

LAWA Bericht „Mikroschadstoffe in Gewässern“

1. Einleitung

„Mikroschadstoffe“ sind seit mehr als zehn Jahren national und international Gegenstand fachlicher und umweltpolitischer Debatten sowie der Forschung. Darüber hinaus wird das Thema auch zunehmend in der Öffentlichkeit wahrgenommen. Als Synonyme für „Mikroschadstoffe“ werden auch die Begriffe „Mikroverunreinigungen“ oder „Spurenstoffe“ verwendet.

Das Thema „Mikroschadstoffe“ steht daher auch immer wieder auf der Tagesordnung der Umweltminister der Länder. In 2013 haben die Umweltminister die Bund/ Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) um eine bundesweite Einschätzung der Bedeutung von Mikroschadstoffen gebeten.

Im Ergebnis wurde den Umweltministern in 2016 der Bericht „Mikroschadstoffe in Gewässern“ vorgelegt, der nun auf der LAWA-Homepage veröffentlicht ist (<http://www.lawa.de/Publikationen-Veroeffentlichungen-nach-Sachgebieten-Oberirdische-Gewaesser-und-Kuestengewasser.html>).

Der Bericht hat folgende Schwerpunkte:

1. Informationen zur Einschätzung der Bedeutung von Mikroschadstoffen,
2. Darstellung der Belastungssituation in Oberflächengewässern und Grundwasser

Der aktuelle Kenntnisstand wird exemplarisch für Arzneistoffe, Industrie- und Haushaltschemikalien sowie Biozide und Pflanzenschutzmittel zusammengefasst.

2. Vorgehensweise

Aus den drei Stoffgruppen wurden anhand vorliegender Erkenntnisse und Monitoringdaten exemplarisch Untergruppen gebildet (z.B. Human- und Tierarzneistoffe). Für diese Untergruppen wurden repräsentative Stoffe ausgewählt, für die die Gewässerrelevanz der jeweiligen Stoffgruppe exemplarisch beschrieben wurde.

- Arzneimittel (Antibiotika, Antiepileptika, Schmerzmittel, Antidiabetikum wie Metformin), Röntgenkontrastmittel sowie deren Transformationsprodukte und Metabolite
- Industrie- und Haushaltschemikalien (PFC, Duftstoffe, Flammschutzmittel [Phosphorsäureester sowie PBDE], Korrosionsschutzmittel, das Lösungsmittel Diglyme [Bis(2-methoxyethyl)ether] und der Weichmacher Bisphenol A)
- Pflanzenschutzmittel (Fenpropimorph, Flufenacet, Glyphosat und sein Abbauprodukt AMPA, Neonikotinoide, Nicosulfuron, Sulcotrion und Tebuconazol), Biozide (Terbutryn und Triclosan) und deren Metabolite (Metazachlorsulfonsäure und Metolachlorsulfonsäure)

Die Stoffbetrachtungen erfolgten überwiegend für Stoffe, die noch nicht in der Oberflächengewässerverordnung von 2011 gesetzlich geregelt waren.

Für die Erstellung des Berichtes wurden aktuelle Monitoringdaten einschließlich Stoffflussmodellierungen ab 2009

herangezogen. In Ausnahmefällen wurde auf ältere Daten zurückgegriffen. Berichte der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR, www.iksr.org) wurden zu Grunde gelegt, außerdem erfolgte eine Aktualisierung und Ergänzung um weitere Flussgebiete sowie Grundwasser. Mit der Fokussierung auf die Flussgebietsgemeinschaften Elbe, Rhein und Donau wurde ein Großteil des Bundesgebietes erfasst.

Als Bewertungskriterien für die geforderte Relevanzabschätzung der in den Oberflächengewässern bzw. Grundwässern nachgewiesenen Mikroschadstoffe wurden Kriterien für die Schutzgüter Oberflächenwasser, Grundwasser und Trinkwasser genutzt, die auf Basis ökologischer oder human-toxikologischer und trinkwasserhygienischer Testverfahren bzw. Überlegungen abgeleitet wurden. Dies sind u.a. Umweltqualitätsnormen (UQN) und Umweltqualitätsnormvorschläge des Umweltbundesamtes bzw. der europäischen Kommission, Predicted No Effect Concentrations (PNECaquat), Vorgaben der Grundwasserverordnung, Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) für das Grundwasser sowie ergänzend das Memorandum der europäischen Wasserversorger (IAWR et al. 2013). Zusätzlich wurden Informationen zur Persistenz der Stoffe und Wissen über Transformationsprodukte und Metabolite wie auch Verbrauchs- und Anwendungsmengen berücksichtigt, soweit diese vorlagen und zur Beurteilung relevant waren.

3. Ergebnisse

Human- und Tierarzneimittel - Einschätzung der Bedeutung

Humanarzneimittel sind ein unverzichtbarer Bestandteil des heutigen Lebens. In Deutschland werden in der Humanmedizin über 2.300 Arzneimittelwirkstoffe mit geschätzten jährlichen Verbrauchsmengen von mehr als 30.000 Tonnen verkauft. Etwa die Hälfte der Humanarzneimittelwirkstoffe ist nach Information des Umweltbundesamtes als potenziell umweltrelevant einzustufen, weil sie toxisch und nicht leicht abbaubar sind. Der Verbrauch dieser rund 1.200 Humanarzneimittelwirkstoffe mit möglicher Umwelrelevanz lag im Jahr 2012 bei 8.120 t (UBA 2014). In der Tiermedizin sind ca. 600 Wirkstoffe zugelassen, wobei viele Tierarzneimittelwirkstoffe auch in der Humanmedizin verwendet werden. Antibiotika machen den Großteil der abgegebenen Tierarzneimittel aus. Human- und Tierarzneimittelwirkstoffe haben als biologisch aktive Substanzen grundsätzlich ein (öko)toxikologisches Potenzial.

Aktuelle Studien in Deutschland belegen, dass viele Humanarzneimittelwirkstoffe, deren Metabolite (von Mensch oder Tier ausgeschieden) und Transformationsprodukte (Bildung in Abwasserreinigung, Umwelt, Wasseraufbereitung) in Oberflächengewässern, Grundwässern und Trinkwässern nachweisbar sind.

Arzneimittelwirkstoffe sind aufgrund ihrer vielfach hohen Polarität in der Trinkwasseraufbereitung häufig nur mit erheblichem Aufwand zu entfernen und können daher bis in das

Trinkwasser gelangen. Ein erhöhtes Eintragsrisiko besteht dort, wo Oberflächenwasser in Wechselwirkung mit Grundwasser steht oder für die Grundwasseranreicherung genutzt wird, und wo dieses angereicherte Grundwasser bzw. Uferfiltrat als Rohwasser für die Trinkwassergewinnung verwendet wird. Auch in der Abwasserbehandlung ist die Entfernung polarer und biologisch schwer abbaubarer Arzneimittelwirkstoffe nur mit erhöhtem Aufwand zu realisieren.

Human- und Tierarzneimittel - Belastungssituation

Humanarzneimittelwirkstoffe

Aktuelle Monitoringdaten und Studien in Deutschland belegen, dass viele Humanarzneimittelwirkstoffe, deren Metabolite und Transformationsprodukte in Oberflächengewässern, Grundwässern und Trinkwässern oberhalb von 0,1 µg/l nachweisbar sind. Neben Monitoringuntersuchungen wurden in einigen Bundesländern auch Stoffflussmodellierungen durchgeführt. Mittels dieser Modellierungen konnten für ausgewählte Arzneimittel die Größenordnungen der Konzentrationen und Frachten von Fließgewässern gut abgeschätzt werden.

Während Humanarzneimittelwirkstoffe in abwasserbeeinträchtigten Oberflächengewässern quasi ubiquitär vorgefunden werden, liegt nach derzeitigem Kenntnisstand keine flächenhafte Belastung des Grundwassers vor.

Insbesondere Humanarzneimittelwirkstoffe mit hohen Einsatzmengen und mäßiger bis schlechter biologischer Abbaubarkeit, teilweise auch deren Metabolite und die mikrobiologisch gebildeten Transformationsprodukte, werden ganzjährig und in einwohnerspezifischen Mengen über kommunale Kläranlagen in die aquatische Umwelt eingetragen. Der Eintrag erfolgt in erster Linie über den bestimmungsgemäßen Gebrauch, zu einem geringeren, aber nicht zu vernachlässigenden Teil auch über eine unzulässige Entsorgung von Arzneimittelresten über die Toilette oder den Ausguss. In Einzelfällen können auch produktionsbedingte Einträge bedeutsam sein.

Soweit das Grundwasser betroffen ist, werden Humanarzneimittelwirkstoffe ebenfalls vorwiegend über den Abwasserpfad, entweder direkt z.B. durch undichte Kanäle oder (Klein)Kläranlagen, durch Abwasserverregnung oder indirekt z.B. über Uferfiltrat aus abwasserbeeinflussten Oberflächengewässern eingetragen. Insbesondere, wenn Trinkwasser aus Uferfiltrat gewonnen wird, sind Arzneimittel, Metabolite und Transformationsprodukte im Rohwasser von Trinkwassergewinnungsanlagen nachweisbar und können daher bis ins Trinkwasser gelangen, wenn keine weitergehende Aufbereitung (z.B. Aktivkohlebehandlung) erfolgt. Einige polare Mikroschadstoffe – wie z.B. die Röntgenkontrastmittel – werden auch mit dieser weitergehenden Aufbereitung nur unvollständig entfernt.

Tierarzneimittelwirkstoffe

Tierarzneimittelwirkstoffe können über die Ausbringung von Gülle und Jauche sowie von Gärresten auf landwirtschaftliche Böden und von dort je nach Substanz- und Bodeneigenschaften in das Grundwasser bzw. durch Abschwemmungen

oder über Drainagen in die Oberflächengewässer gelangen. Für Tierarzneimittelwirkstoffe liegen derzeit keine umfassenden Erkenntnisse vor. Aufgrund der Eintragspfade und bisheriger Untersuchungen ist allerdings davon auszugehen, dass Tierarzneimittelwirkstoffe nur bei sehr ungünstigen Bedingungen in relevanten Mengen in das oberflächennahe Grundwasser und noch seltener in die Oberflächengewässer gelangen.

Bewertung des Vorkommens

Nur für wenige Human- bzw. Tierarzneimittelwirkstoffe liegen ökotoxikologisch abgeleitete Bewertungsmaßstäbe vor. Eine Bewertung der Belastung der Gewässer durch Arzneimittel kann daher nur exemplarisch für ausgewählte Wirkstoffe erfolgen. Wie Gewässeruntersuchungen und durchgeführte Modellierungen zeigen, weist das breit angewandte Schmerzmittel Diclofenac in Bezug auf den ökotoxikologisch abgeleiteten UQN-Vorschlag in Abhängigkeit des Anteils an gereinigtem Abwasser weitverbreitete Überschreitungen in deutschen Fließgewässern auf. In deutlich geringerem Ausmaß werden Überschreitungen von UQN-Vorschlägen durch die Wirkstoffe Clarithromycin und in Einzelfällen auch durch Sulfamethoxazol in Fließgewässern mit extrem hohem Abwasseranteil festgestellt. Bei Carbamazepin wird in konventionell gereinigtem Abwasser eine Konzentration im Bereich des UQN-Vorschlags vorgefunden, so dass Überschreitungen in kleinen Gewässern mit extrem hohem Abwasseranteil nicht ausgeschlossen werden können. Für viele – auch mengenmäßig bedeutsame – Arzneistoffe sowie für die meisten Metabolite und für nahezu alle Transformationsprodukte fehlen jedoch entsprechende ökotoxikologische Bewertungen.

Die in Fließgewässern vorgefundenen Konzentrationen an verschiedenen Arzneimittelwirkstoffen (z.B. Metformin, Gabapentin) und Röntgenkontrastmitteln (z.B. Iopamidol, Iomeprol) sowie deren Metaboliten (z.B. Valsartansäure, DHH-Carbamazepin) und Transformationsprodukten (z.B. Carboxy-Acyclovir) überschreiten verbreitet und bereits auch in Fließgewässern mit vergleichsweise geringem Abwasseranteil den von den europäischen Wasserversorgern angestrebten Zielwert von 0,1 µg/l (IAWR et al. 2013).

Industrie- und Haushaltschemikalien - Einschätzung der Bedeutung

Industriechemikalien sind Stoffe, die als Bestandteile, Hilfs- oder Zusatzmittel in industriellen Fertigungsprozessen eingesetzt werden. Bei den im Bericht betrachteten Industriechemikalien handelt es sich um organische Verbindungen nicht natürlichen Ursprungs, z.B. Lösungsmittel, Tenside, Flamm- schutzmittel, Klebstoffe und Farbstoffe.

Der Begriff „Haushaltschemikalien“ ist eine Sammelbezeichnung für Chemikalien und Präparate, die im Haushalt eingesetzt werden, wie zum Beispiel Wasch- und Reinigungsmittel, Korrosionsschutzmittel oder Sanitärreiniger.

Die im Bericht beispielhaft betrachteten Haushalts- und Industriechemikalien sind hinsichtlich der Relevanzbetrachtung grob in zwei Gruppen einzuteilen. Die Stoffe der ersten

Gruppe (das Tensid PFOS aus der Gruppe der Per- / Polyfluorierten Chemikalien [PFC], die Flammschutzmittel Polybromierte Diphenylether [PBDE] und Hexabromcyclododecan [HBCDD]) sind ubiquitär in der Umwelt zu finden, schlecht abbaubar und weisen ein hohes Akkumulationspotenzial auf. Sie sind auf europäischer Ebene durch die Richtlinie 2008/105/EG bzw. Richtlinie 2013/39/EU bereits als prioritäre Stoffe geregelt und mit Umweltqualitätsnormen belegt. Die zweite Stoffgruppe aus dem Bereich der Haushalts- und Industriechemikalien (das Lösungsmittel Diglyme, der chemische Ausgangsstoff Bisphenol A, die Korrosionsschutzmittel Benzotriazole, weitere Flammschutzmittel wie Phosphorsäureester sowie Duftstoffe) sind meist im Wasserrecht nicht geregelt, werden aber mehr oder weniger regelmäßig in Oberflächengewässern nachgewiesen.

Industrie- und Haushaltschemikalien – Belastungssituation

Für die bereits als prioritäre Stoffe geregelten PFOS, PBDE und HCBDD ist die Überschreitung der Biota-Umweltqualitätsnormen in Fischen zu erwarten bzw. bereits nachgewiesen. Diese Stoffe werden künftig im Oberflächengewässer-Monitoring gemäß Wasserrahmenrichtlinie bzw. Oberflächengewässerverordnung regelmäßig bundesweit untersucht.

Die Konzentrationen der exemplarisch betrachteten Haushalts- und Industriechemikalien, die nicht im Wasserrecht geregelt sind, liegen in den Oberflächengewässern meist unter den Werten, bei denen nach jetzigem Stand des Wissens nachteilige Auswirkungen auf aquatische Organismen erwartet werden. Anders sieht es für das Schutzgut Trinkwasser aus. Für diese Stoffe wird eine Überschreitung der Leitwerte der europäischen Wasserversorger im Gewässer immer wieder beobachtet (z.B. Benzotriazole).

Meist werden die hier exemplarisch betrachteten Stoffe im Grundwasser nur im Rahmen von Schadensfällen oder Hot Spot Untersuchungen analysiert – und dann wie z.B. die Per- / Polyfluorierten Chemikalien oder Bisphenol A auch nachgewiesen. Diese Untersuchungen lassen aber keine Aussagen für die generelle Relevanz dieser Stoffe im Grundwasser zu.

Pflanzenschutzmittel und Biozide - Einschätzung der Bedeutung

Pflanzenschutzmittel werden großflächig und in verhältnismäßig großen Mengen in die Umwelt ausgebracht und sind entsprechend häufig im Grundwasser wie in den Oberflächengewässern nachweisbar. Aber auch Biozide gelangen aufgrund ihres Einsatzspektrums in die Umwelt. Von den Pflanzenschutzmitteln sind Herbizide und Fungizide bezüglich der Absatz- und Einsatzmengen besonders relevant.

In die Relevanzbetrachtungen wurden neben den Wirkstoffen auch die Metabolite einbezogen, da diese im Grundwasser wie auch in Oberflächengewässern häufig gefunden werden. Insbesondere in Gebieten, in denen Uferfiltrat für die Trinkwassergewinnung verwendet wird, ist verstärkt auf die Konzentration von Pestiziden und Metaboliten im Rohwasser zu achten; ggf. sind entsprechende Aufbereitungsschritte bei

der Trinkwasseraufbereitung zu implementieren und/ oder Minderungsmaßnahmen bzgl. des Eintrages in Oberflächengewässer zu veranlassen.

Pflanzenschutzmittel und Biozide - Belastungssituation

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer und des Grundwassers mit Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten sowie mit Bioziden stellt sich in Abhängigkeit von den betrachteten Schutzgütern sehr unterschiedlich dar.

Die Konzentrationen der exemplarisch betrachteten Pestizide liegen in den Oberflächengewässern meist unterhalb der Werte, bei denen nach jetzigem Stand des Wissens nachteilige Auswirkungen auf aquatische Organismen erwartet werden. Ausnahmen stellen hier vor allem das Insektizid Imidacloprid sowie das Herbizid Nicosulfuron dar. Hier wurde bundesweit im Zeitraum von 2009 – 2013 an mehr als 10% der untersuchten Messstellen eine Überschreitung des vorgeschlagenen UQN-Jahresmittelwertes (JD-UQN-V) beobachtet. Vereinzelt bzw. lokal werden Überschreitungen der JD-UQN-V für das Herbizid Flufenacet und die Insektizide Thiachloprid und Thiamethoxam sowie die Biozide Terbutryn und Triclosan beobachtet. Die betrachteten Fungizide überschreiten nur vereinzelt die JD-UQN-V.

Anders sieht es aus, wenn man die Messwerte in Oberflächengewässern in Bezug auf das Schutzgut Trinkwasser bewertet. Für diese Stoffe wird eine Überschreitung der Leitwerte der europäischen Wasserversorger im Gewässer (0,1 µg/l) für einige Stoffe recht häufig beobachtet. Bei den ausgewählten Indikatorstoffen sind hier v.a. Glyphosat, AMPA und die Metabolite der Wirkstoffe Metazachlor und Metolachlor - Metazachlorsulfonsäure und Metolachlorsulfonsäure - zu nennen. Diese Substanzen sind bundesweit an etwa 40% bis 60% der untersuchten Messstellen in Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l zu finden.

Generell sei darauf hingewiesen, dass hinsichtlich Pestiziden für kleinere Gewässer nach wie vor Daten fehlen.

Im Gegensatz zum Oberflächengewässer werden im Grundwasser, u.a. wegen langer Verweil- und Fließzeiten, häufig andere Pestizide gefunden. Die im Oberflächengewässer häufig nachgewiesenen Pestizide sind im Grundwasser, bezogen auf die Konzentrationsgrenze 0,1 µg/l, meist nur untergeordnet oder lokal von Belang. So ist die Zahl der positiven Befunde z.B. für Glyphosat und die hier betrachteten Insektizide im Grundwasser relativ gering.

4. Wie geht es weiter?

Der Bund führt derzeit für die Entwicklung einer bundesweiten Spurenstoffstrategie einen breit angelegten Stakeholder-Dialog durch. Der Bericht der LAWA ist eine wichtige Grundlage für die Entwicklung der bundesweiten Spurenstoffstrategie des Bundes vor, der mit der Veröffentlichung für die Stakeholder und die interessierte Öffentlichkeit verfügbar gemacht wurde.

5. Literatur

IAWR, IAWD, AWE, AWWR, RIWA (2013): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung.

http://www.iawr.org/docs/publikation_sonstige/efg-memorandum_2013.pdf

Umweltbundesamt (UBA) (2014): Arzneimittel in der Umwelt – vermeiden, reduzieren, überwachen, Hintergrundpapier April 2014

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/09.04.2014_hintergrundpapier_arzneimittel.pdf

Autorenschaft

Der zugrunde liegende LAWA-Bericht wurde in einer LAWA-Kleingruppe unter der Leitung von Frau Dr. Friederike Vietoris (friederike.vietoris@mkulnv.nrw.de) erarbeitet.