

Anthropogene Spurenstoffe im Bodensee und seinen Zuflüssen

IGKB-Bewertung Stand Mai 2011

Anthropogene Spurenstoffe im Bodensee und seinen Zuflüssen

Spurenstoffe bezeichnen Inhaltsstoffe von Gewässern in geringen Konzentrationen. Über die Art und Wirkung der Stoffe wird mit dieser Bezeichnung keine Aussage gemacht. Heute wird auch der Begriff Mikroverunreinigungen häufig verwendet, der zunächst ebenfalls die geringe Konzentration („Mikro“) in den Vordergrund stellt, aber auch andeutet, dass diese Stoffe im „rein natürlichen“ Wasser nicht vorkommen. Beide Begriffe werden hier synonym verwendet.

Der vorliegende zusammenfassende Bericht hat seinen Fokus auf organischen, anthropogenen Spurenstoffen im Bodensee Freiwasser und seinen Zuflüssen, in geringem Umfang wurden auch anorganische Stoffe mit erfasst. Untersucht wurden nur die in der Wasserphase vorkommenden Mikroverunreinigungen. Die in der festen Phase, z.B. im Sediment, sich anreichernden Stoffe wurde bereits 2003-06 im Rahmen der Bodensee-Untersuchung-Seeboden „BUS“ umfassend analysiert (IGKB BB Nr. 56, 2009).

I. Freiwasser-Untersuchung 2008

Im Jahr 2008 wurde eine Bestandsaufnahme der anthropogenen Spurenstoffe im Freiwasser des Bodensees durchgeführt. Mit ausgewählten Stichproben aus verschiedenen Seeteilen und Seetiefen sollte ein aktueller Überblick gewonnen werden, welche Verunreinigungen im See vorkommen. Die Auswahl der zu analysierenden Stoffe orientierte sich an bisherigen Erfahrungen bei Untersuchungen gewässerrelevanter Substanzen in Deutschland, Österreich und der Schweiz. Insbesondere Mikroverunreinigungen, die im Bodensee und seinen Zuflüssen, im Rhein unterhalb des Bodensees oder in vergleichbar großen Seen bereits gefunden wurden, standen im Mittelpunkt der Untersuchung.

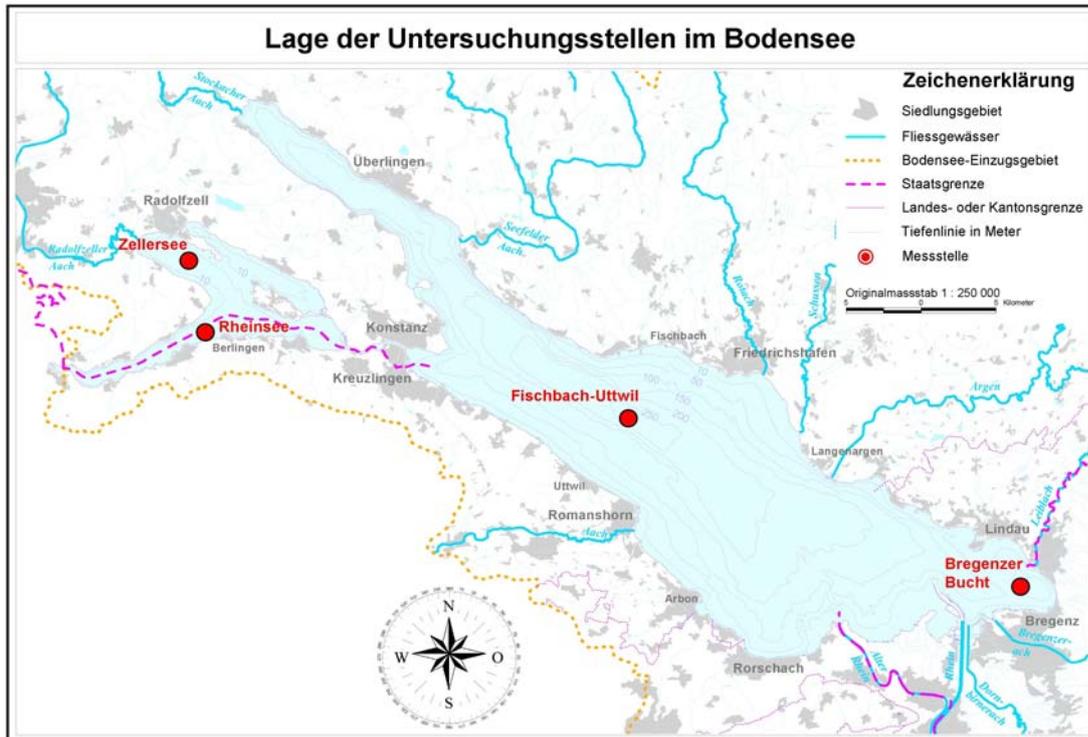


Abb. 1: Lage der Probenahmestellen im Bodensee

Die Probenahme wurde vom Institut für Seenforschung, Langenargen am 14.08.2008 mit dem Forschungsschiff Kormoran vorgenommen. Es wurden in den vier Seebecken Bregenzer Bucht (0,10, 20, 50, 60 m), Seemitte Fischbach-Uttwil (0, 10, 20, 50, 100, 230, 250 m), Zellersee (0, 10, 20 m) und Rheinsee (0, 10, 40 m) insgesamt 18 Proben aus den genannten Tiefen geholt. Zeitgleich wurden durch eine Messsonde am Wasserschöpfer physikalisch-chemische Parameter wie Temperatur, Leitfähigkeit und Sauerstoffgehalt des Wassers aufgezeichnet. Die analytischen Untersuchungen wurden durch das DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe und die EAWAG, das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs in Dübendorf durchgeführt. Vom TZW wurden alle 18 Wasserproben auf insgesamt 371 chemische Parameter untersucht. Neben Summenparametern und Anionen wurden Schwermetalle, Arzneimittel, hormonell wirksame Stoffe, perfluorierte Tenside, synthetische Komplexbildner, organische Phosphonate, Isothiazolinone, Chlorphenole, leichtflüchtige Verbindungen, Halogenorganische Verbindungen, Pflanzenschutzmittel und Metabolite, aliphatische Amine, aromatische Kohlenwasserstoffe, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und sonstige Industriechemikalien analysiert. Dabei kamen 36 verschiedene Analysenverfahren zum Einsatz. Von der EAWAG wurden 9 Wasserproben (Bregenzer Bucht 0, 50 m, Seemitte Fischbach-Uttwil 0, 10, 230 m, Zellersee 0, 20 m und Rheinsee 0, 40 m) auf 251 Verbindungen untersucht, die sich auf folgende Gruppen verteilen: Pestizide (76 Wirkstoffe) und deren Metabolite (54), Arzneimittel (65) und deren Metabolite (22), Biozide und Metabolite (15), sowie einige Industriechemikalien (11) und Körperpflegeprodukte (3).

Von den 371 von **TZW** untersuchten chemischen Parametern wurden 27 in mindestens einer Seewasserprobe in einer Konzentration über der analytischen Bestimmungsgrenze nachgewie-

sen. Neben den Summenparametern TOC¹, SAK 254 nm², AOS³, den Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat und Bromid und den Schwermetallen Uran und Arsen handelt es sich dabei um 18 organischen Mikroverunreinigungen. Verglichen mit der hohen Anzahl an analysierten Parametern ist die Zahl der nachgewiesenen Verbindungen gering.

Aus der Gruppe der Arzneimittelwirkstoffe und deren Metabolite wurden im Bodensee Carbamazepin, Coffein, Sulfamethoxazol, N-Formyl-4-aminoantipyrin und N-Acetyl-4-aminoantipyrin nachgewiesen. Carbamazepin ist das weltweit am häufigsten verordnete Antiepileptikum und verfügt auch über stimmungsaufhellende und antriebssteigernde Wirkungen. Coffein ist ein Genussmittel in Kaffee und Tee, findet aber auch medizinische Anwendung. Sulfamethoxazol ist ein Sulfonamid-Antibiotikum, das sowohl im Human- als auch im Veterinärbereich eingesetzt wird. Bei N-Formyl-4-aminoantipyrin und N-Acetyl-4-aminoantipyrin handelt es sich um Metabolite des schmerzstillenden und fiebersenkenden Wirkstoffs Metamizol. Dabei weisen verschiedene Wirkstoffe bzw. Metabolite unterschiedliche Verteilungsmuster auf. Carbamazepin, Sulfamethoxazol und die beiden Metamizol-Metabolite treten in allen Probenahmestellen in vergleichbaren Konzentrationen auf und zeigen mit zunehmender Wassertiefe eine leichte Zunahme der Konzentration, während Coffein in der Bregenzer Bucht mit deutlich höheren Gehalten als an den anderen Stellen gefunden wird und bezüglich des Tiefenprofils eine Abnahme mit zunehmender Seetiefe zeigt. Aus der Gruppe der iodierten Röntgenkontrastmittel wurden Amidotrizoensäure, Iopamidol, Iohexol, Iomeprol, Iopromid und Ioxaglinsäure nachgewiesen.

Röntgenkontrastmittel sind Stoffe, welche Röntgenstrahlung stärker abschwächen als das körpereigene Gewebe, so dass sie zur Darstellung von Hohlorganen (z.B. inneren Organen) dienen können. Im Bodensee ist insbesondere Iopamidol und in etwas geringerem Maße Iomeprol von Bedeutung. Diese Röntgenkontrastmittel werden in nahezu allen Seewasserproben in Konzentrationen deutlich über der analytischen Bestimmungsgrenze gefunden. Für Iopamidol wird an allen Probenahmestellen eine Konzentrationszunahme mit zunehmender Wassertiefe beobachtet. Für die anderen iodierten Röntgenkontrastmittel finden sich ähnliche Konzentrationsverläufe. Im Vergleich der Probenahmestellen werden im Zellersee und im Rheinsee geringfügig höhere Gehalte an Röntgenkontrastmitteln gemessen als in der Bregenzer Bucht oder in der Seemitte.

¹ TOC= gesamter organischer Kohlenstoff

² SAK = Spektraler Absorptionskoeffizient

³ AOS = adsorbierbare, organische Schwefelverbindungen

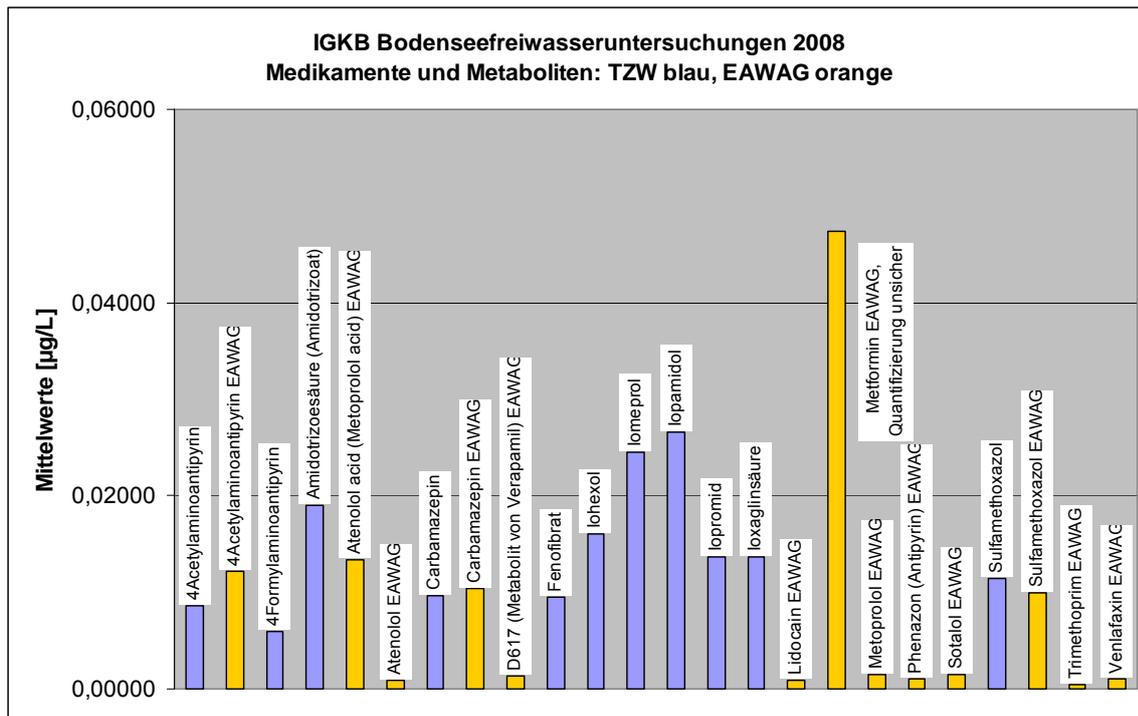


Abb. 2. Medikamente und Metabolite im Bodenseefreiwasser (Untersuchung 2008)

Darüber hinaus wurden Spuren an perfluorierten Verbindungen nachgewiesen. Die detektierten Verbindungen sind Tenside, wobei Perfluorheptanoat und Perfluoroctanoat zu den perfluorierten Alkylcarboxylaten, während Perfluorhexansulfonat und Perfluoroctansulfonat zu den perfluorierten Alkylsulfonaten gehören. Perfluorierte Verbindungen werden in zahlreichen häuslichen und industriellen Anwendungen u.a. als Wasser, Fett und Schmutz abweisende Imprägniermittel eingesetzt. Darüber hinaus ist der Einsatz als Hochleistungstenside z.B. in galvanischen Bädern und Feuerlöschschäumen von großer Bedeutung. Bei den perfluorierten Verbindungen handelt es sich um Substanzen, die ausschließlich synthetisch hergestellt werden. Sie sind häufig persistent, bioakkumulierbar und toxisch, d.h. sie weisen extrem negative Umwelteigenschaften auf. In den letzten Jahren wurden insbesondere in Deutschland eine Reihe von Untersuchungen zum Vorkommen von perfluorierten Tensiden in Abwässern, Oberflächenwässern, Grund- und Trinkwässern durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass kommunale und industrielle Kläranlagen die wesentlichen Einleiter für den Eintrag von PFT in die Gewässer sind. Sofern keine lokalen oder regionalen Belastungsschwerpunkte vorliegen, liegen die Konzentrationen an einzelnen Vertretern der PFT in Fließgewässern allerdings im Bereich von wenigen ng/L. Dies sind auch die Konzentrationsbereiche, in denen perfluorierte Verbindungen im Bodensee auftreten. Die Verbindung, die in den höchsten Konzentrationen im Bodensee auftritt, ist Perfluorocetyl-sulfonat (PFOS), wobei auch die Gehalte an PFOS noch im Spurenbereich liegen.

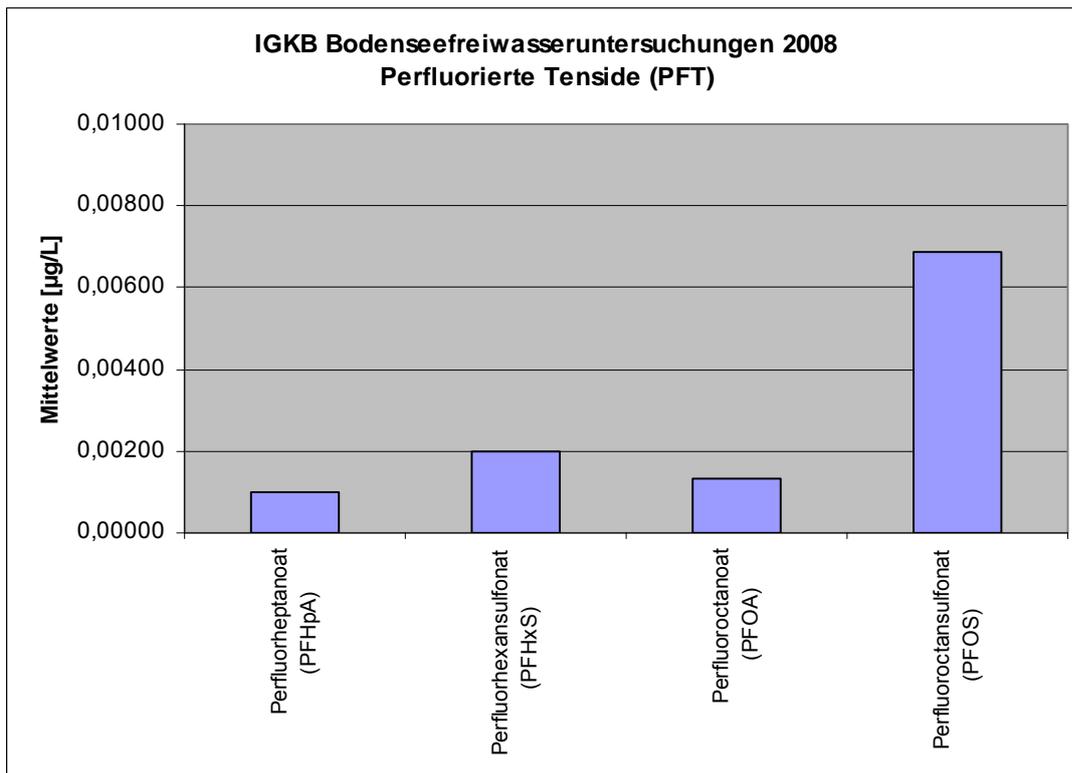


Abb. 3. Perfluorierte Tenside im Bodenseefreiwasser (Untersuchung 2008)

Neben den bereits diskutierten Verbindungen wurden folgende sonstigen organischen Spurenstoffe im Bodensee nachgewiesen: EDTA, Dimethylamin, Diethylamin und DMS. EDTA gehört zu der Gruppe der synthetischen organischen Komplexbildner. Dimethylamin und Diethylamin sind aliphatische Amine, die in großer Zahl industriell hergestellt und eingesetzt werden, aber auch als Stoffwechselprodukte von Tieren und Pflanzen auftreten können. N,N-Dimethylsulfamid (DMS) ist ein Metabolit des Fungizid-Wirkstoffs Tolyfluanid und gleichzeitig Ausgangsstoff für die Bildung des kanzerogenen Nitrosamins NDMA bei der Ozonung. Tolyfluanid wurde in der Vergangenheit zur Kontrolle von Pilzkrankheiten bei Obst, Wein, Hopfen, Gemüsekulturen und Zierpflanzen eingesetzt. In der Schweiz ist es nicht zugelassen, im Februar 2007 hat das Deutsche Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) das Ruhen der Zulassung für Tolyfluanid angeordnet, so dass mittel- bis langfristig mit einem Rückgang der Gehalte an DMS in den Gewässern gerechnet werden kann. Die im Bodensee gemessenen Konzentrationen an EDTA, Dimethylamin, Diethylamin und DMS sind als vergleichsweise gering einzustufen. Dennoch ist für DMS der Zielwert von 0,05 µg/l regelmäßig überschritten (Abb. 5), welcher eine vorsorgende Qualitätsanforderung der Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (AWWR) für Oberflächengewässer zur Trinkwassergewinnung in Deutschland darstellt.

Von den insgesamt untersuchten 252 Mikroverunreinigungen wurden von der **EAWAG** 47 Substanzen, darunter 12 Pestizide, 11 Pestizidmetaboliten, 12 Pharmaka, 3 Pharmakametabolite, 4 Biozide, 2 Korrosionsschutzmittel, sowie je ein Biozidmetabolit, eine Industriechemikalie und ein Lebensmittelzusatzstoff über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Keine der detektierten Substanzkonzentrationen überschreitet die in der EU geltenden EQS-Werte (environmental quality

standards) für „priority substances“ in Binnengewässern. Einzig das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol wurde in allen Seeproben mit erhöhten Konzentrationen zwischen 0,078 und 0,14 µg/L nachgewiesen. Die Konzentrationen liegen damit im Bereich des vom Umweltbundesamt (D) vorgeschlagenen gesundheitlichen Orientierungswertes für Trinkwasser (GOW) von 0,1 µg/l. Benzotriazol wird vor allem in Geschirrspülmaschinen als Korrosionsschutz zugesetzt und kommt außerdem als Enteisungsmittel bei Flugzeugen und als Frostschutz- und Kühlflüssigkeit zum Einsatz. Von den 47 Einzelsubstanzen wurden 30 in jeder der 9 gemessenen Proben und somit in jedem Seebecken nachgewiesen. Abgesehen von der Hypolimnion-Probe (230m) aus der Seemitte weisen alle Proben aus den 4 untersuchten Bodenseebecken eine ähnliche Anzahl an Substanzbefunden auf. Die Konzentrationsunterschiede zwischen Epi- und Hypolimnion sind bei einigen der nachgewiesenen Substanzen größer als die Variation der Konzentrationen zwischen den einzelnen Seebecken. Während Benzotriazol, 4-Acetamidoantipyrin, Carbamazepin, Carbendazim und Isoproturon im Epilimnion eine niedrigere Konzentration als im Hypolimnion zeigen, liegen die gemessenen Konzentrationen für 2-Naphtalinsulfonsäure, Mecoprop und Sucralose im Epilimnion meist höher als im Hypolimnion. Bei Sucralose handelt es sich um einen kalorienfreien Süßstoff, der 600mal stärker als Zucker süßt. Sucralose wird als chlorierte Verbindung im Körper nicht metabolisiert und auch in Kläranlagen und Gewässern nicht abgebaut. Die beobachteten Konzentrationsunterschiede in den Seebecken bei unterschiedlichen Seetiefen resultiert aus dem Zusammenwirken von substanzspezifischen Transformationsprozessen (Photolyse, Sorption, Bioabbau, etc.) und variierenden Eintrags-, Transport- und Mischungsprozessen im Epi- und Hypolimnion des Bodensees. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass im Mündungsbereich von Zuflüssen in der Vergangenheit lokal durchaus höhere Konzentrationen als im Freiwasser gefunden wurden.

Insgesamt wurden 18 Wasserproben aus vier Seeteilen des Bodensees und verschiedenen Tiefen auf ca. 600 Einzelstoffe untersucht. Davon wurden 62 organische Mikroverunreinigungen in mindestens einer Probe über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Bei den anthropogenen Spurenstoffen waren insbesondere die Befunde an Arzneimittelrückständen (Carbamazepin), iodierten Röntgenkontrastmitteln, perfluorierten Verbindungen sowie an den Einzelstoffen EDTA, Dimethylamin und Diethylamin, N,N-Dimethylsulfamid, Sucralose sowie Benzotriazol zu verzeichnen.

Die durchweg niedrigen gemessenen Konzentrationen im Freiwasser des Bodensees sprechen für eine einwandfreie chemische Wasserqualität. Bei keiner der gemessenen Substanzen wurden geltende internationale oder nationale Grenzwerte überschritten.

Dem Bodensee kommt auch als Quelle für die Trinkwassergewinnung im Sinne des Vorsorgeprinzips der IGKB eine besondere Rolle zu. Vorsorglich geltende regionale bzw. nationale Qualitätsanforderungen für Oberflächengewässer zur Trinkwassergewinnung wurden teilweise für Benzotriazol und DMS im Freiwasser überschritten.

II. Zuflussuntersuchungen 2009

In den **Zuflüssen des Bodensees** wurden von den Anrainern in den vergangenen Jahren bereits zahlreiche Untersuchungen zu anthropogenen Spurenstoffen durchgeführt. Bei diesen nationalen Zuflussuntersuchungen im Einzugsgebiet des Bodensees zwischen 2000 bis 2008 wurde das Hauptaugenmerk auf Pflanzenschutzmittel und Arzneimittel gelegt (vgl. Abb.4).

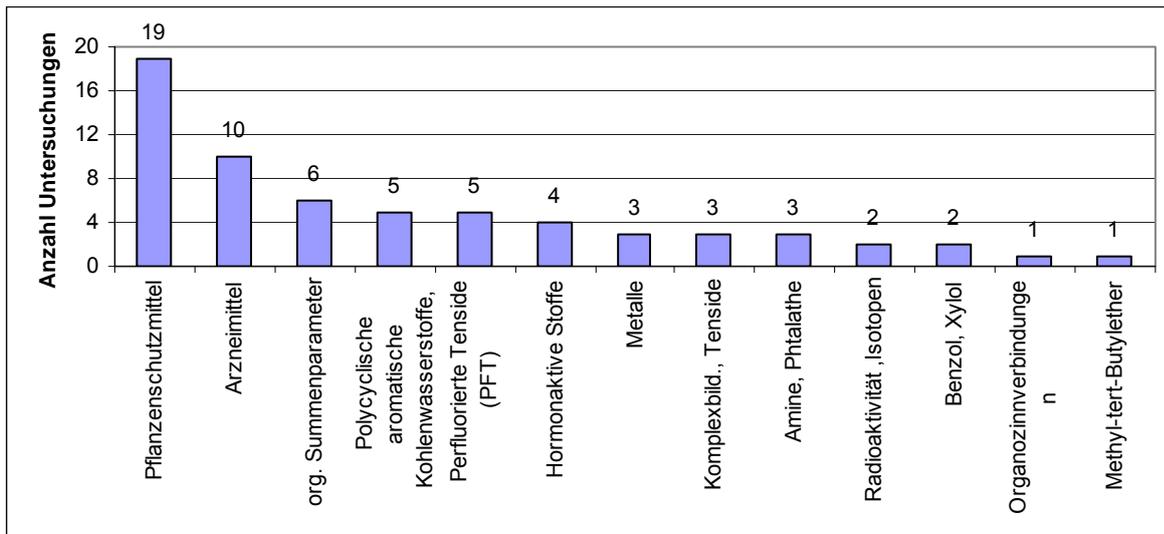


Abb. 4: Gemeldete Untersuchungen der Länder und Kanone der IGKB) auf anthropogene Spurenstoffe (zusammengefasst nach Stoffgruppen), Periode 2000–2008

Im Anschluss an die Freiwasseruntersuchung wurden von der IGKB im Jahr 2009 die 12 Bodenseezuflüsse Alter Rhein, Argen, Bregenzerach, Dornbirnerach, Leiblach, Radolfzeller Aach, Rhein, Rotach, Schussen, Seefelder Aach, Steinach und Stockacher Aach auf organische Mikroverunreinigungen untersucht (s. Abb. 5). Die Aufträge wurden wie bei den Freiwasseruntersuchungen an die EAWAG, Dübendorf und das TZW Karlsruhe vergeben.

Die für die Untersuchungen ausgewählten Stoffe beschränkten sich auf 70 Substanzen und orientierten sich an den Befunden der im Jahr 2008 durchgeführten Freiwasseruntersuchungen. Es wurden folgende Stoffgruppe untersucht: Arzneimittel, Perfluorierte Tenside (PFT), Synthetische Komplexbildner, Pflanzenschutzmittel und Metabolite (nur in den Proben vom 24.04.09) und Benzotriazole. Die Probenahmen erfolgten am 24.04., 26.08., 15.09. und 24.09.2009. Die gefundenen Höchstwerte der einzelnen Stoffklassen sind in Abb. 6 bis 9 dargestellt.

Im Einzelnen umfasste das Untersuchungsprogramm des **TZW** die folgenden Parametergruppen: Arzneimittelrückstände (iodierte Röntgenkontrastmittel), perfluorierte Verbindungen (PFC), synthetische Komplexbildner, Benzotriazole, PSM-Wirkstoffe und Metaboliten (für die Proben vom 28.04.2009) und aliphatische Amine (für die Proben vom 26.08.2009 und 24.09.2009). Von den 51 (für die Proben vom 28.04.2009) bzw. 50 (für die Proben vom 26.08.2009 und 24.09.2009)

untersuchten chemischen Parameter wurden im April 25 Parameter in mindestens einem Bodenseezufluss nachgewiesen, im August 32 und im September 31. Der Unterschied zwischen der Zahl an positiven Befunden im April im Vergleich zum August und September erklärt sich teilweise durch die Tatsache, dass im April Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln analysiert wurden, während bei den folgenden Probenahmen anstelle dieser Parametergruppe aliphatische Amine bestimmt wurden. Da mehr aliphatische Amine als PSM-Metaboliten in den Bodenseezuflüssen nachzuweisen waren, führt diese Änderung im Analysenumfang auch zu einer Veränderung bei der Anzahl an positiven Befunden, ohne dass auf eine veränderte Gewässerbelastung geschlossen werden könnte. Insgesamt wurden 41 verschiedene organische Spurenstoffe in mindestens einer Probe in einer Konzentration über der analytischen Bestimmungsgrenze gefunden.

Am häufigsten wurden in den untersuchten Bodenseezuflüssen die iodierten Röntgenkontrastmittel Iopamidol, Amidotrizoesäure und Iomeprol, die perfluorierte Verbindungen Perfluorooctanoat (PFOA) und Perfluorooctansulfonat (PFOS), der synthetische Komplexbildner EDTA sowie die beiden Benzotriazole 1H-Benzotriazol und 5-Methylbenzotriazol gefunden. Die höchsten Einzelstoffkonzentrationen wiesen die iodierten Röntgenkontrastmittel mit maximalen Gehalten von über 10 µg/l, die synthetischen Komplexbildner mit Konzentrationen zwischen 1 und 30 µg/l sowie die Benzotriazole mit Gehalten bis zu mehreren µg/l auf. Betrachtet man die Belastungssituation der verschiedenen Bodenseezuflüsse, so fallen vor allem die hohen Konzentrationen, die für viele Spurenstoffe in der Steinach gemessen wurden, auf. Diese erklären sich durch den sehr hohen Abwasseranteil in der Steinach von bis zu 80 % bei Niedrigwasser. Abhängig vom Einzelstoff sind aber auch Belastungsschwerpunkte in anderen Zuflüssen erkennbar.

Die Untersuchungen der perfluorierten Verbindungen zeigen, dass die Bodenseezuflüsse nur in geringem Maße mit perfluorierten Verbindungen belastet sind. Die höchsten Konzentrationen von bis zu 0,4 µg/L wurden für PFOS gemessen. Diese Verbindung, die auch im Bodensee mit bis zu 0,04 µg/L in den höchsten Konzentrationen auftrat, wurde vor allem in der Steinach (bis zu 0,4 µg/L), in der Rotach (bis zu 0,15 µg/L) und in der Dornbirnerach (bis zu 0,14 µg/L) gefunden. Weitere perfluorierte Verbindungen, die in den Zuflüssen nachgewiesen wurden, sind Perfluorbutanoat (vor allem in der Schussen, in der Stockacher Aach und im Alten Rhein), Perfluorhexansulfonat (vor allem in der Rotach und der Steinach) und die teilfluorierte Verbindung H4-PFOS (vor allem in der Dornbirnerach). Eine graphische Darstellung der Maximalkonzentrationen findet sich in Abb. 7.

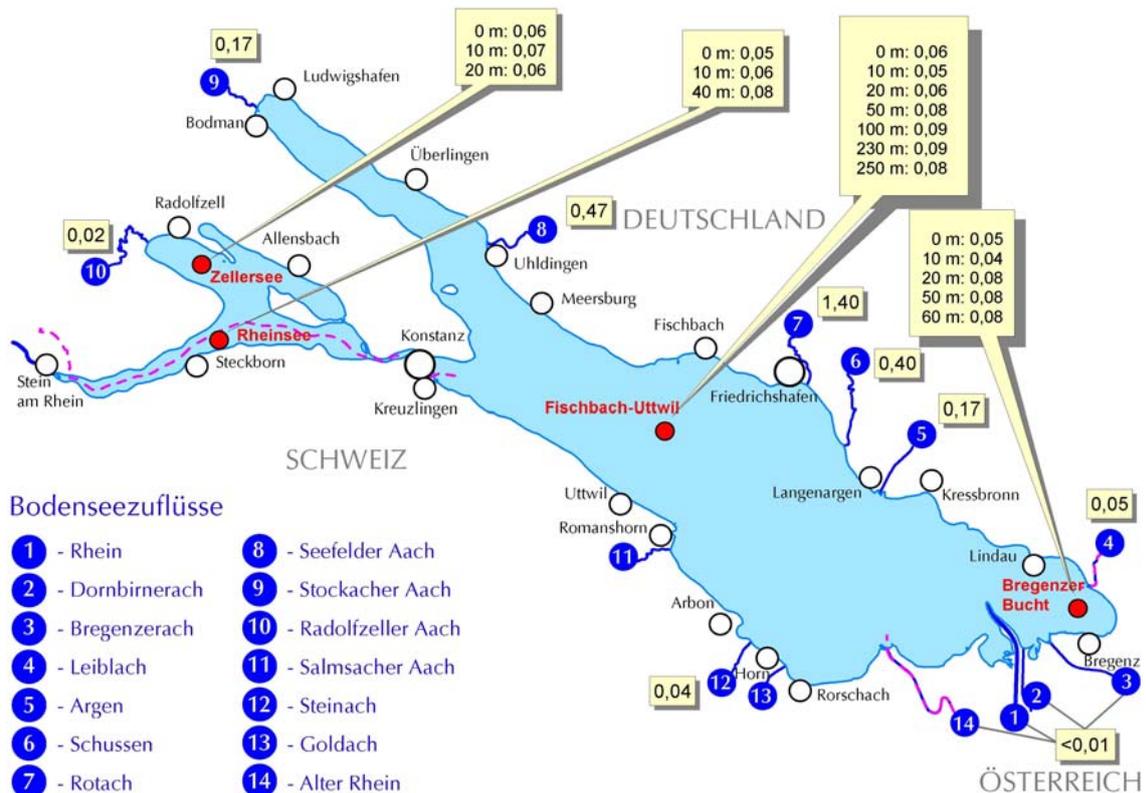


Abb. 5: N,N-Dimethylsulfamid (DMS) in den Bodenseezuflüssen (28.04.2009) und im Bodensee (14.08.2008); Konzentrationen in µg/l

Bei den untersuchten Pflanzenschutzmitteln war vor allem das Vorkommen von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) von Interesse, ein Metabolit des Fungizid-Wirkstoffs Tolyfluanid. Die Ergebnisse der Zuflussuntersuchungen, die nur bei der Probenahme am 28.04.2009 durchgeführt wurden, sind in Abb. 5 graphisch dargestellt. Man erkennt, dass die Zuflüsse auf österreichischer Seite praktisch frei von DMS sind. In der Leiblach, in der Radolfzeller Aach, in der Steinach und im Alten Rhein lagen die DMS-Gehalte ebenfalls deutlich unter 0,1 µg/l. Erhöhte Konzentrationen an DMS wurden dagegen in der Argen (0,17 µg/l), in der Schussen (0,40 µg/l), in der Rotach (1,4 µg/l), in der Seefelder Aach (0,47 µg/l) und in der Stockacher Aach (0,17 µg/l) gefunden. Neben DMS wurden bei den Untersuchungen der Bodenseezuflüsse noch Desphenylchloridazon, der Metabolit von Chloridazon (in der Seefelder Aach und in der Stockacher Aach in einer maximalen Konzentration von 0,09 µg/l), Chlorthalonil-S, der Metabolit von Chlorthalonil (in der Schussen, in der Rotach und in der Leiblach in einer maximalen Konzentration von 0,02 µg/l), Dimethachlor-S, der Metabolit von Dimethachlor (in der Schussen und in der Seefelder Aach mit einer maximalen Konzentration von 0,02 µg/l), sowie Metazachlor-C und Metazachlor-S, zwei Metaboliten von Metazachlor (in der Seefelder Aach, in der Schussen, in der Stockacher Aach und in der Radolfzeller Aach mit einer maximalen Konzentration von 0,04 µg/l) gefunden.

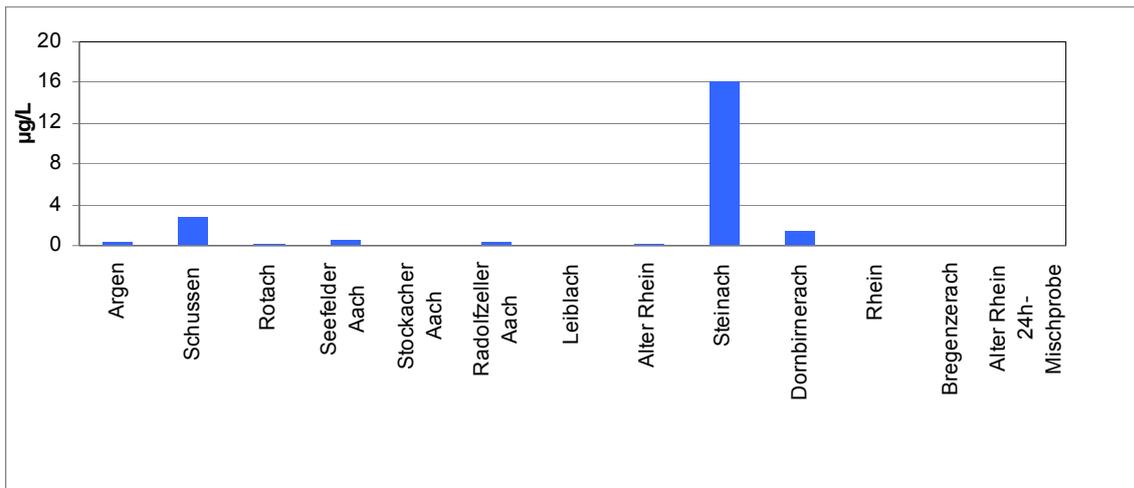


Abb. 6: Höchste gefundene Röntgenkontrastmittelkonzentrationen bei den im April, August und Sept. 2009 durchgeführten Zuflussuntersuchungen.

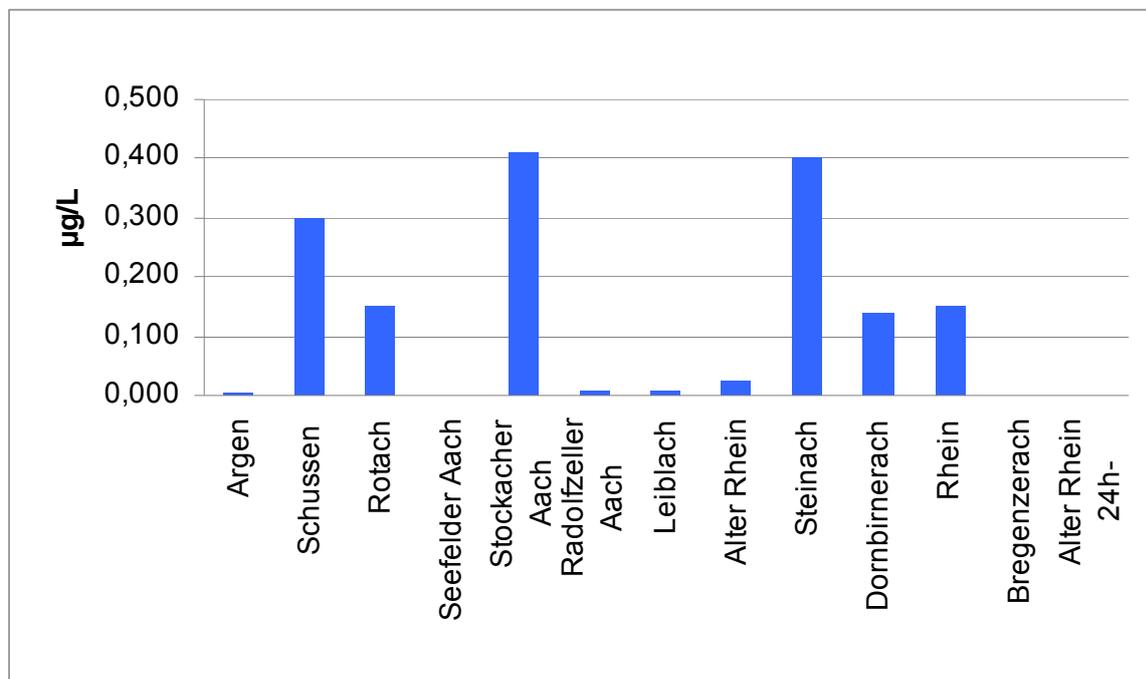


Abb. 7: Höchste gefundene Konzentrationen an Perfluorierten Tensiden bei den im April, August und Sept. 2009 durchgeführten Zuflussuntersuchungen (Radolfzeller Aach, Rhein und Seefelder Aach je nur ein Nachweis pro 35 Messwerte)

Von der **EAWAG** wurden die Mikroverunreinigungen Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Benzotriazol, Methylbenzotriazol, Sucralose und Acesulfam in den 12 Zuflüssen untersucht. Die mittleren Konzentrationen sind in Tab.1 angegeben, während die Maximalkonzentrationen (außer für die Süßstoffe) in Abb. 8 und 9 dargestellt sind. Die Konzentrationen der drei Arzneimittel Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol variierten zwischen 0,003 und 0,7 µg/L. Die Korrosionsschutzmittel Methylbenzotriazol und Benzotriazol wurden in hohen Konzentrationen

von 0,04 bis 5 µg/L nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen von 0,2 µg/L bis 30 µg/L wurden für den künstlichen Süßstoff Acesulfam beobachtet. Die Sucralose-Konzentrationen variierten von 0,02 bis 3,4 µg/L und erreichten im Mittel etwa 7% der Acesulfam Konzentrationen. Für alle untersuchten Flüsse war dieses Verhältnis der beiden Süßstoffe nahezu konstant. Besonders in den Flüssen Steinach, Schussen, Dornbirnerach und zum Teil auch im Alten Rhein konnten erhöhte Konzentrationen für alle ausgewählten Substanzen nachgewiesen werden.

Tab. 1: Gemessene Durchschnittskonzentrationen (µg/L) mit Standardabweichung der EA-WAG-Messkampagne 2009 für die untersuchten Substanzen in zwölf Bodenseezuflüssen.

	Carbamazepin ¹	Diclofenac ¹	Sulfamethoxazol ¹	Methylbenzotriazol ¹	Benzotriazol ¹	Sucralose ²	Acesulfam ²
	Konzentrationen in µg/L						
Argen	0.054 (±0.019)	0.022 (±0.006)	0.030 (±0.008)	0.200 (±0.066)	0.170 (±0.047)	0.053 (±0.017)	0.970 (±0.440)
Schussen	0.270 (±0.086)	0.250 (±0.088)	0.120 (±0.048)	0.850 (±0.290)	0.670 (±0.160)	0.190 (±0.099)	4.000 (±1.400)
Rotach	0.180 (±0.028)	0.066 (±0.021)	0.057 (±0.047)	0.400 (±0.110)	0.290 (±0.059)	0.099 (±0.011)	2.100 (±0.160)
Seefeldler Aach	0.093 (±0.046)	0.091 (±0.054)	0.031 (±0.023)	0.370 (±0.180)	0.200 (±0.084)	0.067 (±0.050)	2.200 (±1.700)
Stockacher Aach	0.017 (±0.005)	0.010 (±0.004)	0.008 (±0.004)	0.056 (±0.020)	0.140 (±0.110)	0.008 (±0.005)	0.320 (±0.110)
Radolfzeller Aach	0.059 (±0.025)	0.008 (±0.006)*	0.054 (±0.027)	0.260 (±0.160)	0.240 (±0.054)	0.130 (±0.027)	2.400 (±0.910)
Leiblach	0.031 (±0.010)	0.013 (±0.004)	0.009 (±0.004)	0.160 (±0.068)	0.057 (±0.013)	0.021 (±0.015)	0.560 (±0.220)
Alter Rhein	0.049 (±0.018)	0.056 (±0.008)	0.025 (±0.011)	0.270 (±0.120)	0.660 (±0.340)	0.340 (±0.002)	4.900 (±1.800)
Steinach	0.660 (±0.170)	0.710 (±0.170)	0.260 (±0.100)	3.900 (±1.600)	5.000 (±1.600)	3.400 (±0.330)	25.000 (±8.000)
Dornbirnerach	0.096 (±0.060)	0.150 (±0.100)	0.018 (±0.017)	0.640 (±0.430)	0.680 (±0.460)	0.280 (±0.160)	4.400 (±2.600)
Rhein	0.008 (±0.003)	0.004 (±0.0003)*	0.003 (±0.0003)*	0.056 (±0.032)	0.057 (±0.019)	0.083 (±0.053)	0.400 (±0.039)
Bregenzerach	0.013 (±0.009)	0.009 (±0.003)*	0.007 (±0.003)*	0.041 (±0.026)	0.053 (±0.018)	0.018 (±0.003)	0.290 (±0.025)

¹ n=4; ² n=2; fett = <CQK; * = Konzentration >LOD<LOQ;

Konzentrationen >1µg/L lagen über der Kalibration

Insgesamt wurden bei den Analysen von 12 Bodenseezuflüssen 46 verschiedene organische Spurenstoffe in mindestens einer Probe in einer Konzentration über der analytischen Bestimmungsgrenze gefunden. Am häufigsten wurden die Arzneimittel Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol, die iodierten Röntgenkontrastmittel Iopamidol, Amidotrizoesäure und Iomeprol, die perfluorierte Verbindungen PFOA und PFOS, der synthetische Komplexbildner EDTA, die Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und Methylbenzotriazol und die Süßstoffe Sucralose und Acesulfam gefunden. Betrachtet man die Belastungssituation der verschiedenen Bodenseezuflüsse, so fallen vor allem die hohen Konzentrationen, die für viele Spurenstoffe in der Steinach

und der Schussen gemessen wurden, auf. Die Steinach hat bis zu 80 % Abwasseranteil. Abhängig vom Einzelstoff sind aber auch Belastungsschwerpunkte in anderen Zuflüssen erkennbar. So wurde Amidotrizoesäure in den höchsten Konzentrationen in der Schussen und EDTA auch in der Leiblach gefunden und die höchsten Konzentrationen an N,N-Dimethylsulfamid traten in der Rotach auf.

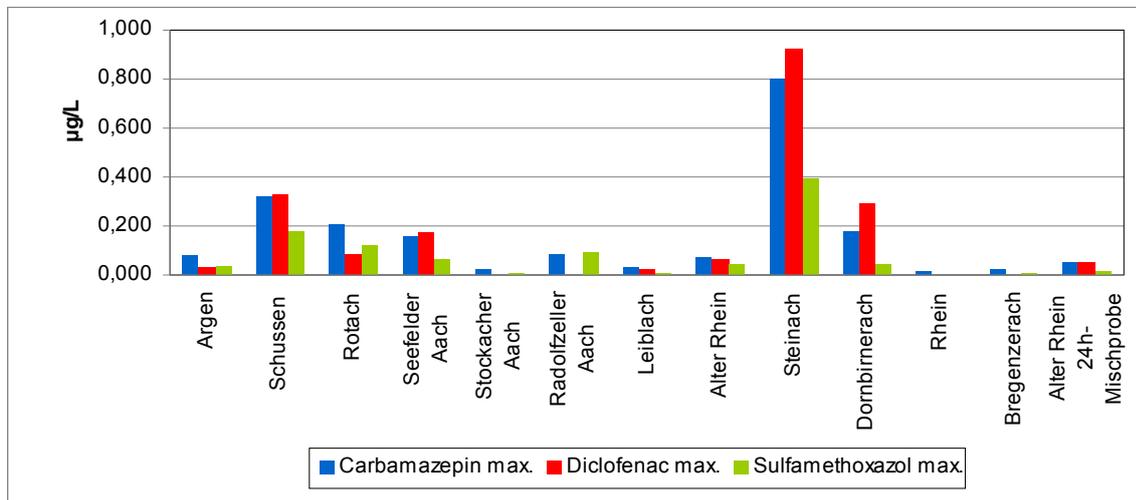


Abb.8: Höchste gefundene Konzentrationen von Carbamazepin, Diclofenac bzw. Sulfamethoxazol bei den im April, August und Sept. 2009 durchgeführten Zuflussuntersuchungen

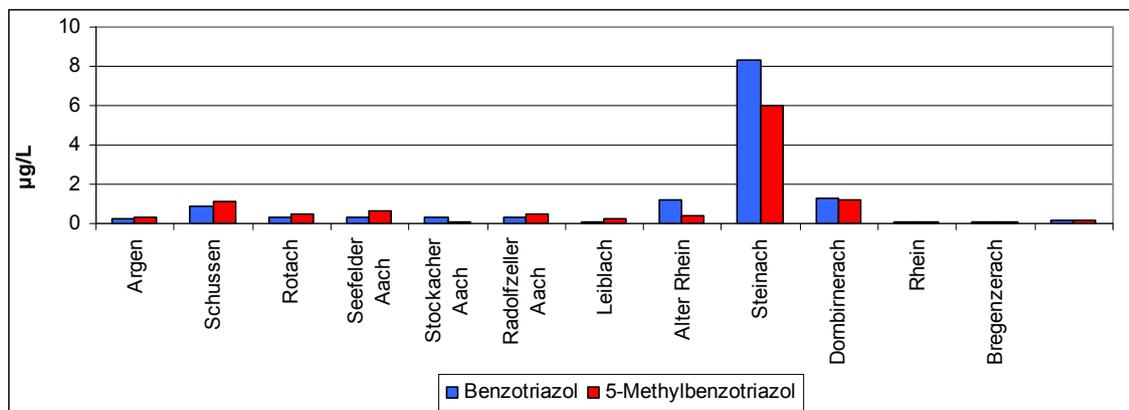


Abb.9: Höchste gefundene Benzotriazol- und 5-Methylbenzotriazolkonzentrationen bei den im April, August und Sept. 2009 durchgeführten Zuflussuntersuchungen

III. Stoffflussmodell für das Bodensee Einzugsgebiet

III.1 Einleitung

Aufgrund der Resultate der Zuflussuntersuchungen wurde der EAWAG von der IGKB ein Leistungsauftrag für die "Stoffflussmodellierung von ausgewählten organischen Mikroverunreinigungen in den Zuflüssen des Bodensees" erteilt. Neben den 12 Zuflüssen wurden zusätzlich 24-h durchflussproportionale Proben von 18 ARAs verteilt im Gebiet des Bodensees untersucht (s. Abb. 10).

Für das Stoffflussmodell wurden aufgrund des Nachweises im See oder der ökotoxikologischen Bedeutung Leitsubstanzen ausgewählt (Tabelle 1): Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Benzotriazol, Methylbenzotriazol, Sucralose und Acesulfam. Diese Substanzen werden durch gereinigtes kommunales Abwasser kontinuierlich ins Gewässer eingetragen. Die Messung der Gewässerbelastung nach jeder Kläranlageneinleitung ist bei insgesamt 143 Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von mehr als 500 Einwohnergleichwerten im Bodenseeeinzugsgebiet finanziell und logistisch kaum machbar. Um trotzdem einen Überblick über die Konzentrationsbelastung unterhalb jeder Kläranlageneinleitung in den Zuflüssen zu erhalten, wurde ein einfaches georeferenziertes Stoffflussmodell verwendet. Anhand von Eintragungsmengen in die Kläranlage, der stoffspezifischen Eliminationsleistung und der Einleitstelle ins Gewässer wurde die Stofffracht im Fließgewässer unterhalb jeder Kläranlage im Einzugsgebiet vorhergesagt. Aufgrund der geringen Verdünnung des Abwassers im Vorfluter ist bei Niedrigwasser mit den höchsten Stoffkonzentrationen zu rechnen. Deshalb wurden zur Berechnung der entsprechenden Fließgewässerkonzentrationen bei Niedrigwasser (Q_{347} – Abfluss, der an 347 Tagen im Jahr erreicht oder überschritten wird) abgeschätzte oder gemessene Abflusswerte für den jeweiligen Flussabschnitt herangezogen.

III.2 Substanzspezifische Inputparameter für das Stoffflussmodell

Um möglichst exakte, länderspezifische Daten zum Eintrag und zur Elimination der Substanzen in den Kläranlagen zu erhalten, wurden das zu- und abfließende Abwasser von insgesamt 19 Kläranlagen in Deutschland (10), in Österreich (5) und in der Schweiz (4) analysiert (Abb. 10). Es wurden hierfür 24-Stunden Mischproben von den Kläranlagen-Zuläufen und –Abläufen bei Trockenwetterbedingungen entnommen. Die drei ausgewählten Arzneimittel Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Diclofenac gehören in Deutschland und in der Schweiz zu den am häufigsten angewendeten Pharmazeutika und werden zu 85% im häuslichen Umfeld eingenommen. Eintragspfade in die Umwelt zusätzlich zur Kläranlage können vernachlässigt werden. Die Messungen aus den Kläranlagenzuflüssen zeigten, dass der Konsum von Carbamazepin nicht signifikant länderspezifisch unterschiedlich ist und im Schnitt 890 mg pro Einwohner und Jahr beträgt. Die in dieser Studie ermittelte durchschnittliche Elimination in konventionell arbeitenden Kläranlagen betrug nur 5% und belegt die hohe Persistenz dieser Substanz bei der biologischen Abwasserreinigung.

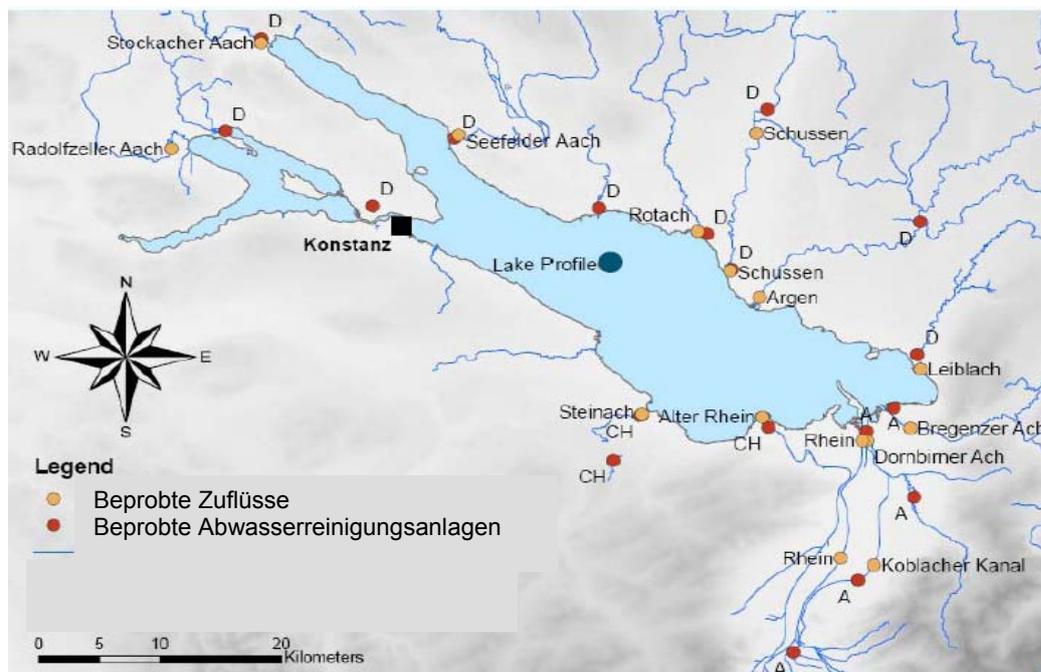


Abb. 10: Im Rahmen der Stoffflussmodellierung von ausgewählten anthropogenen Spurenstoffen im Einzugsgebiet des Bodensees von der EAWAG durchgeführte Beprobungen (April bis November 2009)

Auch beim pro-Kopf-Verbrauch des Schmerzmittels Diclofenac waren keine länderspezifischen Unterschiede im Untersuchungsgebiet zu erkennen. Der Konsum lag bei 1100 mg pro Jahr. In der Kläranlage wird die Substanz zu 25% eliminiert. Für das Antibiotikum Sulfamethoxazol wurde in Übereinstimmung mit den Verkaufszahlen für Österreich ein sechsmal geringerer pro-Kopf-Verbrauch (70 mg/Einwohner/Jahr) als für die Schweiz und Deutschland (440 mg/Einwohner/Jahr) ermittelt. Der Einsatz alternativer Produkte mit anderen Antibiotika-

Wirkstoffen könnte der Grund für diesen signifikanten Unterschied sein. Sulfamethoxazol wird im menschlichen Körper zu 55% in den Hauptmetaboliten N4-Acetylsulfamethoxazol umgewandelt. Der vom Menschen ausgeschiedene Hauptmetabolit wird in der Kläranlage allerdings zu Sulfamethoxazol zurückgespalten. Für die Berechnungen und Analysen wurde daher immer die Summe aus Sulfamethoxazol und N4-Acetylsulfamethoxazol bestimmt. Aus den Kläranlagenmessdaten wurde eine Elimination von Sulfamethoxazol/N4-Acetylsulfamethoxazol von 69% ermittelt. Die Korrosionsschutzmittel Methylbenzotriazol und Benzotriazol werden neben dem Einsatz in Haushalts-Geschirrspülreinigern für industrielle Anwendungen wie der Flugzeugenteisung genutzt. Dieser auf Frostperioden beschränkte Einsatz hat allerdings selbst bei großen Flughäfen im Einzugsgebiet nur einen geringen Einfluss auf die jährliche Gesamtfracht. Die Messergebnisse für Benzotriazol zeigten, dass der pro-Kopf-Verbrauch in der Schweiz mit 3000 mg/Einwohner/Jahr fast viermal höher war als in Deutschland und Österreich (790 mg/Einwohner/Jahr). Im Gegensatz dazu lag der Verbrauch von Methylbenzotriazol mit 600 mg/Einwohner/Jahr nur halb so hoch wie in Deutschland und Österreich (1000 mg/Einwohner/Jahr). Die in dieser Studie ermittelte Kläranlagen-Elimination von Benzotriazol beträgt im Mittel 44%. Methylbenzotriazol ist ein Gemisch aus den Isomeren 4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol, die in der Kläranlage unterschiedlich gut eliminiert werden. Daher hängt die Eliminationsleistung von Methylbenzotriazol (Summe von 4- und 5-Isomer) in einer Kläranlage nicht nur von deren Reinigungstechnik, sondern auch vom Verhältnis der beiden Isomere im Abwasser ab. Die künstlichen Süßstoffe Sucralose und Acesulfam wurden als persistente anthropogene Tracer ausgewählt. Während Acesulfam schon seit 30 Jahren in der EU eingesetzt wird, ist Sucralose dort erst seit 2004 zugelassen. Sucralose und Acesulfam sind polare, mobile Verbindungen und werden weder in der biologischen Abwasserreinigung noch im Gewässer abgebaut.

III.3. Modellberechnungen und Messungen im Einzugsgebiet

Die Durchschnittskonzentrationen der ausgewählten Substanzen in den 12 Zuflüssen sind in Tab. 1 dargestellt und in Kap. II. diskutiert. Die Messungen beschreiben die Situation der Zuflüsse kurz vor der Einmündung in den Bodensee zu vier Zeitpunkten. Die Situation im Einzugsgebiet wurde mit dem georeferenzierten Stoffflussmodell detaillierter untersucht. Ein Vergleich der gemessenen mit den berechneten Substanzfrachten in den 12 Zuflüssen zeigte eine sehr gute Übereinstimmung für nahezu alle Substanzen. Lediglich die Frachten für Sucralose und Acesulfam wurden mit dem Modell geringfügig unterschätzt. Da im Modell die pro-Kopf-Emissionen zur Frachtberechnung herangezogen wurden, können somit bedeutende punktuelle Stoffemissionen aus Industrie und Gewerbe-Betriebe im Einzugsgebiet ausgeschlossen werden.

III.4 Modellierung der regionalen Verteilung der anthropogenen Spurenstoffe

Um die Substanzkonzentrationen mit höherer regionaler Auflösung im Einzugsgebiet erfassen zu können, wurde mit dem Modell für jeden Flussabschnitt unterhalb einer Kläranlageneinleitung die Substanzfracht und -konzentration berechnet. In der Abbildung 11 wird am Beispiel Diclofenac die Konzentrationsverteilung in den Flussabschnitten illustriert. Die Steinach zeigt für alle Leit-substanzen die höchsten Konzentrationen. Im Einzugsgebiet der Flüsse Dornbirnerach und Schussen wurden für die meisten Substanzen erhöhte Konzentrationen gefunden. Dafür verantwortlich ist der relativ hohe Abwasseranteil, welcher bei Niedrigwasser, z.B. für die Schussen ca. 30% und für die Steinach sogar bis zu 80% beträgt. Für die zwei größten Flüsse, Rhein und Bregenzerach, wurden die niedrigsten Konzentrationen für alle Substanzen vorhergesagt. Der Abwasseranteil liegt bei beiden Flüssen unter 1%. Die restlichen sieben untersuchten Zuflüsse weisen einen Abwasseranteil von 1.6% bis 8.3 % auf.

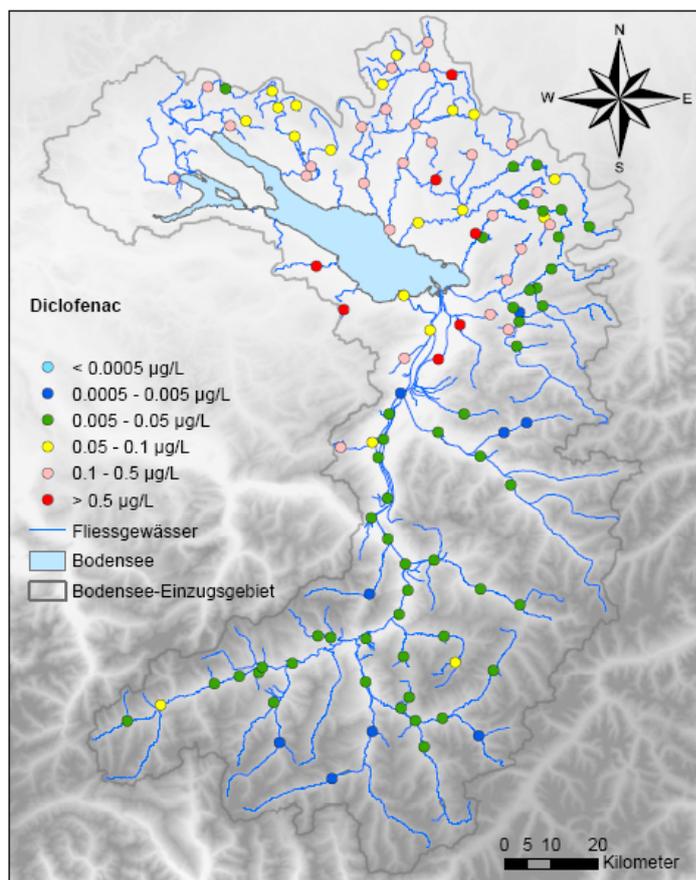


Abb. 11: Modellierte Diclofenac-Konzentrationen für die Flussabschnitte im Einzugsgebiet des Bodensees bei Niedrigwasserabfluss

Bei der räumlichen Konzentrationsverteilung zeigt sich ein klarer Unterschied zwischen den alpinen/ländlichen Gebieten im Süden des Einzugsgebietes und den siedlungsgeprägten Gebieten im Nordosten und nahe beim Bodensee. Besonders deutlich ist dieser Unterschied bei Diclofenac, Methylbenzotriazol und Carbamazepin. Für Sucralose, Benzotriazol und Acesulfam ist die-

ser Siedlungseinfluss weniger deutlich erkennbar, da hier der höhere Konsum dieser Substanzen in der Schweiz die regionalen Landnutzungstendenzen überlagert.

Entsprechend den Modellberechnungen erfüllen bei Niedrigwasser einige Flussabschnitte der Schussen, der Rotach, der Seefelder Aach, der Dornbirnerach, das Alten Rhein und der Steinach die für die Schweiz vorgeschlagenen Werte des chronisches Qualitätskriteriums (CQK), welche nach der aktuellen technischen Richtlinie der Wasserrahmenrichtlinie erarbeitet wurden (vgl. Kap. 4.4), nicht (Abb. 11). Für die Substanz Diclofenac liegt der CQK-Wert bei 0,05 µg/l und wurde in den meisten Flüssen zum Teil deutlich überschritten (Abb. 11).

Etwa 46% aller bewerteter Flussabschnitte sind bei Niedrigwasser von einer Überschreitung eines chronischen Qualitätskriteriums betroffen. Durch den Vergleich des CQK-Wertes für Diclofenac mit modellierten Konzentrationen im Fluss auf Tagesbasis wird deutlich, dass es in einigen Flüssen auch bei Mittelwasser zu Überschreitungen des CQK-Wertes kommt. Der CQK-Wert für Sulfamethoxazol (0,12 µg/L) wurde in der Schussen und der Steinach und der für Carbamazepin (0,5 µg/L) nur in der Steinach überschritten. Die CQK-Werte der beiden Korrosionsschutzmittel überschreiten die modellierten Konzentrationen in keinem Flussabschnitt.

Eine einfache Abschätzung der Auswirkungen der Zuflusseinträge auf die Verhältnisse im Bodensee-Freiwasser lässt vermuten, dass für bestimmte Mikroverunreinigungen bei gleichbleibender Eintragungssituation die Konzentrationen im See zunehmen werden (z.B. Sucralose, Diclofenac), für andere Stoffe wie Carbamazepin ein Fließgleichgewicht erreicht ist - Einträge und Austräge halten sich hier die Waage - und für z.B. das Antibiotikum Sulfamethoxazol von künftig abnehmenden Seekonzentrationen ausgegangen werden kann.

VI. Fazit und Ausblick

Im **Freiwasser des Bodensees** wurde im Jahr 2008 eine umfassende Messung von organischen und anorganischen anthropogenen Spurenstoffen durchgeführt. Insgesamt wurden 18 Wasserproben aus verschiedenen Seeteilen und Wassertiefen auf ca. 600 Einzelstoffe untersucht. Hierbei konnten 62 Spurenstoffe nachgewiesen werden. Bei keiner der im Freiwasser des Bodensees nachgewiesenen Substanzen wurden geltende nationale und internationale Grenzwerte überschritten. Bei zwei Substanzen konnte eine Überschreitung von derzeit in regionaler bzw. nationaler Anwendung befindlichen Ziel- bzw. Orientierungswerten verzeichnet werden. Es handelt sich hierbei um die Substanzen Dimethylsulfamid DMS (ein Metabolit des mittlerweile nicht mehr zugelassenen Fungizid-Wirkstoffes Tolyfluanid) und Benzotriazol (ein Korrosionsschutzmittel).

In der Gesamtsicht belegen die Untersuchungen der anthropogenen Spurenstoffe eine einwandfreie chemische Wasserqualität des Bodenseewassers.

In den **Zuflüssen des Bodensees** wurden von den Anrainern in den vergangenen Jahren bereits zahlreiche Untersuchungen zu anthropogenen Spurenstoffen durchgeführt. Bei diesen nationalen Zuflussuntersuchungen konnten vor allem Pestizide häufig nachgewiesen werden. Die IGKB Untersuchung der Bodenseezuflüsse im Jahr 2009 beschränkte sich daher auf 70 Substanzen und orientierte sich im wesentlichen an den Befunden der Seewasseruntersuchung im Jahr 2008. In 12 Zuflüssen wurden insgesamt 46 organische Spurenstoffe nachgewiesen. Die häufigsten Nachweise betrafen Arznei- und Röntgenkontrastmittel sowie einige Industrie- und Haushaltschemikalien wie z. B. Benzotriazol. Erhöhte Konzentrationen des Fungizid Metaboliten Dimethylsulfamid wurden vor allem in Zuflüssen aus den landwirtschaftlich geprägten Regionen im Norden des Bodensees nachgewiesen. Die Stoffkonzentrationen der nachgewiesenen Spurenstoffe im Flusswasser variierten stark in Abhängigkeit von den jeweiligen Abwasseranteilen. In besonders stark abwasserbelasteten Zuflüssen überschreiten die Konzentrationen einzelner Substanzen den für die Schweiz ökotoxikologisch abgeleiteten Orientierungswert des chronischen Qualitätskriteriums. Dies betrifft in erster Linie die Arzneimittelsubstanz Diclofenac.

Die auf EU-Ebene gültigen Umweltqualitätsnormen für einzelne anthropogene Spurenstoffe wurden eingehalten. Spurenstoffe, die noch keiner gemeinschaftlichen Regelung unterliegen, befinden sich derzeit hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Relevanz in Diskussion.

Auch wenn die nachgewiesenen Spurenstoffe nur in geringsten Konzentrationen gemessen wurden, sind im Sinne eines vorsorgenden Gewässerschutzes die Anstrengungen aller Beteiligten zur Minimierung der Einträge von anthropogenen Spurenstoffen zu unterstützen. Diese Maßnahmen umfassen beispielsweise den Ersatz oder die Anwendungsbeschränkung von ökotoxikologisch relevanten Substanzen, die Qualitätskontrolle für Produkte und die Aufklärung von Herstellern und Konsumenten. Diese Vermeidungsstrategien haben grundsätzlich Vorrang vor Reparaturmaßnahmen.

Technische Lösungen im Bereich der Abwasserreinigung kommen dort in Betracht, wo Vermeidungsstrategien zur Sicherstellung ökotoxikologisch definierter Zielwerte nicht ausreichen.

Durch den Fortschritt der Analysetechnik können heute anthropogene Spurenstoffe als Beleg für zivilisationsbedingte Einflüsse vielfach in geringsten Konzentrationen in der Umwelt nachgewiesen werden. Zu den langfristigen Auswirkungen dieser Substanzen auf die Umwelt liegen nur wenige gesicherte Erkenntnisse vor. Einige dieser Stoffe können bereits in sehr geringen Konzentrationen nachteilige Wirkungen auf die aquatischen Ökosysteme haben. Im Trinkwasser sind anthropogene Spurenstoffe generell unerwünscht. **Die IGKB unterstützt daher die verstärkte Erforschung möglicher Risiken von anthropogenen Spurenstoffen für Mensch und Umwelt.**

Die IGKB wird die zukünftige Entwicklung der Konzentrationen anthropogener Spurenstoffe im Bodensee aufmerksam verfolgen. Dazu werden periodische Untersuchungen zu Konzentration und Verteilung relevanter Spurenstoffe durchgeführt und über die Ergebnisse und deren Bewertung wird die Öffentlichkeit informiert. Damit leistet die IGKB einen Beitrag zur Versachlichung der Diskussion zu Spurenstoffen im Bodensee.