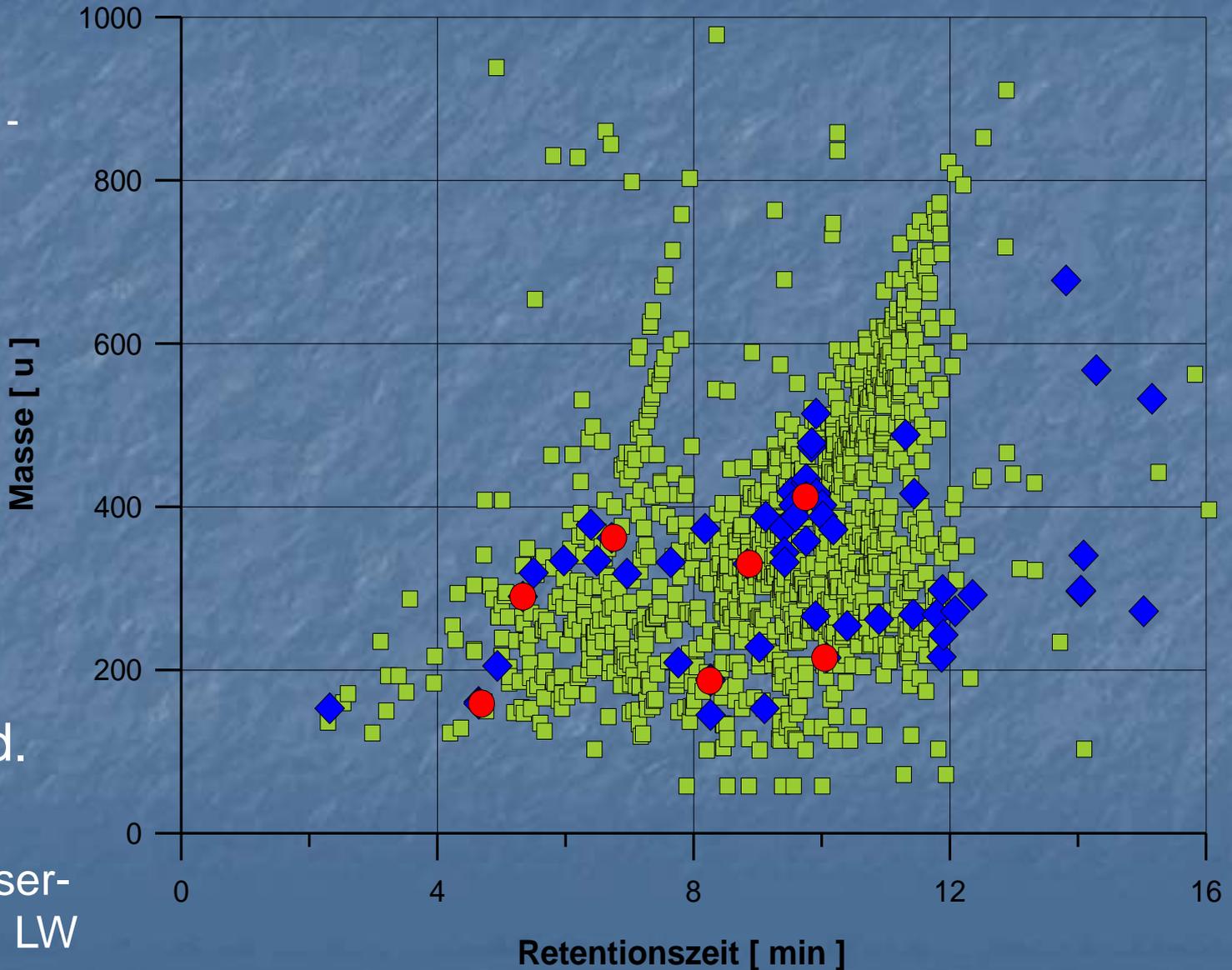


# Non-Target-Analytik: Punktwolke einer Abwasser- (grün) und einer Grundwasserprobe (blau) sowie der sicher nachweisbaren Stoffe (rot)

grün: 1.138 -

blau: 58 -

rot: 7 Stoffe



Bereich  
Donauried.

Labor ZV  
Landeswasser-  
versorgung, LW

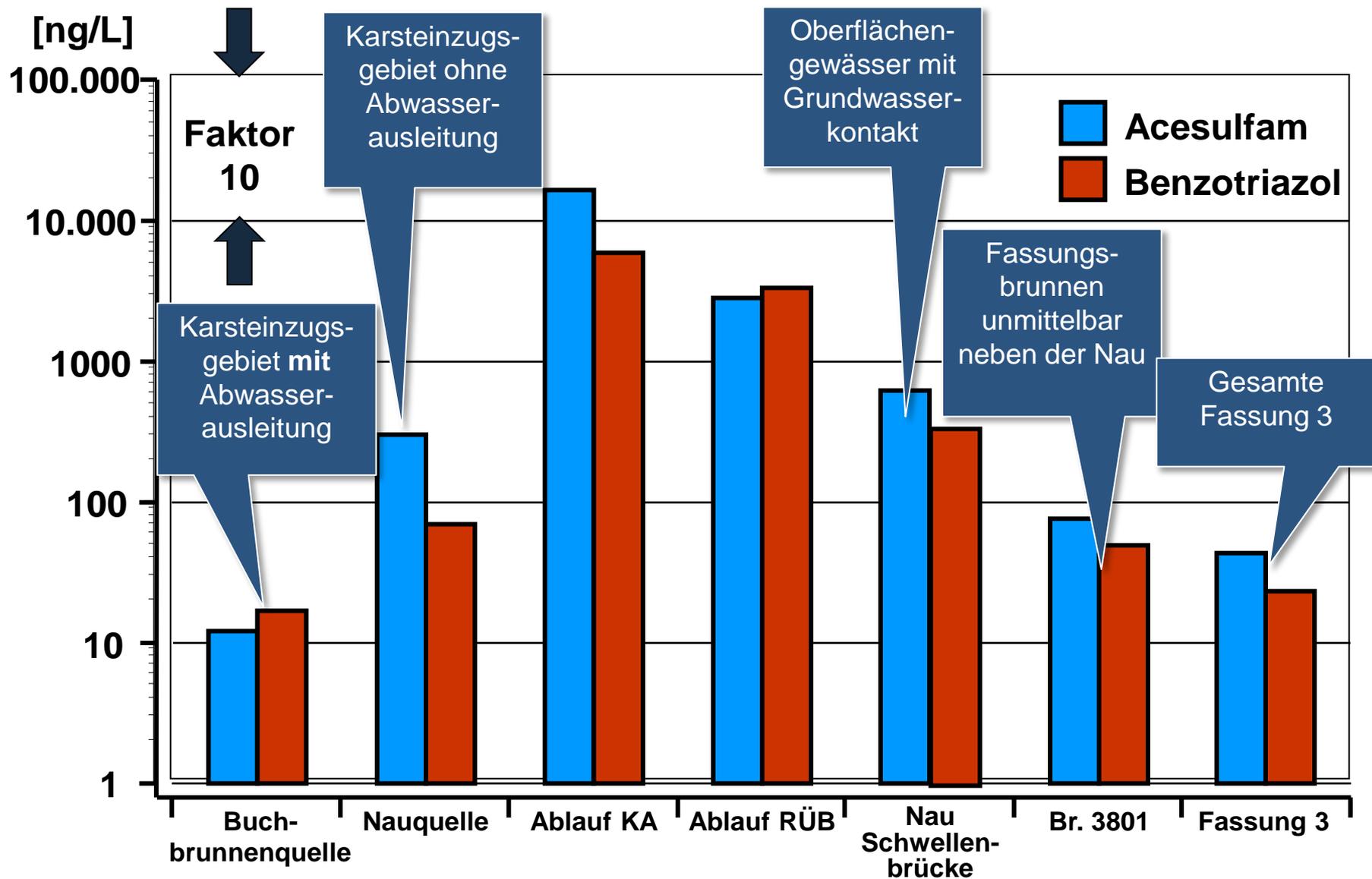
# Organische Spurenstoffe in Gewässern

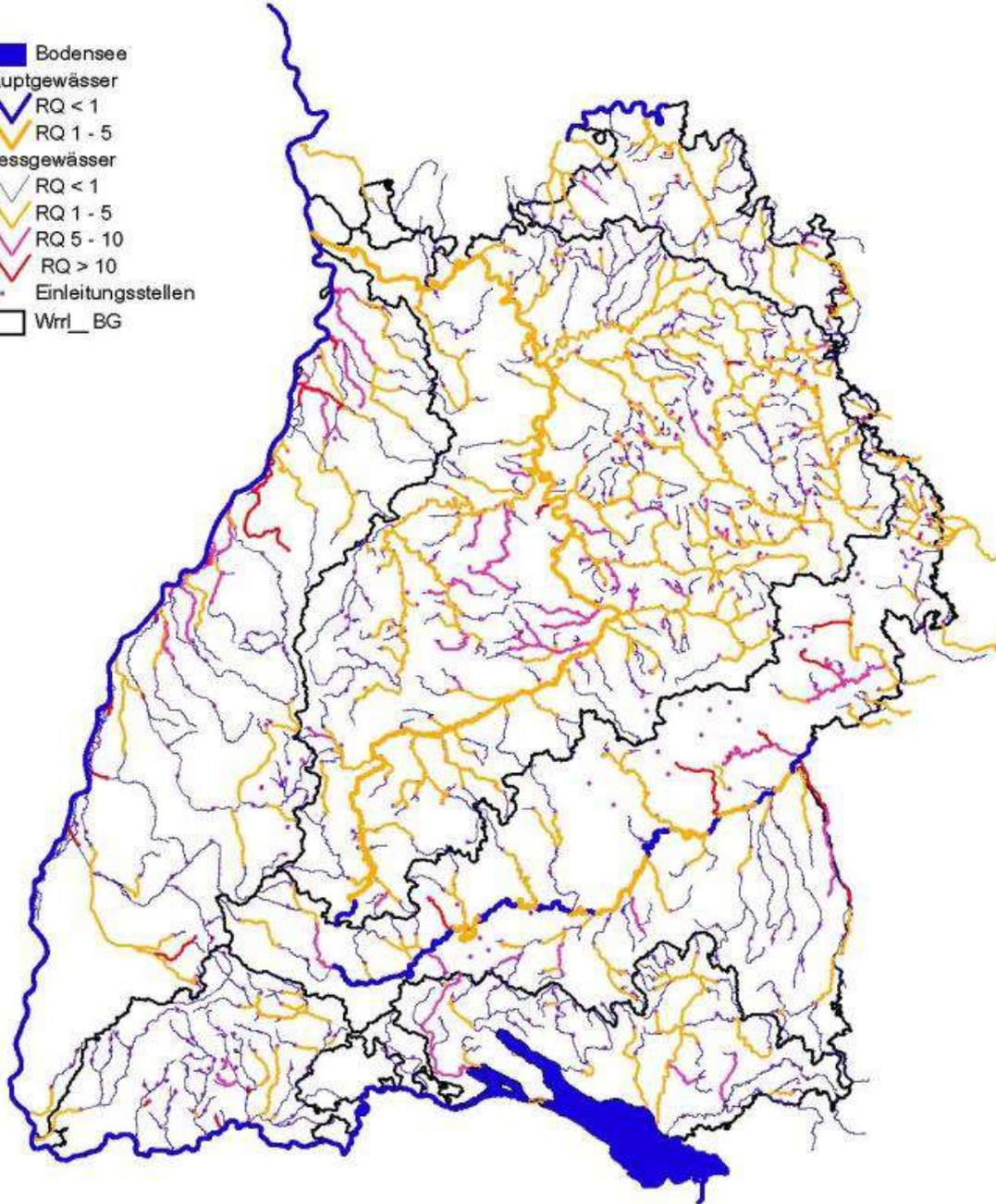
## nach Non-Target-Analysen des Zweckverbands Landeswasserversorgung

- In **Abwasserproben** beträgt die Anzahl der organischen Spurenstoffe etwa **1.200**
- In einem „guten“ **Grundwasser** beträgt die Anzahl der organischen Spurenstoffe etwa **40**
- Im „**Quellwasser**“ (einer Karstquelle) beträgt die Anzahl der organischen Spurenstoffe etwa **60**
- In einem anthropogen beeinträchtigten **Oberflächengewässer** beträgt die Anzahl der organischen Spurenstoffe etwa **300**
- Bei der **Trinkwasseraufbereitung** von Oberflächenwasser können bis zu **150** organische Spurenstoffe neu entstehen
- Im **Trinkwasser** sind etwa **50** organische Spurenstoffe nachweisbar
- **Nur für einen geringen Anteil der organischen Spurenstoffe liegen ökotoxikologische Bewertungen vor**

# Auswahl typischer organischer (abwasserbürtiger) Spurenstoffe, Messstellen Langenau - Ergebnisse

ZV Landeswasser-  
versorgung, LW





## Flussgebietskarte BW

mit der nach Analysendaten (errechneten) Gewässerbelastung durch Diclofenac als RQ (= Risikoquotient) bei MNQ (= mittlerer Niedrigwasserabfluss).

Qualitätskriterium (UQN-Vorschlag)  $0,1 \mu\text{g/L}$ .

Der Neckar, Strecken der Donau und sehr zahlreiche weitere Gewässer halten die die Anforderung der (voraussichtlich) zukünftigen UQN-Werte derzeit um ein Mehrfaches nicht ein.

Quelle:

LUBW, UM BW, 2014.

# Human- und Ökotoxikologische Tests

verlaufen nach streng genormten Verfahren;

**Kombinationswirkungen** von Spurenstoffgemischen und unterschiedlicher Konzentrationen werden damit aber nur eingeschränkt erfasst.

Einige Umweltqualitätsnormen (UQN) sind für das spezifisch empfindlichste Taxon festzulegen.

**Biomarker**-Untersuchungen werden im Labor und Freiland mit aktivem und passivem Monitoring an Fischen und Invertebraten durchgeführt. Dabei werden biologische Veränderungen durch konkrete oder diffuse Umwelteinflüsse mit molekularbiologischen, zellulären, physiologischen u. chemischen Methoden sowie Verhaltensbeobachtungen erfasst.

# Ökotoxikologische Auswirkungen und Schäden durch anthropogene Spurenstoffe:

- **Bildung resistenter Keime durch hohen Antibiotika-Einsatz**, Hemmung des Pflanzen- und Algenwachstums durch Antibiotika;
- Veränderungen der Geschlechtsverhältnisse (Verweiblichung) durch hormonal wirksame Spurenstoffe (aus Abwässern);
- Verminderung der Artenvielfalt in Gewässern durch Pestizide;
- Leber- und Nierenschäden bei Fischen durch Diclofenac;
- Organschäden bei verschiedenen Biota durch unterschiedliche / unbekannte Stoffgemische (Biomarker-Studien z.B. im Neckar);
- Zytostatika (Zellwachstumshemmer der Krebsbekämpfung) entfalten Wirkung auch in Nichtzielorganismus und Nichtzielorganismen;
- Antidepressiva beeinflussen das Verhalten aquatischer Organismen (z.B. Versagen von Schutzmechanismen gegenüber Fressfeinden);
- Großes Geier-Sterben in Asien durch Sekundärvergiftung infolge von erhöht mit Diclofenac belastetem Aas [Fleisch von (heiligen) Kühen].

Biomarker-Untersuchungen durch aktives Monitoring im Labor und im Freiland (Neckar), Dissertation K. Vincze, Univ. Tübingen, 2013/14.

Kiemen von Bachforellen, links Kontrolle, rechts nach 10 Tagen Exposition Neckar, unterhalb Kläranlage TÜ (F Fusion, S Schleim, A Ablösung)





*Meldung der TU München v. 30.11.2015:*

**Gewässer stärker belastet als bislang angenommen** - gängige Pestizidanalysen weisen Toxizität von Schadstoffen unzureichend nach

Ruderfußkreb, Foto: TU M.

Gewässer sind Senken und binden daher Schadstoffe besonders gut. Um darin auch geringe toxische Konzentrationen nachzuweisen, sollten Wachstum und Schwimmverhalten von Kleinkrebsen und Mini-Schnecken für eine ökotoxikologische Bewertung einbezogen werden. Zu diesem Schluss kommt eine Wissenschaftlerin der TUM, die mehrere Studien dazu durchgeführt hat. Dass es aussagekräftiger ist, diverse Schadsubstanzen parallel an verschiedenen Arten zu überprüfen als nur Einzeltoxizitätstests durchzuführen, ist ein weiteres Ergebnis ihrer Studien.

**Entscheidendes Ergebnis: Untersuchungen an mehr Arten und Berücksichtigung bereits subletaler Effekte erforderlich**

# Verminderung der Spurenstoff-Ausbreitung in der Umwelt und im Wasser

- Verursacherprinzip (nur bedingt, oft nicht anwendbar)
- Produktion (Entwicklung abbaubarer, nicht toxischer Ersatzprodukte)
- Anwendung, Verbrauch (verträgl. Alternativen, Umweltbewusstsein)
- Emissionsweg, Eintragspfad, Rückhaltetechnik, optimierter Einsatz
- vierte Reinigungsstufen in den Kläranlagen (end-of-pipe-Lösung)  
(Ozonierung, A-Kohle-Verfahren; sehr unterschiedliche Stoffelimination)

## Bundesweite Diskussion der Erforderlichkeit der vierten Reinigungsstufe in Kläranlagen:

- fehlende gesetzliche Forderung, Freiwilligkeit
- Kosten, Kostenverteilung (5 - 20 € pro Einwohner und Jahr)
- Energieverbrauch (konträr zu Einsparungsziel)
- Entstehung von Folgeprodukten und deren Beseitigung (Metabolite, beladene A-Kohle)





**Zustand**

- ◆ in Planung
- ◆ in Bau
- ◆ in Betrieb

**Verfahrenswahl**

- ◆ Pulveraktivkohle
- ▲ granulierte Aktivkohle
- Ozon
- Verfahren offen

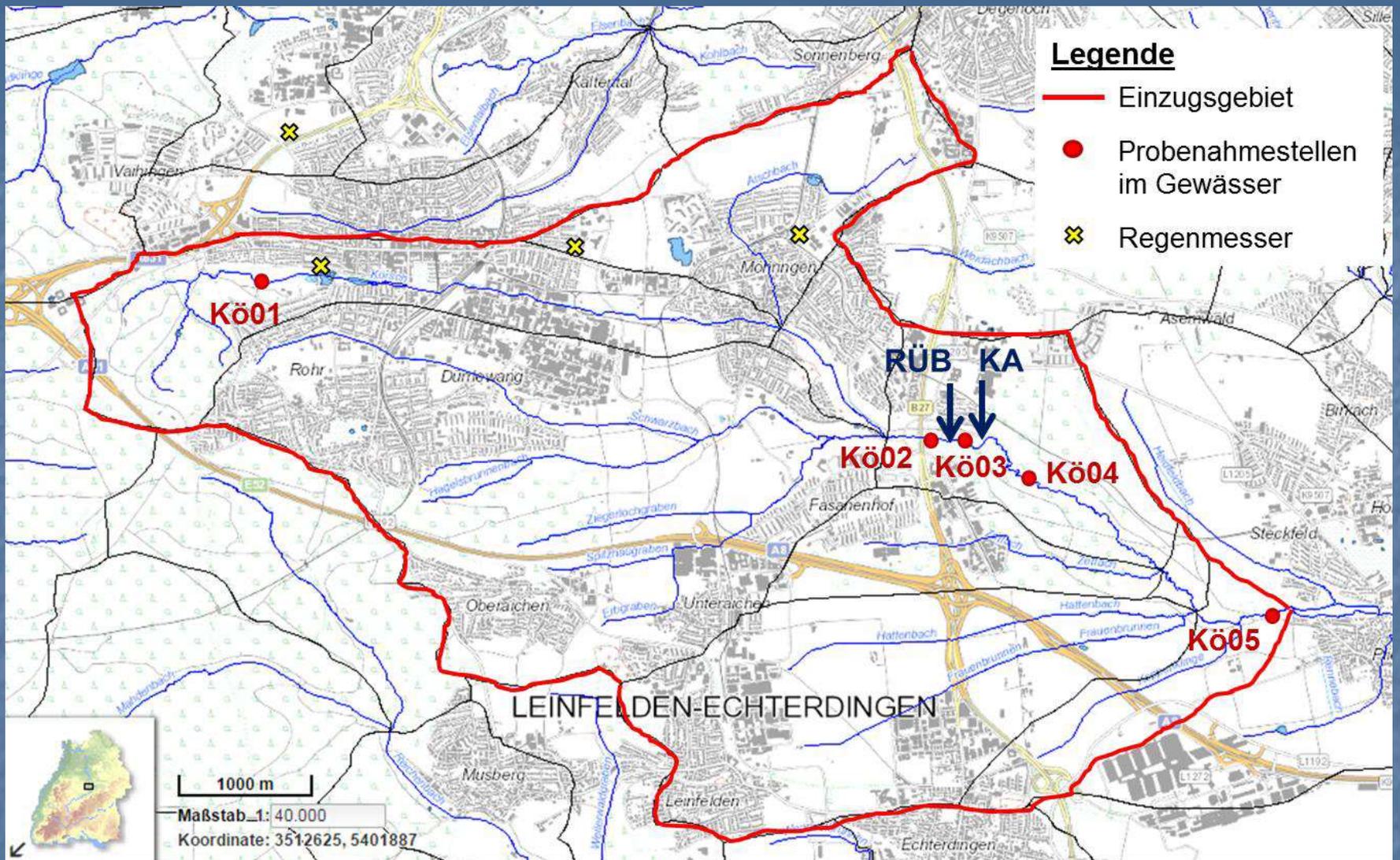
*Hinweis:*  
**JAM = Jahresabwassermenge**

In Betrieb: 10 Anlagen, für 1259.200 EW (12 % Einw.)

derzeit im Bau: 4 Anlagen, für 812.200 EW

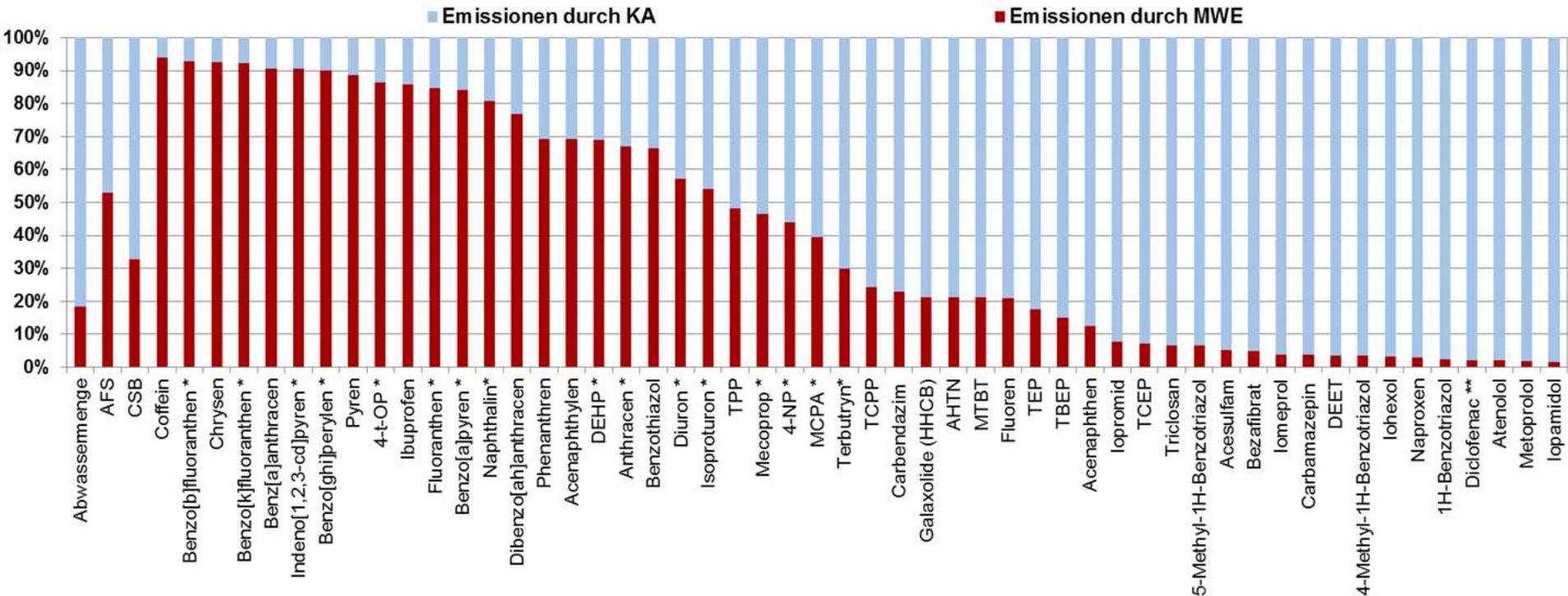
derzeit in Planung: 5 Anlagen für 2.920.000 EW

Summen: 19, für 5 Mio EW



Einzugsgebiet Korsch: 35 km<sup>2</sup>, 1 Kläranlage, Möhringen, 160.000 EW, Mischwassersystem, 18% Entlastung über 16 RÜB, 21 RÜ; bei NW: > 70 % Abwasser aus der KA

Launay et al. 2016, iswa, Univ, Stgt.



69 Spurenstoffe in der KA (Zu- und Ablauf), an den RÜB- und RÜ-Entlastungen sowie in der Körsch bei Trocken- und Regenwetter über 1 Jahr untersucht.

Für 21 Spurenstoffe ist die Jahresfracht in der Körsch aus der Mischwasserentlastung höher als aus der Kläranlage, davon gibt es für 12 Stoffe einen UQN-Wert.

Nach den JD-UQN-Werten der EU-WRRL hatte die Körsch in 2014 einen **chemisch schlechten Zustand**

**Vergleich des Eintrags (Fracht) von 55 Spurenstoffen aus der KA und aus der MWE**

**Launay et al. 2016, iswa, Univ, Stgt.**

# Eintragspfade in das Grundwasser:

Oberflächennahes und tieferes, zur Trinkwassergewinnung genutztes Grundwasser und Landschaftswasserhaushalt:

- Großflächige Stoffausbringung, insbes. in der **Landwirtschaft**, als Düngemittel, oder Pflanzenschutzmittel, in fester oder flüssiger Form.
- Natürliche oder aufstaubedingte **Exfiltration aus Oberflächengewässern**, hydraulisch gesteuerte Uferfiltration, Grundwasseranreicherung.
- **Undichte Kanalisation und Abwasseranlagen**, aus Altlasten, Altdeponien, Verluste bei Produktion, Lagerung und Transport von Schadstoffen, Schadensfälle, Niederschlags-Auswaschung atmosphärischer Kontaminationen).
- Besondere Verhältnisse in **Karstgebieten** (Gäuflächen, Schwäb. Alb)
- Insgesamt wird die **Interaktion** zwischen den Oberflächengewässern und dem oberflächennahen Grundwasser **häufig unterschätzt**.

# Nitrat

Beprobung 2014

Werte in mg/l

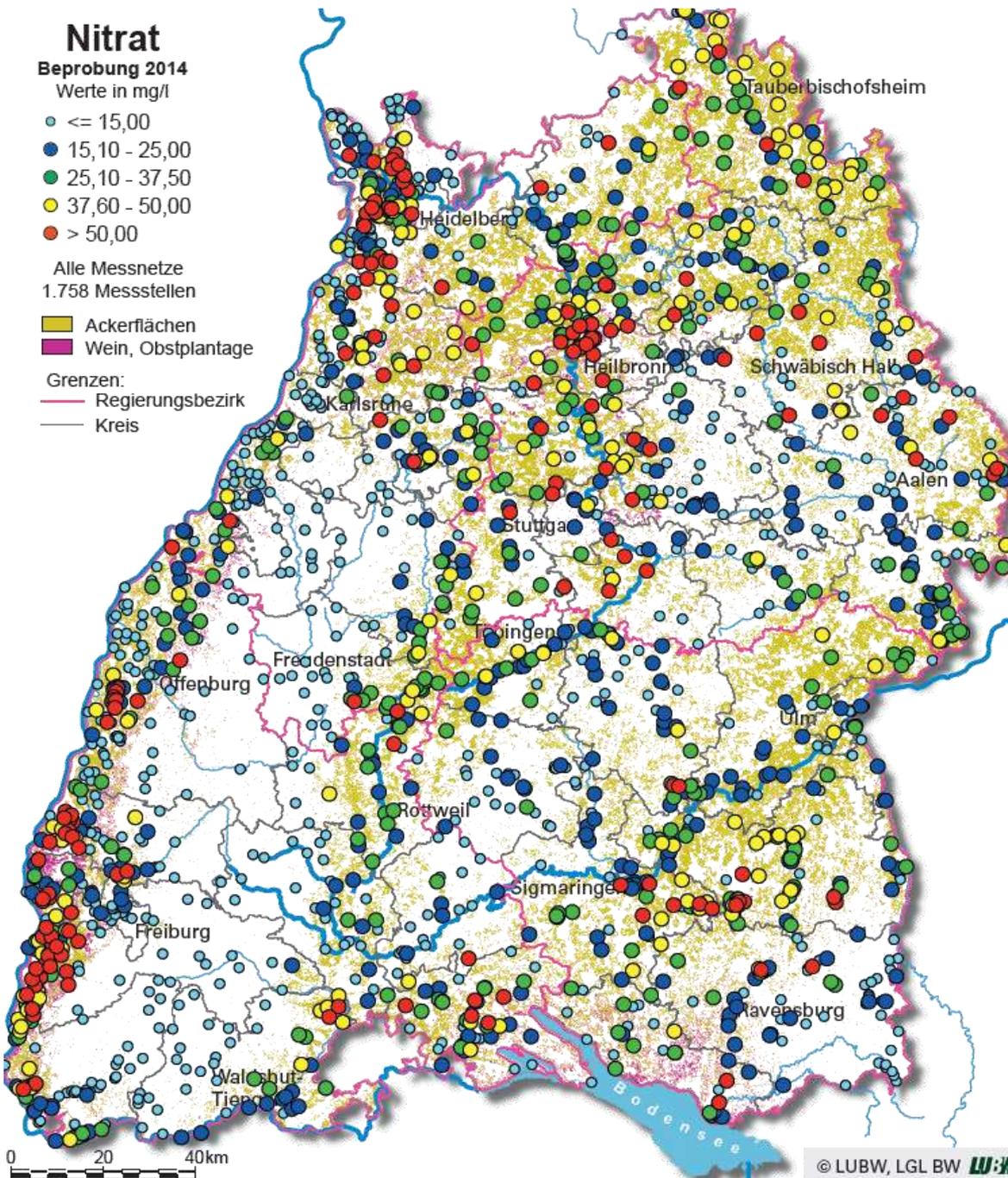
- ≤ 15,00
- 15,10 - 25,00
- 25,10 - 37,50
- 37,60 - 50,00
- > 50,00

Alle Messnetze  
1.758 Messstellen

- Ackerflächen
- Wein, Obstplantage

Grenzen:

- Regierungsbezirk
- Kreis



Nitrat ist kein Spurenstoff aber die stärkste Grundwasserbelastung aus der Landwirtschaft (neben Anteilen aus atmosphärischem Eintrag und der natürlicher Produktion im Untergrund)

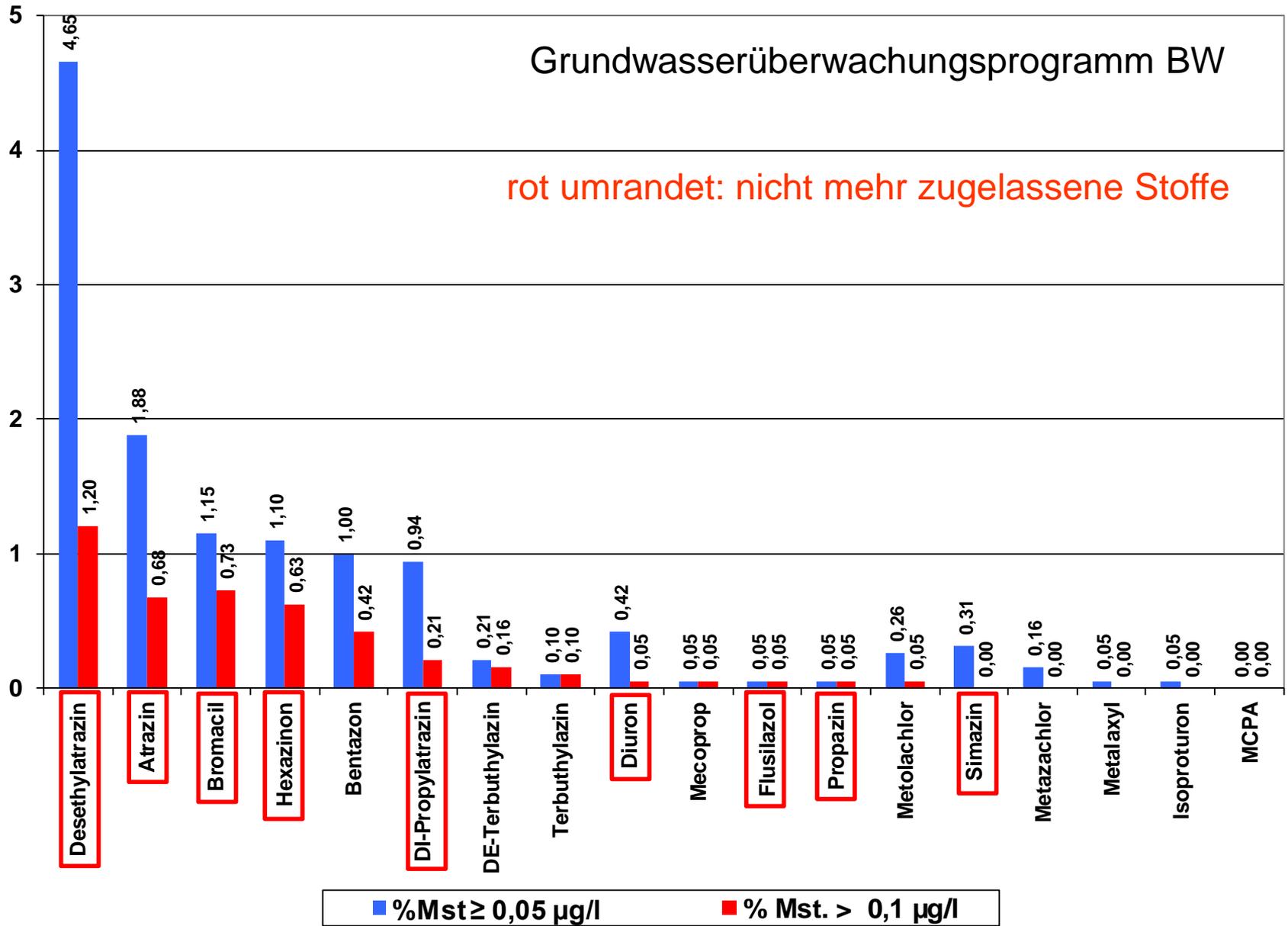
In BW besteht (abweichend von D insgesamt) ein schwach fallender Trend der Nitratkonzentration im Grundwasser

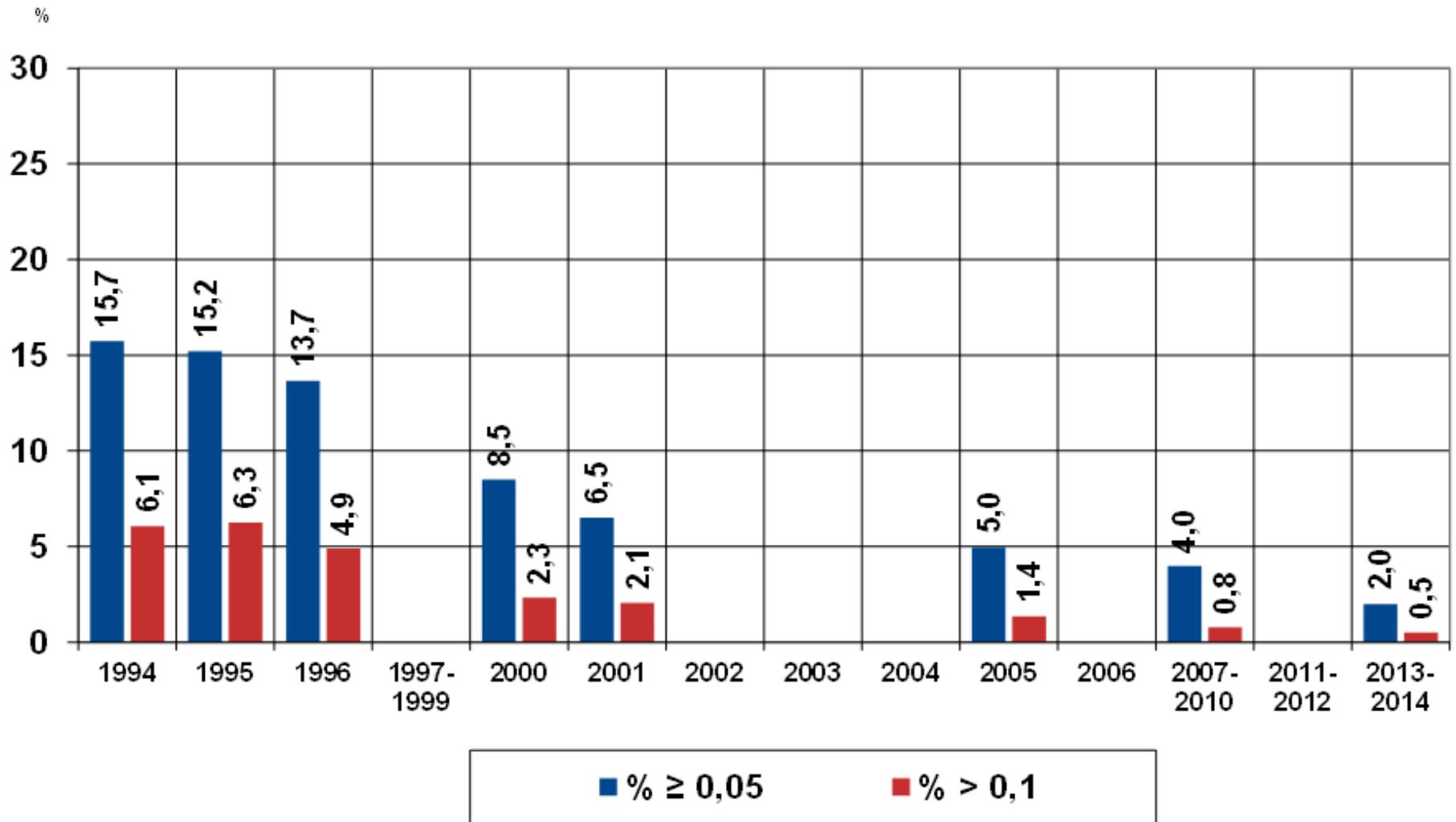
Für das Grundwasser-Überwachungsprogramm BW der LUBW bestehen im Lkr. ES 25 Grundwassermessstellen

# Grundwasserüberwachungsprogramm BW

rot umrandet: nicht mehr zugelassene Stoffe

% der Messstellen





Entwicklung der Atrazinfunde 1994 - 2014: Prozentuale Überschreitung der Bestimmungsgrenze (0,05 µg/L) sowie des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung und der Trinkwasserverordnung (0,1 µg/L), nach LUBW 2016  
 Verbot der Atrazin-Anwendung in Wasserschutzgebieten: 1988, bundesweit: 1991

# Zusammenfassende **Bewertung** anthropogener Spurenstoffe in Gewässern und im Trinkwasser:

- Anthropogene Spurenstoffe sind in der aquatischen Umwelt sehr weitgehend (nahezu allgegenwärtig) verbreitet: Im Oberflächengewässer, in oberflächennahem Grundwasser und (z.T.) in Trinkwasser;
- die Reichweite der Verbreitung in tiefere und tiefe Grundwasservorkommen ist derzeit unzureichend bzw. nicht bekannt;
- im Fokus stehen aktuell Human-Arzneimittel; trotz doppelter Einsatzmengen sind Tier-Arzneimittel nach UBA 2014 weniger problematisch;
- die Konzentrationen in Trinkwässern (und generell auch in den Gewässern, insbes. im Grundwasser) sind humantoxikologisch und gesundheitlich „unbedenklich“, aber grundsätzlich unerwünscht;
- die ökologische Sensitivität ist wesentlich höher, es treten Schäden auf;
- die inzwischen erweiterte Liste prioritärer Stoffe und die dafür festgelegten EU-Umweltqualitätsnormen erfordern erhebliche Anstrengungen, um einen guten Gewässerzustand in BW und Deutschland zu erreichen.

# Eine Vergleichsrechnung:

z.B. **Ibuprofen\***: Schmerzmittel, Antirheumatikum

Empfohlene Tagesdosis: 1,2 g

Trinkwasser mit Grenzkonzentration: 100 ng/l (0,1 µg/L)

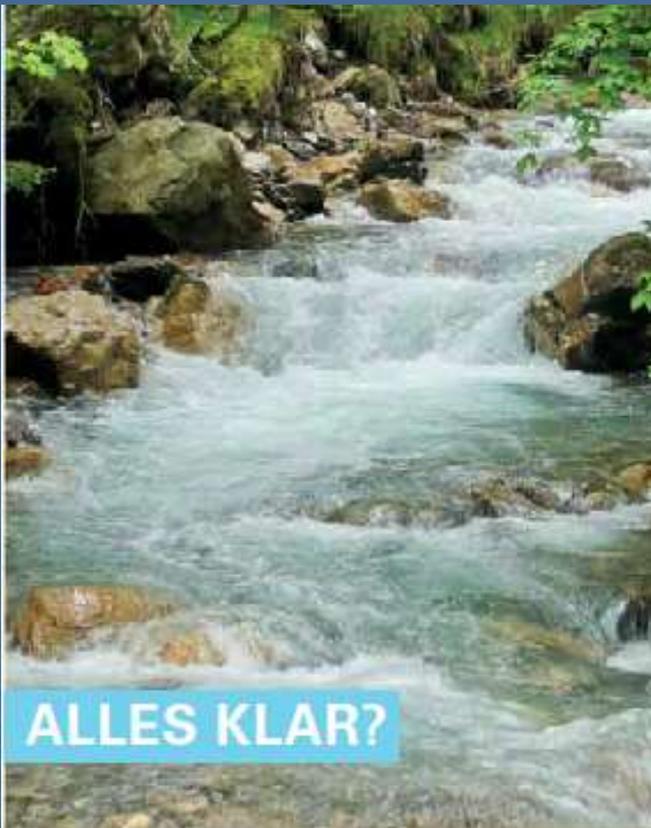
bei 2,5 L/Tag Trinkwasser-Aufnahme wird die Tagesdosis in 13.150 Jahren aufgenommen (oder in 80 Lebensjahren 0,73 % einer Tagesdosis)

bei 15% Wiederausscheidung der Tagesdosis können 7.200 m<sup>3</sup>/Tag Wasser von 0 auf 0,025 µg/L Ibuprofen (oder 1.800 m<sup>3</sup>/Tag auf 0,1 µg/L Ibuprofen) „belastet“ werden

\* Ibuprofen wird in der Umwelt relativ gut abgebaut.

Scheytt/Geo-Union 2011, nachgerechnet u. ergänzt.

**Aber aquatische Organismen reagieren oft wesentlich (oft hundert- bis einige hundert-fach) empfindlicher als der Mensch! Tatsächlich entscheidend ist die Wirkung von Stoffgemischen**



ALLES KLAR?

**Arzneimittel**  
richtig entsorgen –  
Gewässer schützen



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT



## Ein Hinweis

zur persönlichen Lebensführung und zum Weitersagen:

Bezüglich Haltbarkeit verfallene, überzählige oder nicht mehr benötigte **Arzneimittel gehören in den Restmüll**, dort werden sie verbrannt und damit chemisch zerstört.

**Keine Beseitigung auf dem Wasserweg (Spüle, Toilette), von dort können die Wirkstoffe ins Gewässer gelangen**



**Vielen Dank für`s Zuhören**