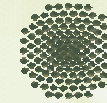


Die Analytik Prioritärer Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Dr. Bertram Kuch

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart
Abteilung Hydrochemie
Bandtäle 2
D-70569 Stuttgart
Tel.: 0711 685 5443 / Fax: 0711 685 7809
E-Mail: Bertram.Kuch@iswa.uni-stuttgart.de



Zentrales Ziel der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL):

Erreichen eines guten ökologischen und chemischen Zustandes der Gewässer in der EU

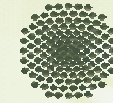
Generelles Verschlechterungsgebot

Festlegung der Qualität des Grundwassers in einer Tochterrichtlinie

Für eine Reihe von Schadstoffen (Prioritäre Stoffe) werden EU-weite Maßnahmen zur Verringerung der Gewässerkonzentrationen ergriffen

Kostendeckende Preise für die Nutzung von Wasser (einschließlich Umweltkosten)

Bewirtschaftungspläne und Maßnahmenprogramme als Bewirtschaftungsgrundlage für die Gewässernutzung



„WRRL-Fahrplan“:

2003 Umsetzung in nationales Recht, Bestimmung der zuständigen Behörden

2004 Bestandsaufnahme zur Gewässersituation („Bericht 2005“) - Beschreibung der Gewässer – Analyse der Gefährdungen und Belastungen – vorläufige Einschätzung des ökologischen Zustands

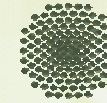
2006 Installation von Monitoringnetzen, Zeitplan und Arbeitsprogramm für Bewirtschaftungspläne

2006-09 Aufstellung der Bewirtschaftungspläne mit Maßnahmenprogrammen, Anhörung der Öffentlichkeit

2010 Wasserpreispolitik wirksam

2012 Umsetzung von Maßnahmen

2015 Erreichen der Umweltziele



Methoden zur Auswahl der prioritären Stoffe

Vereinfachtes Verfahren zur Risikobewertung unter Berücksichtigung von

„Nachweisen in Hinblick auf die inhärente Gefährlichkeit der betreffenden Stoffe und insbesondere ihre aquatische Ökotoxizität und die im Wege einer aquatischen Exposition gegebene Humantoxizität“

„Nachweisen aus der Überwachung weit verbreiteter Formen der Verschmutzung“

„anderen Faktoren, die auf eine weit verbreitete Verschmutzung schließen lassen, z.B. Umfang der Produktion und der Verwendung des betreffenden Stoffes sowie typische Arten der Anwendung“

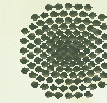
COMMPS-Verfahren (combined monitoring based and modelling based priority setting)

Kombinierte Prioritätensetzung auf der Grundlage von überwachungs- und modellgestützten Daten



COMMPS als dynamisches Instrument: ständige Verbesserung und Weiterentwicklung

Überprüfung spätestens 4 Jahre nach Inkrafttreten und danach mindestens alle 4 Jahre

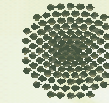


Liste der Prioritären Stoffe: 33 Substanzen bzw. Substanzgruppen

Gruppe 1: 11 Substanzen bzw. Substanzgruppen

PRIORITÄRE GEFÄHRLICHE STOFFE

- Bromierte Diphenylether (nur Pentabromdiphenylether)
- Cadmium
- Chloralkane, C10-13
- Hexachlorbenzol
- Hexachlorbutadien
- Hexachlorcyclohexan
- Quecksilber
- Nonylphenole
- Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Pentachlorbenzol
- Tributylzinnverbindungen



Gruppe 2: 13 Substanzen

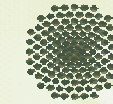
**ZU ÜBERPRÜFENDE
PRIORITÄRE STOFFE**

- Anthracen
- Atrazin
- Chlorpyrifos
- Diethylhexylphthalat (DEHP)
- Endosulfan
- Isoproturon
- Blei
- Naphthalin
- Octylphenole
- Pentachlorphenol
- Simazin
- Trichlorbenzole
- Trifluralin

Gruppe 3: 9 Substanzen

**PRIORITÄRE STOFFE, DIE NICHT ALS
PRIORITÄRE GEFÄHRliche STOFFE
EINGESTUFT WERDEN**

- Alachlor
- Benzol
- Chlorfenvinphos
- Dichlormethan
- 1,2-Dichlorethan
- Diuron
- Fluoranthen
- Nickel
- Trichlormethan



Was kommt auf die Laboratorien zu?

DIN EN 12918:

Chlorfenvinphos
Chlorpyrifos

EN ISO 11369:

Atrazin, Diuron,
Isoproturon, Simazin

ISO 11370 2000:

Alachlor
Trifluralin
Chlorfenvinphos

EN ISO 10301:

1,2-Dichlorethan
Dichlormethan
Trichlormethan
Hexachlorbutadien
(Tetrachlorethan,
Tetrachlormethan,
Trichlorethan)

EN ISO 6468:

Endosulfan
Hexachlorbenzol
Hexachlorcyclohexan
Pentachlorbenzol
Trichlorbenzole
(DDT, Aldrin, Endrin,
Dieldrin)

ISO 17993 2002:

Benzo[a]pyren
Benzo(b)fluoranthen
Benzo(ghi)perylene
Benzo(k)fluoranthen
Indeno(1,2,3-c,d)pyren
Anthracen
Naphtalin
Fluoranthen

Blei, Nickel, Cadmium, Quecksilber

ISO DIS 18856:

Bis(ethylhexyl)phthalat
(DEHP)

ISO/DIS 17353:

Organozinnverbindungen

EN 12673:

Pentachlorphenol

ISO CD 18857-1:

Nonylphenole
Octylphenol

Chloralkane C10 bis C13 ?

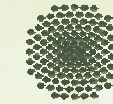
ISO WD 22032:

Polybromierte
Diphenylether

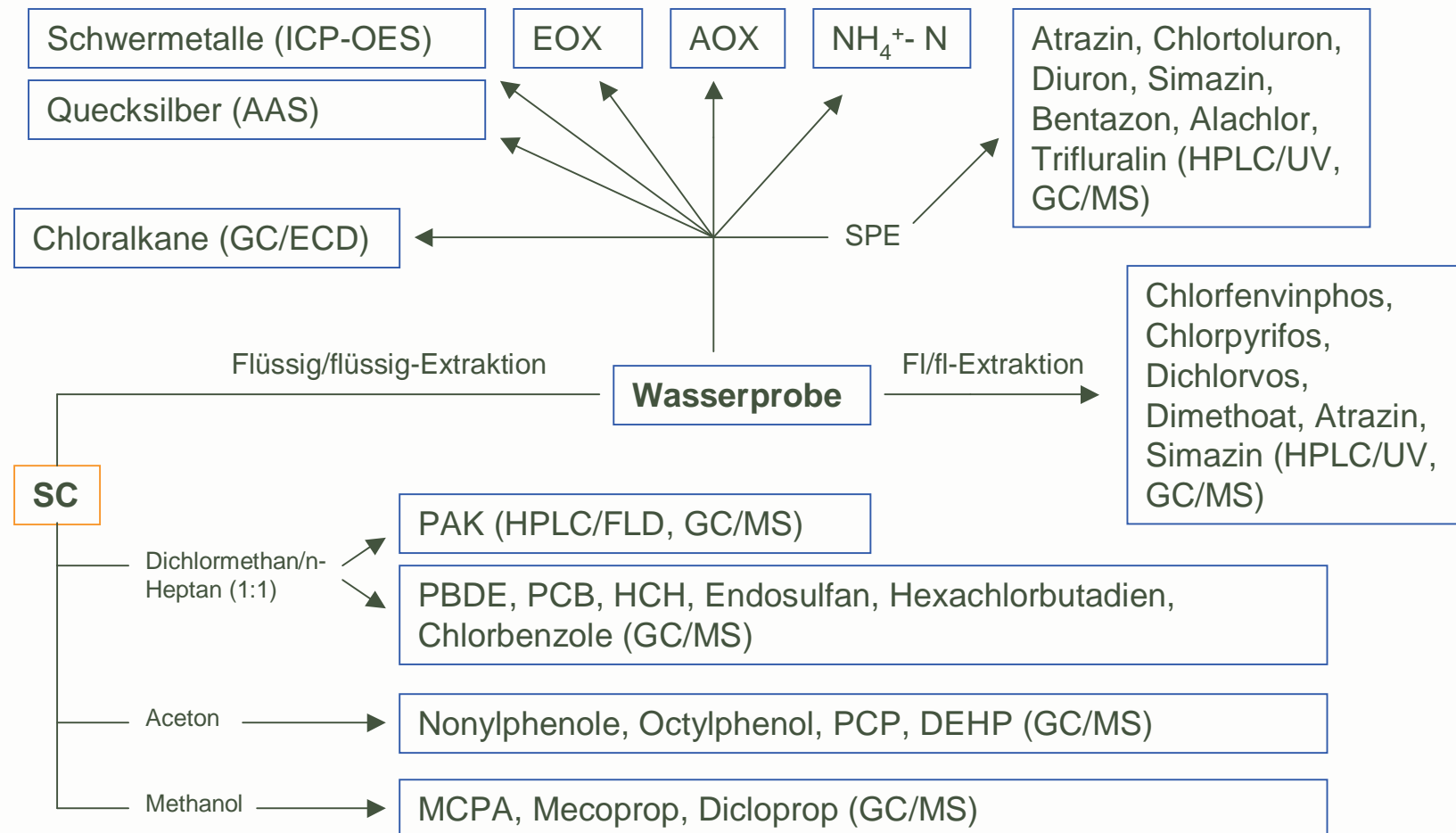
DRAFT ISO
15680/ISO
11423-1:

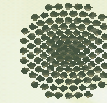
Benzol

Analyse von Wasserphase, Partikelphase?



Analytische Vorgehensweise beim Projekt: Prioritäre Stoffe in Abläufen von Kläranlagen, Regenüberlaufbecken und industriellen Einleitern in Baden-Württemberg





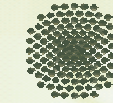
Halogenbenzole in baden-württembergischen Klärschlämmen

Alle Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz

	<u>Positiv</u>	<u>MED</u>	<u>MW</u>	<u>MIN</u>	<u>MAX</u>
Pentachlorbenzol	30/32	0,8	1,1	nn.	5,1
Hexachlorbenzol	31/32	7,9	9,3	n.n.	38,6
Tribrombenzol	14/32	-	4,0	n.n.	61,3
Tetrabrombenzol	31/32	2,6	28,2	n.n.	189,2
Pentabrombenzol	31/32	7,4	46,1	n.n.	339,0
Hexabrombenzol	32/32	54,6	329,4	4,5	2468,4

Diffuse gleichmäßige Hintergrundbelastung bei Chlorbenzolen

Höhere Belastung mit Brombenzolen, Auftreten von punktuellen Konzentrationsspitzen



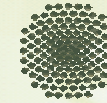
Polybromierte Diphenylether in baden-württembergischen Klärschlämmen

Alle Angaben in µg/kg TS

	<u>Positiv</u>	<u>MED</u>	<u>MW</u>	<u>MIN</u>	<u>MAX</u>
Tribromdiphenylether	32/32	2,8	2,9	< 0,2	9,2
Tetrabromdiphenylether	32/32	35,4	42,1	7,8	157,2
Pentabromdiphenylether	32/32	39,5	54,3	9,1	206,1
Hexabromdiphenylether	32/32	16,7	18,9	7,2	58,3
Heptabromdiphenylether	28/32	10,1	14,7	n.n.	48,1
Octabromdiphenylether	8/32	-	-	n.n.	12,2
Nonabromdiphenylether	0/32	-	-	-	-
Summe PBDE (Br3-Br7)	32/32	112,0	133,0	44,7	461,4

Die Konzentrationsverteilung der persistenten Substanzen deutet eher auf eine gleichmäßige diffuse Belastung hin – jeder „Einwohner“ trägt einen ähnlichen Anteil zur Belastung der Schlämme mit den PBDE bei. Diese Quellencharakteristik führt zu einer Hintergrundbelastung, die auch bei anderen Substanzen wie den polychlorierten Biphenylen (PCB) und weiteren ubiquitären Umweltkontaminanten zu beobachten ist.

Auf einen Punktquellencharakter deuten die PBDE-Konzentrationsspitzen hin, die bei den Kläranlagen mit einer Ausbaugröße über 100.000 EW zu beobachten sind. Bei diesen Anlagen sind als Verursacher der erhöhten Konzentrationen Einleitungen industrieller Natur zu vermuten.



Polybromierte Diphenylether in Wasserproben

Konzentrationen in der Wasserphase sehr gering (i.A. < 3 ng/l)

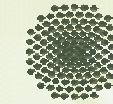
Starke Anreicherung bei HRGC/LRMS notwendig (1:20000 bis 1:50000)

Blindwertproblematik hoch

Fliessgewässer	0,1 – 0,7 ng/l
Sedimente	n.n. – 29 µg/kg
KA-Abläufe	0,1 – 2,2 ng/l
Zuläufe	0,5 – 0,6 ng/l

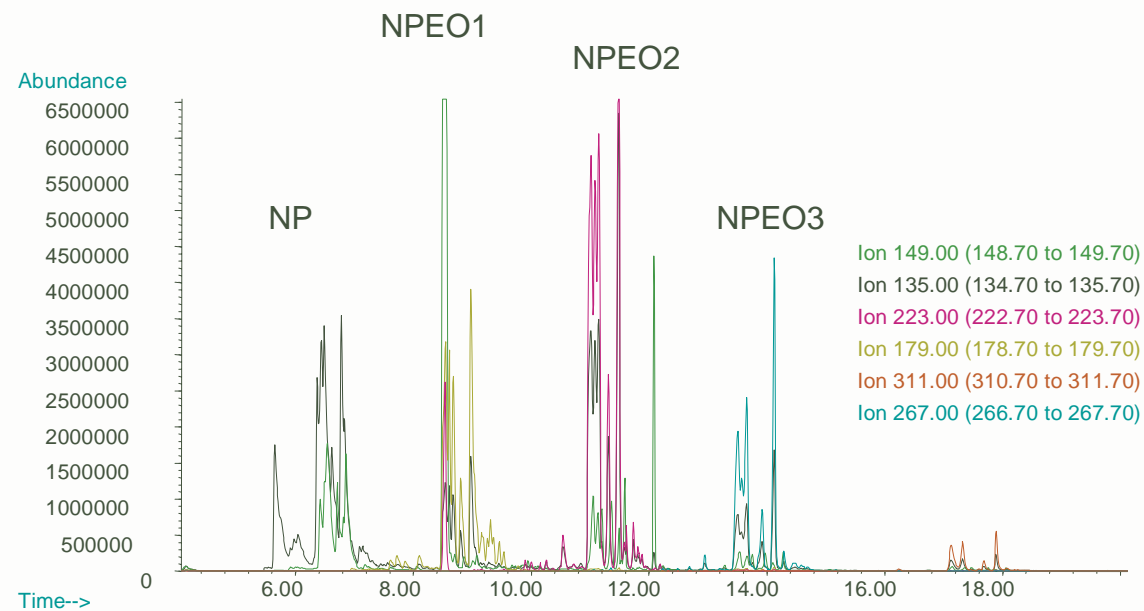


**Über 90 % der PBDE
partikelgebunden**

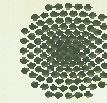


Nonylphenole

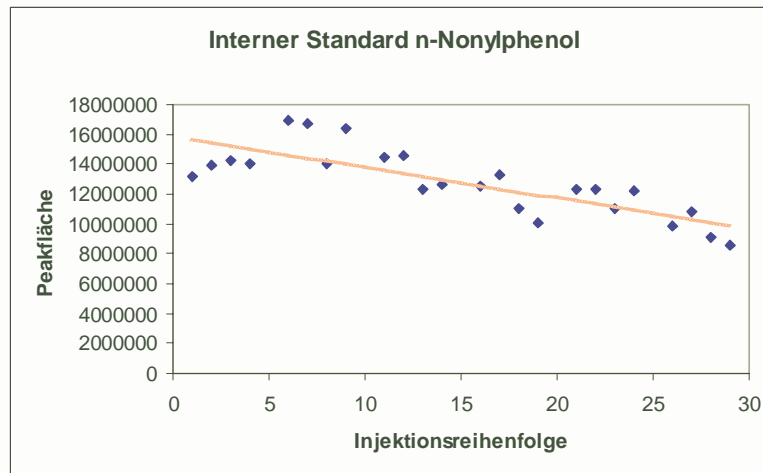
Nonylphenoethoxylate und Nonylphenoxyessigäuren werden nicht als prioritäre Stoffe eingestuft, obwohl sie direkte Vorläuferverbindungen der Nonylphenole darstellen.



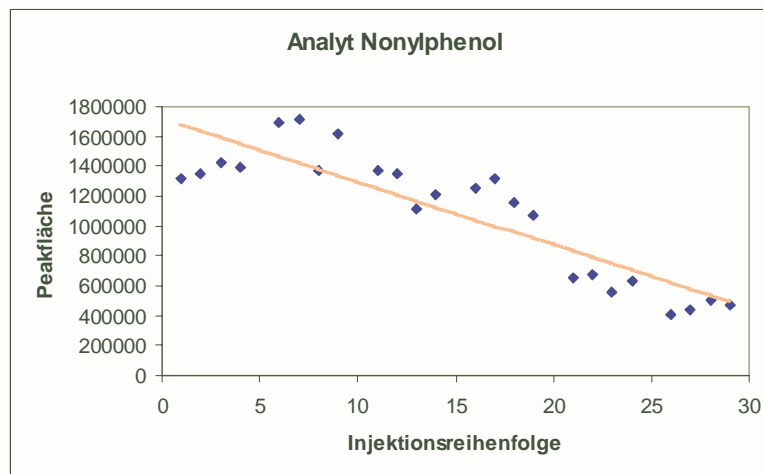
Massenfragmentogramm Nonylphenole und Nonylphenol-ethoxylate



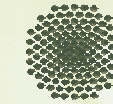
Probleme bei der Bestimmung von Nonylphenolen



Die Peakflächen von internem Standard und Analyt divergieren erheblich bei Mehrfachinjektion einer Probe (GC/MS)

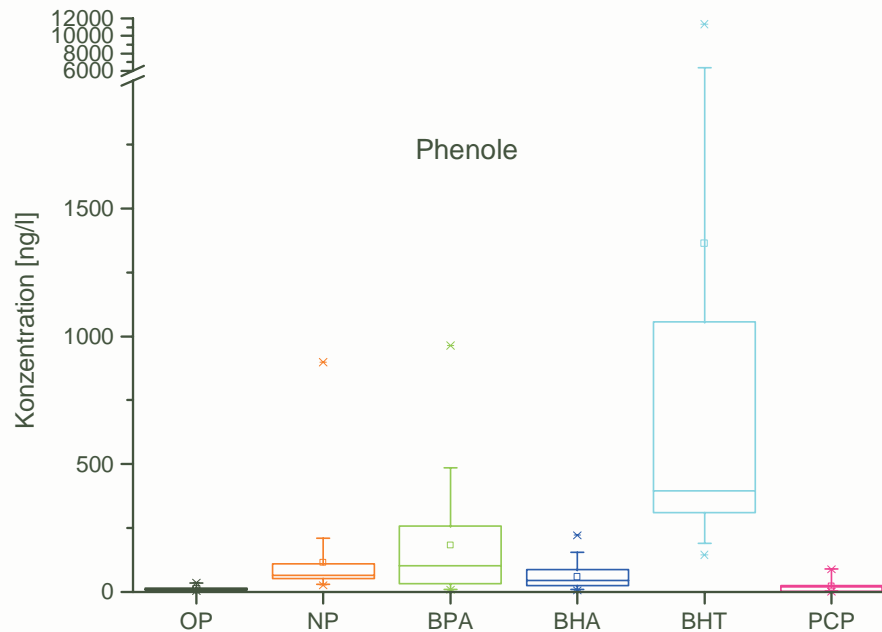


Stärkere Diskriminierung des Analyten führt zur Unterbestimmung der Probe



Konzentrationen phenolischer Verbindungen in Kläranlagenabläufen

Alle Angaben in ng/l

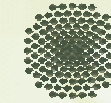


<u>Substanz</u>	<u>Positiv</u>	<u>MED</u>
t-Octylphenol	22/23	9
Nonylphenole	23/23	64
Bisphenol A	23/23	103
Butylhydroxyanisol	23/23	46
Butylhydroxytoluol	23/23	396
Pentachlorphenol	8/23	-



Konzentrationen der prioritären Octyl- und Nonylphenole z.T. im Blindwertbereich

Pentachlorphenol in 8 von 23 Proben in niedrigen Konzentrationen nachweisbar. Verringerung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erforderlich?



Konzentrationen von Insektiziden, Herbiziden und Fungiziden in Kläranlagenabläufen

Bestimmung der Substanzen in der Wasserphase, Probennahme September 2004

HCH-Isomere
Alachlor
Endosulfan
Atrazin
Diuron
Chlorfenvinphos
Chlorpyrifos
Isoproturon
Simazin
Trifluralin



**Prioritäre Analyten in der
Wasserphase nicht
nachweisbar**

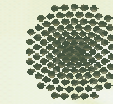
Nachweisgrenze < 5 ng/l

Dicloprop (11/23 Proben positiv) Konzentration < 10 ng/l

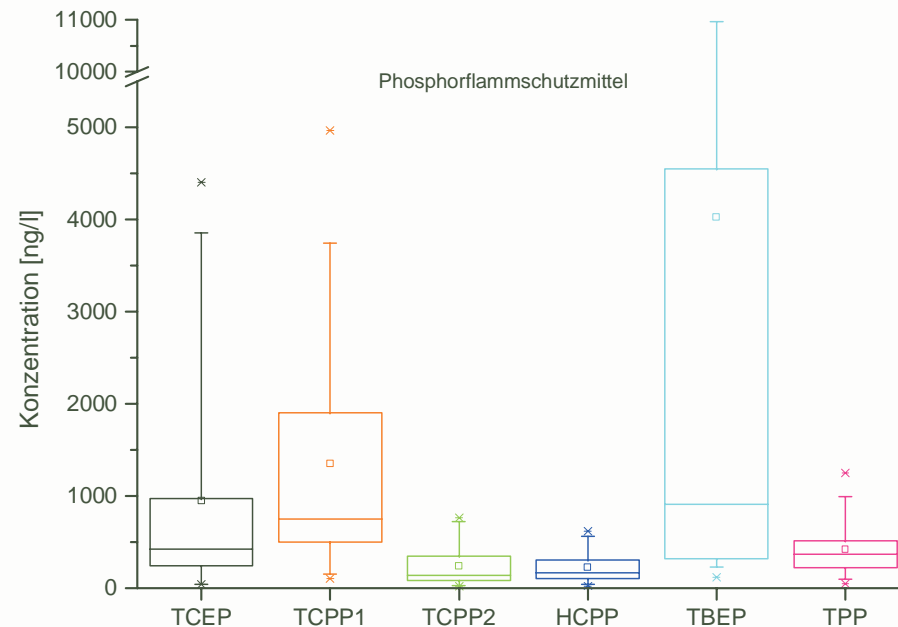
Mecoprop (17/23 Proben positiv) Konzentration bis 48 ng/l

Tebuconazol (9/23 Proben positiv) Konzentration bis 281 ng/l

Terbutryn (12/23 Proben positiv) Konzentration bis 4800 ng/l



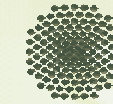
Phosphorflammschutzmittel in Kläranlagenabläufen



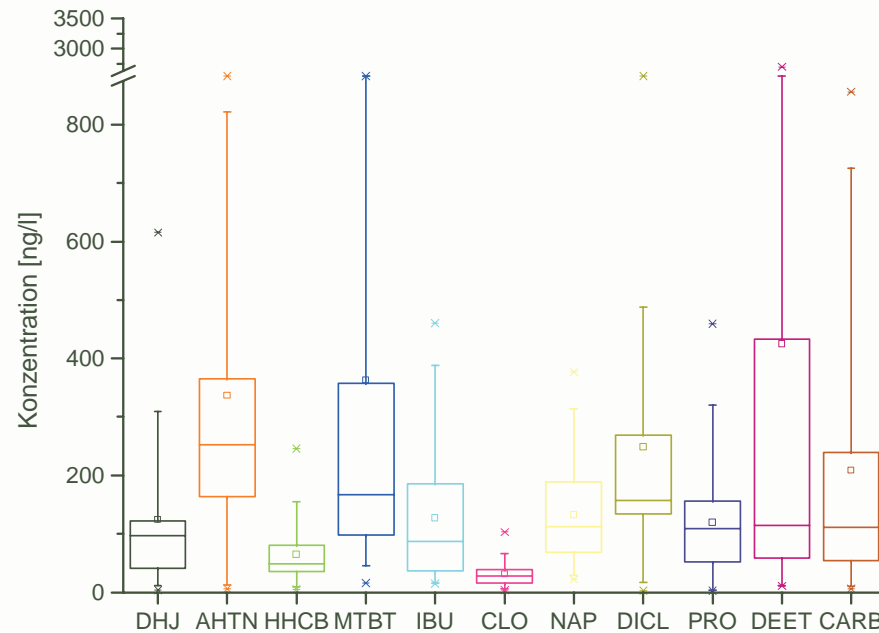
TCEP: Tris(chlorethyl)phosphat
TCPP: Tris(chlorpropyl)phosphat
HCPP: Tris(dichlorpropyl)phosphat
TBEP: Tris(butoxyethyl)phosphat
TPP: Triphenylphosphat



Substanzen weisen eine hohe aquatische Toxizität auf und sind in allen untersuchten Proben bestimmbar.

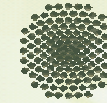


Duftstoffe, Pharmaka und andere organische Mikroverunreinigungen in Kläranlagenabläufen



DHJ: Dihydrojasmonat
AHTN, HHCB: Galaxolid, Tonalid
MTBT: Methylthio-benzothiazol
IBU: Ibuprofen
CLO: Clofibrinsäure
NAP: Naproxen
DICL: Diclofenac
PRO: Propyphenazon
DEET: N,N-Diethyltoluamid
CARB: Carbamazepin

Substanzen sind in der Mehrzahl der untersuchten Proben bestimmbar, haben eine bewiesene aquatische Toxizität bzw. sind pharmakologisch wirksam.



Vorläufige Zusammenfassung

Einige der Prioritären Stoffe sind wahrscheinlich nicht relevant

Phasenverteilungen müssen berücksichtigt werden

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen müssen erheblich verbessert werden

Blindwertproblematik bei polybromierten Diphenylethern, Nonylphenolen, Octylphenol und Di(ethylhexyl)phthalat

Andere Substanzen (Pharmaka, Phosphorflammschutzmittel) mit bewiesener aquatischer Toxizität bzw. Wirksamkeit liegen in höheren Konzentrationen als die prioritären Stoffe vor