

Faktenblatt

Anthropogene Spurenstoffe im Bodensee und seinen Zuflüssen



Untersuchungen im Freiwasser und in den Zuflüssen 2015:

Spurenstoffe bezeichnen Inhaltsstoffe von Gewässern in geringen Konzentrationen. Damit wird keine Aussage über Art und Wirkung dieser Stoffe gemacht. Häufig wird auch der Begriff "Mikroverunreinigungen" verwendet, welcher andeutet, dass diese Stoffe natürlicherweise nicht im Gewässer vorkommen. Ähnliche Bedeutung hat die Präzisierung "anthropogene" Spurenstoffe. Beide Begriffe werden hier synonym verwendet.

Das vorliegende Faktenblatt präsentiert die Resultate aus den Untersuchungen von anthropogenen Spurenstoffen im Jahre 2015. Diese wurden angelehnt an die Untersuchungen 2008 (Freiwasser) und 2009 (Zuflüsse) durchgeführt.

Basierend auf den Ergebnissen der ersten Untersuchung erfolgte 2015 eine Reduktion der zu analysierenden Stoffe entsprechend der zum damaligen Zeitpunkt festgestellten Relevanzen. Alle Wasserproben wurden auf 35 Einzelstoffe aus den folgenden chemischen Substanzgruppen untersucht: Arzneimittel, Röntgenkontrastmittel, perfluorierte Tenside, Benzotriazole und Süßstoffe. Die Untersuchungen wurden vom DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe durchgeführt.

Die in den Grafiken dargestellten Stoffe wurden an allen Probenahmestellen gemessen (See und Zuflüsse). Bei denjenigen Probenahmestellen, bei denen die Werte nicht sichtbar sind, lagen diese unter der Bestimmungsgrenze.

Lage der Probenahmestellen und untersuchte Zuflüsse



Abbildung 1: Untersuchte Messstellen im Bodensee und Zuflüssen

I. Bodensee Freiwasser

Die Probenahme wurde vom Institut für Seenforschung, Langenargen, am 18.03. und 17.09.2015 mit dem Forschungsschiff Kormoran vorgenommen. In den vier Seebecken Bregenzer Bucht (0, 10, 50, 60 m), Seemitte Fischbach-Uttwil (0, 10, 100, 230, 250 m), Zellersee (0, 10, 20 m) und Rheinsee (0, 10, 40 m) wurden insgesamt 30 Proben aus den genannten Tiefenstufen genommen. Die Wasserproben im Überlinger Seeteil wurden routinemäßig monatlich an der Entnahmestelle der Bodensee-Wasserversorgung (60 m Tiefe) entnommen (Abbildung 1). Von den 35 analysierten Substanzen wurden 25 in mindestens einer Probe in einer Konzentration größer gleich der analytischen Bestimmungsgrenze nachgewiesen.

Aus der Gruppe der Arzneimittel wurden von den Antiepileptika Gabapentin und das Abbauprodukt 10,11,-Dihydroxycarbamazepin des Wirkstoffs Carbamazepin, das Antidiabetikum Metformin und sein Transformationsprodukt Guanylarnstoff, sowie die Abbauprodukte N-Acetyl-4-aminantipyrin und N-Formyl-4-aminoantipyrin des Schmerzmittels Metamizol am häufigsten im Freiwasser des Bodensees gefunden. Aus den anderen untersuchten Gruppen wurden die Röntgenkontrastmittel Iomeprol, Iohexol und Amidotrizoesäure, die perfluorierten Verbindungen Perfluoroctansulfonat (PFOS) und Perfluorbutansulfonat (PFBS), das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und seine Derivate 4- und 5-

Methylbenzotriazol, sowie die Süßstoffe Acesulfam, Cyclamat und Sucralose am häufigsten gefunden.

Metformin trat, wie bereits 2008, mit den höchsten Konzentrationen aller gefundenen Arzneimittel auf. Im Vergleich zur ersten Untersuchung ist die Konzentration mit einem seeweiten Mittelwert von 0,12 µg/l jedoch auf das ca. dreifache gestiegen (Abbildung 2). Das Abbauprodukt Guanylharnstoff wurde 2008 nicht analysiert, 2015 aber in vergleichbar hohen Konzentrationen gefunden wie Metformin selbst.

Von den Röntgenkontrastmitteln ist im Bodensee insbesondere Iomeprol von Bedeutung (Abbildung 2), welches in allen Proben mit Konzentrationen zwischen 0,014 µg/l und 0,062 µg/l deutlich über der analytischen Bestimmungsgrenze gefunden wurde. Im Vergleich der Probenahmestellen wurden, wie bereits bei der ersten Untersuchung, im Zellersee und im Rheinsee geringfügig höhere Gehalte an Iomeprol gemessen als im Obersee (Abbildung 3). Beispielhaft soll im Folgenden für Iomeprol außerdem auf die Tiefenverteilung in den einzelnen Seebecken eingegangen werden. Mit Ausnahme der tiefsten Obersee-Station Fischbach-Uttwil wird an den anderen Probenahmestellen eine geringfügige Tendenz zur Konzentrationszunahme mit zunehmender Wassertiefe beobachtet. An der Station Fischbach-Uttwil nehmen dagegen die Konzentrationen vom Epilimnion zum Hypolimnion ab. Da die beobachteten Konzentrationsunterschiede in den verschiedenen Seeteilen das Resultat substanzspezifischer Transformationsprozesse in Kombination mit variierenden Schichtungs-, Mischungs- und Strömungsverhältnisse sind, lassen sie sich im Einzelnen nur durch spezielle Modellierungen genauer aufschlüsseln.

Die perfluorierten Tenside wurden nur in Spuren nachgewiesen. Die Verbindung mit den höchsten gefundenen Werten war wie bereits 2008 Perfluorooctansulfonat (PFOS) (Abbildung 2) mit Konzentrationen bis 0,005 µg/l. Insgesamt sind die Konzentrationen von PFOS seit der letzten Untersuchung gesunken, bei der lokal zum Teil deutlich höhere Werte gemessen wurden (bis 0,04 µg/l in der Bregenzer Bucht).

Das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol wurde in allen Proben mit erhöhten Konzentrationen zwischen 0,08 und 0,11 µg/l nachgewiesen, und überschreitet damit im Einzelfall den vom Umweltbundesamt vorgeschlagenen gesundheitlichen Orientierungswert für Trinkwasser (GOW) von 0,1 µg/l. Seeweit ging die mittlere Konzentration an Benzotriazol und Methylbenzotriazol im Vergleich zu 2008 leicht zurück.

Der Süßstoff Acesulfam wurde mit 0,29 µg/l im Untersee und einem seeweiten Mittelwert von 0,22 µg/l mit der höchsten Konzentration aller gefundenen Substanzen gemessen (Abbildung 2). Außerdem ist die gefundene Konzentration für Sucralose mit einem Mittelwert

von 0,06 µg/l gegenüber 0,01 µg/l 2008 deutlich gestiegen. Die Messungen bestätigen damit die Langzeitsimulationen des Stoffflussmodells der EAWAG zur langfristigen Entwicklung der Spurenstoffkonzentrationen im See (IGKB, 2012), welche für beide künstlichen Süßstoffe einen ansteigenden Trend zeigen, der sich auf gestiegene Substanzkonzentrationen in den Zuflüssen zurückführen lässt.

Fazit See

Die durchweg niedrigen gemessenen Konzentrationen im Freiwasser des Bodensees sprechen – abgesehen von einigen ubiquitären Stoffen – für einen guten chemischen Zustand.

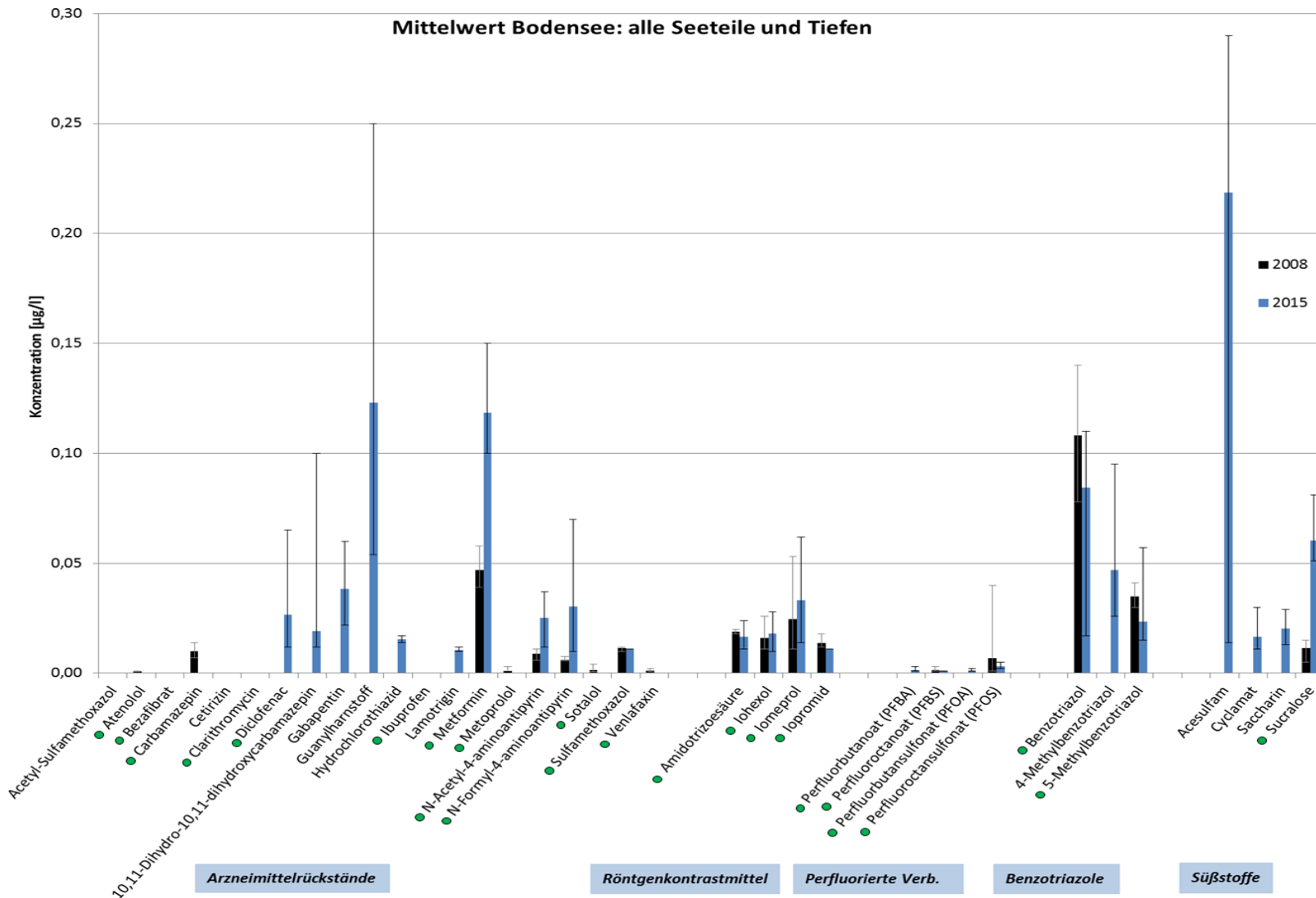


Abbildung 2: Spurenstoffe im Bodenseefreiwasser, Untersuchungsjahr 2015 bzw. Vergleich der Jahre 2008/2015 (grün markiert). Die Fehlerbalken geben die Variationsbreite (min./max.) an.

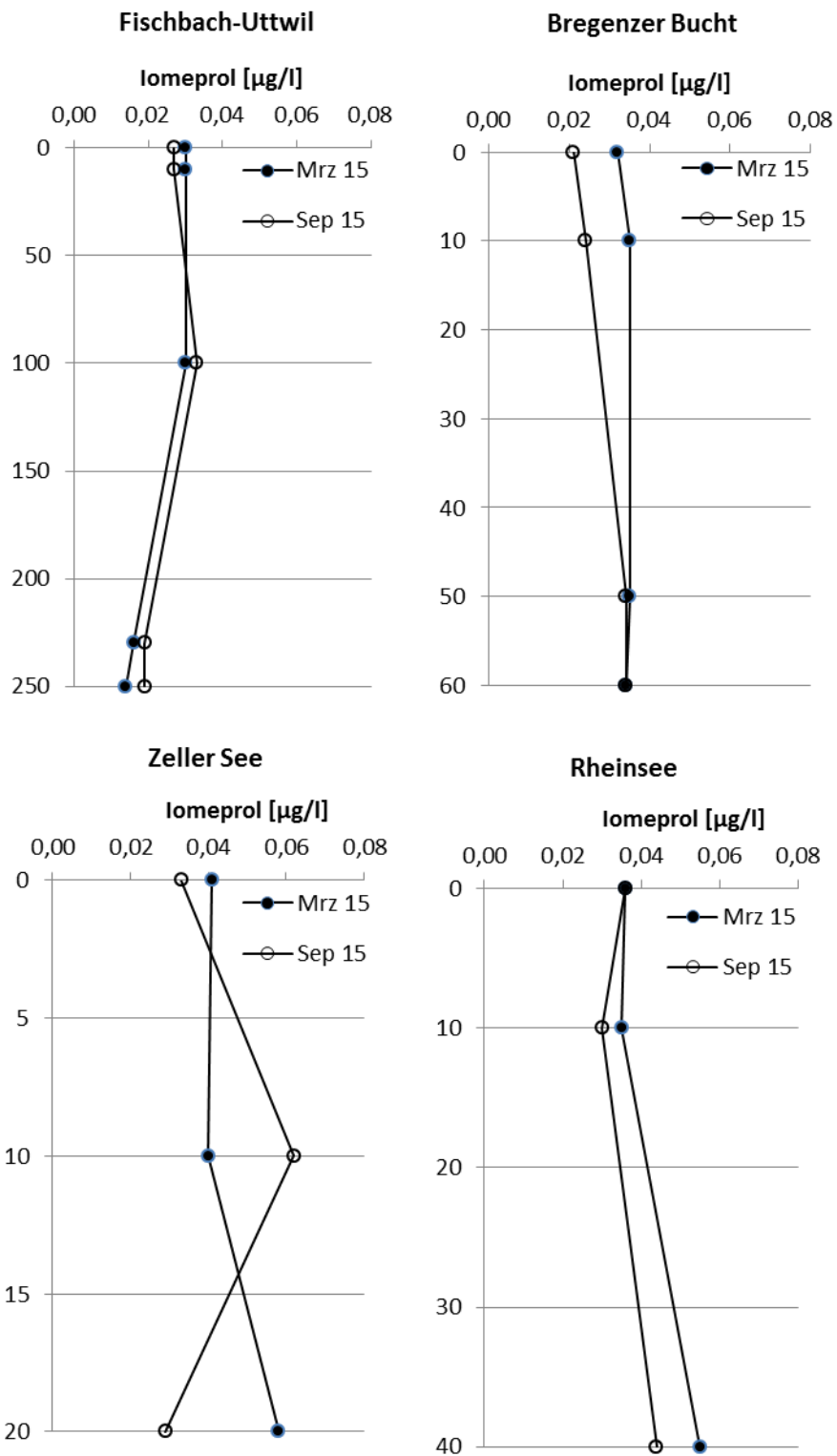


Abbildung 3: Tiefenverteilung des Röntgenkontrastmittels Iomeprol in verschiedenen Seebecken (März und September 2015)

II. Bodensee-Zuflüsse

Die Proben wurden am 18. März, 18. Juni und 17. September 2015 genommen. Dabei wurden auch die Abflussmengen aufgenommen, um Frachten abschätzen zu können. Zu den bereits 2009 beprobten zwölf Zuflüssen kam 2015 neu die Goldach (SG) dazu (**Abbildung 1**Abbildung 1).

Erkenntnisse aus der Messkampagne

Der Vergleich mit dem Bericht 2011 (Messungen 2009) zeigt, dass die damals bei Diclofenac, Sulfamethoxazol, Carbamazepin, Benzotriazol und Acesulfam "höchste gefundene Konzentrationen" 2015 nicht mehr gefunden wurden.

Bei **Diclofenac** konnten im Sommer höhere Konzentrationen beobachtet werden als im März und September. Der Vorschlagswert für das Chronische Qualitätskriterium der Schweiz (CQK, 0,05 µg/l) wurde in fast allen Zuflüssen an mindestens einem Probenahmetag erreicht oder überschritten. Nur in der Bregenzerach und der Goldach lag der jeweils höchste Wert mit 0,04 µg/l knapp darunter (**Abbildung 4**Abbildung 4).

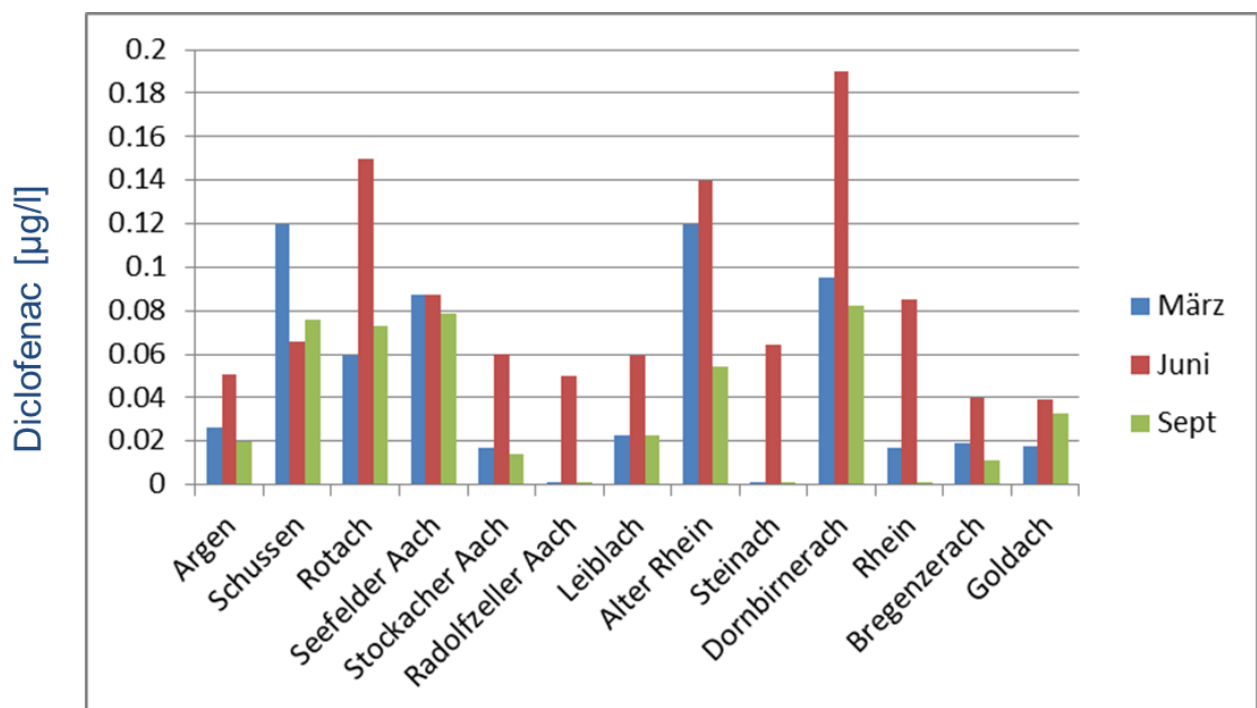


Abbildung 4: Diclofenac-Konzentrationen in den Zuflüssen 2015

Die Frachten von **Sulfamethoxazol**, **Carbamazepin**, **Benzotriazol** und **Acesulfam** blieben über die drei Probenahmetage mehr oder weniger konstant. Abweichungen erklären sich aus der Messunsicherheit (Konzentration, Abfluss) und Schwankungen beim Eintrag. Datenlücken entstehen, wenn die Konzentrationen aufgrund höherer Abflüsse unter der Bestimmungsgrenze liegen.

Guanylharnstoff (Metabolit des Antidiabetikums Metformin) wurde als einzige Verbindung im µg-Bereich gemessen, und zwar in den Zuflüssen Dornbirnerach, Alter Rhein, Schussen, Rotach und Seefelder Aach. Die Konzentrationen von Metformin lagen durchschnittlich um einen Faktor 6 bis 7 tiefer.

Perfluorooctansulfonat (PFOS) wurde in den Zuflüssen Rotach, Alter Rhein, Steinach und Goldach an allen Probenahmetagen gemessen, in der Argen, Stockacher Aach, Leiblach und Bregenzerach an keinem der Probenahmetage nachgewiesen. Im Vergleich mit der Messkampagne 2009 fällt auf, dass die Konzentrationen stark gesunken sind, jedoch immer noch deutlich über dem ab Ende 2018 in der EU anzuwendenden UQN von 0,00065 µg/l liegen (Abbildung 5 **Abbildung 5**).

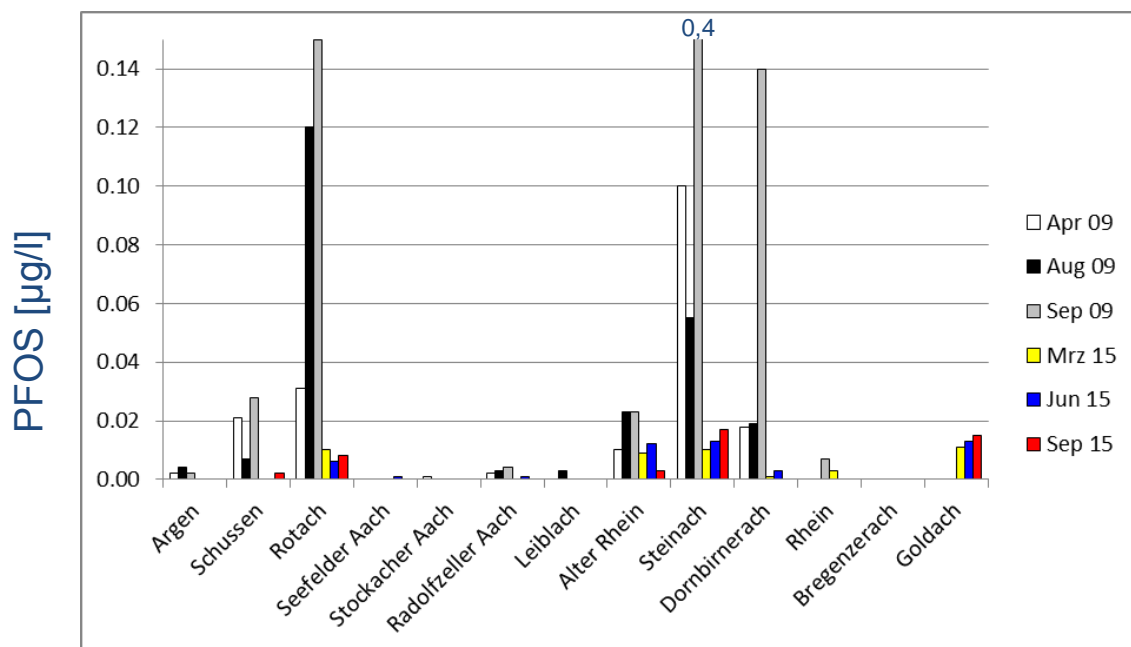


Abbildung 5: Konzentrationen von Perfluorooctansulfonat (PFOS) 2009 und 2015

Die Messkampagne kann als **Erfolgskontrolle für die Maßnahmen an der Steinach und der Schussen** dienen:

Mit der Aufhebung der Einleitung der ARA Hofen (SG) konnte die Belastung der **Steinach** stark reduziert werden, was im Vergleich zu 2009 deutlich zum Ausdruck kommt. Einzig PFOS wurde in nach wie vor relativ hohen Konzentrationen gemessen, jedoch in tieferen als 2009 (Abbildung 5) sowie Diclofenac im Juni (Abbildung 4).

Mit der Einführung der 4. Reinigungsstufe zur Elimination von Mikroverunreinigungen in der Kläranlage Ravensburg konnten die Frachten in der **Schussen**, beispielsweise von Arzneimitteln, wesentlich reduziert werden (Abbildung 6). Nur bei Diclofenac ist der Effekt weniger deutlich (Abbildung 6, Frühjahr und Sommer).

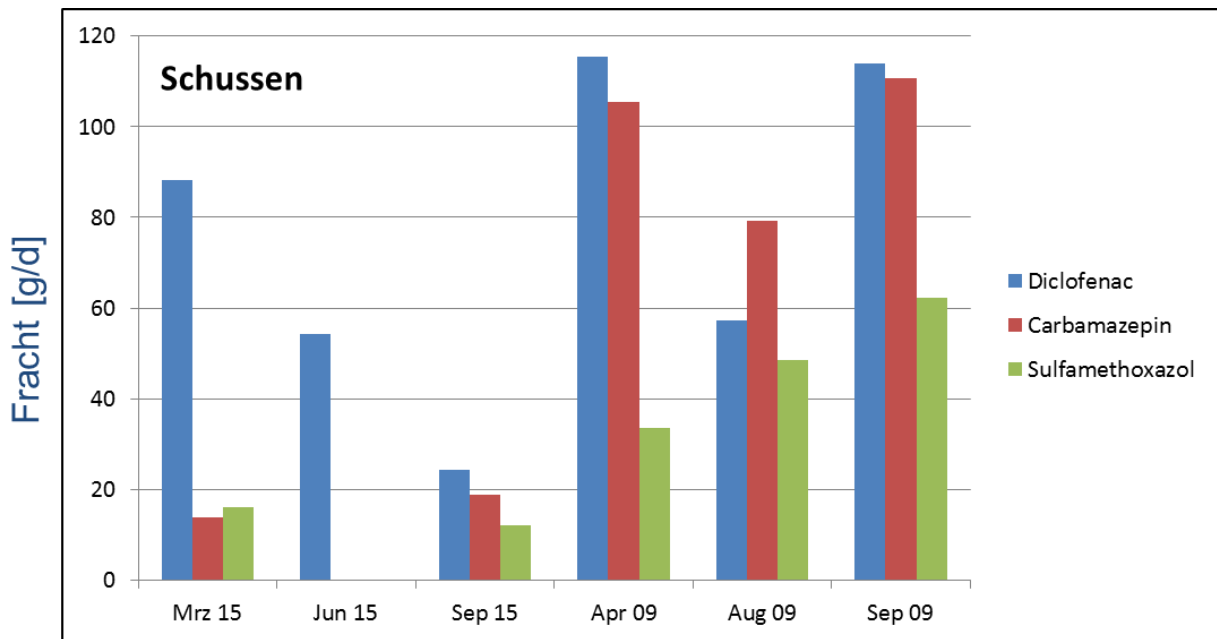


Abbildung 6: Frachten von Arzneimitteln in der Schussen 2009 und 2015

Frachtvergleiche bei Diclofenac, Sulfamethoxazol und Carbamazepin

Für **Diclofenac** wurden 2015 bei den Zuflüssen Argen, Alter Rhein, Rhein und Bregenzerach teilweise deutlich höhere Frachten berechnet als 2009.

Die Frachten von **Sulfamethoxazol** waren in den Zuflüssen Argen, Schussen und Bregenzerach gegenüber 2009 deutlich tiefer (Schussen, Abbildung 6).

Bei **Carbamazepin** wurden 2015 allgemein tiefere Frachten beobachtet als 2009. Zusätzliche Messungen des ISF zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Messungen der vorliegenden Kampagne (Abbildung 7).

In der **Steinach** wurden 2015 alle drei Stoffe in tiefsten Konzentrationen oder gar nicht mehr detektiert. Frachten konnten damit keine gerechnet werden (außer für Diclofenac, allerdings in sehr tiefem Bereich).

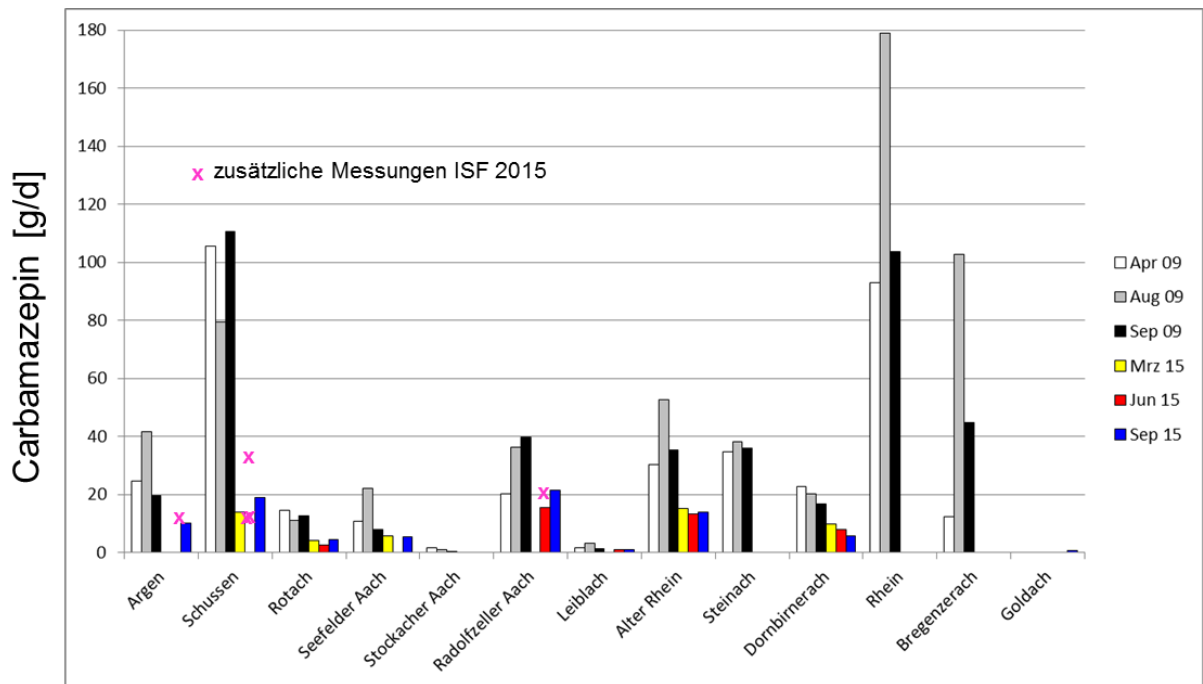


Abbildung 7: Carbamazepin-Frachten in den Zuflüssen 2015, die gegenüber 2009 tieferen Werte wurden mit zusätzlichen Messungen des ISF bestätigt.

Fazit Zuflüsse

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Größenordnung der Konzentrationen und Frachten 2015 vergleichbar mit derjenigen 2009 ist. Es handelt sich um Einzelproben in einem sehr tiefen Konzentrationsbereich. Die Dynamik in einem Fließgewässer ist zudem deutlich höher als in einem See. Die Stoffkonzentrationen und -frachten der nachgewiesenen Spurenstoffe variieren deshalb stark in Abhängigkeit von den jeweiligen Abwasseranteilen.

Bei Stoffen wie Arzneimitteln steht der Eintrag über die Abwasserreinigungsanlagen (ARA) im Vordergrund, bei Regenwetter zusätzlich über die Entlastung von ungereinigtem Abwasser. Auch wenn der Eintrag aus dem Einzugsgebiet über die ARA bei Trockenwetter mehr oder weniger konstant sein dürfte (Ausgleich über die Aufenthaltszeit), sind Frachtberechnungen bei Einzelproben mit großen Unsicherheiten verbunden. Die grobe Abschätzung zeigt immerhin, dass seit 2009 nicht von einer Verschlechterung der Gewässerqualität durch organische Spurenstoffe ausgegangen werden muss.

Literatur:

Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee (2012), Grüner Bericht Nr. 39.