# Wasserschutz ist Bauernschutz

## Mikroschadstoffe im Wasser: Mittels Umweltforensik dem Verursacher auf der Spur

DIE WELT

WISSEN ARZNEIMITTELSPUREN

Wasseranalysen zeigen, was Ärzte verschreiben

Schmerzmittel, Antiepileptika, Betablocker, Antibiotika: Rückstände von Arzneimitteln können im Trinkwasser nachgewiesen werden - doch aufgespürt wird nur, was auch gezielt gesucht wird.

MEISTGELESENE ARTIKEL

Ein "Gewaltvideo" – und was wirklich geschah

"Die Nachbarn der Flüchtlinge müssen Müller helfen"

So verspielt die große Koalition unseren Wohlstand

NATUR & UMWELT

**Prof. Dr. Tobias Licha**

~~AG Hydrochemie~~

**Georg-August-Universität Göttingen**

# Wie viele Substanzen kennen wir überhaupt?

September 2017 > 132.000.000 chemische Verbindungen bekannt (90% organisch)

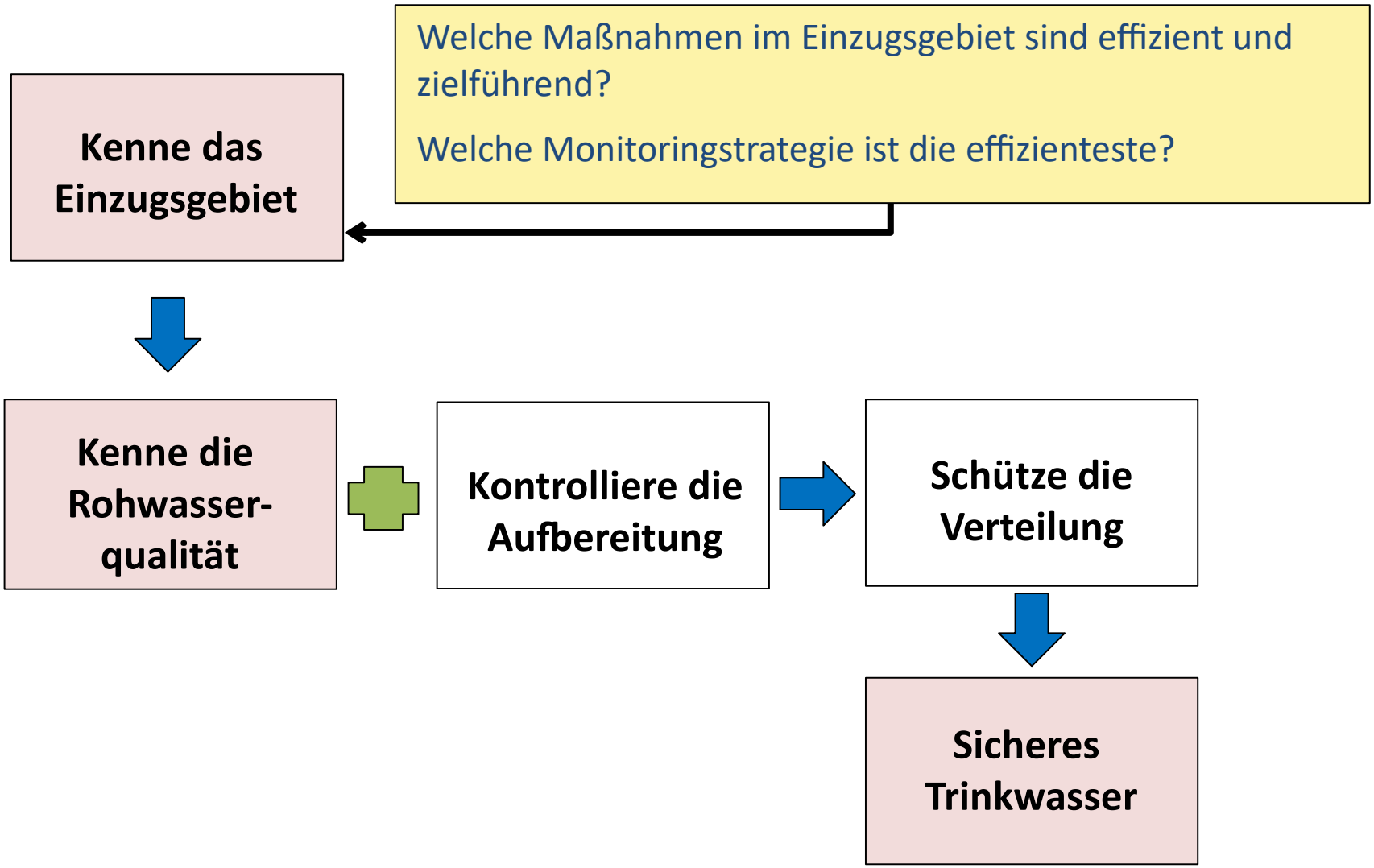
Produktionsmengen:
ca. 481 Verbindungen 1–10 t/a
ca. 2510 Verbindungen mit 1000 t/a

ca. **100.000** können in der aquatischen Umwelt vorkommen (angemeldet in REACH)

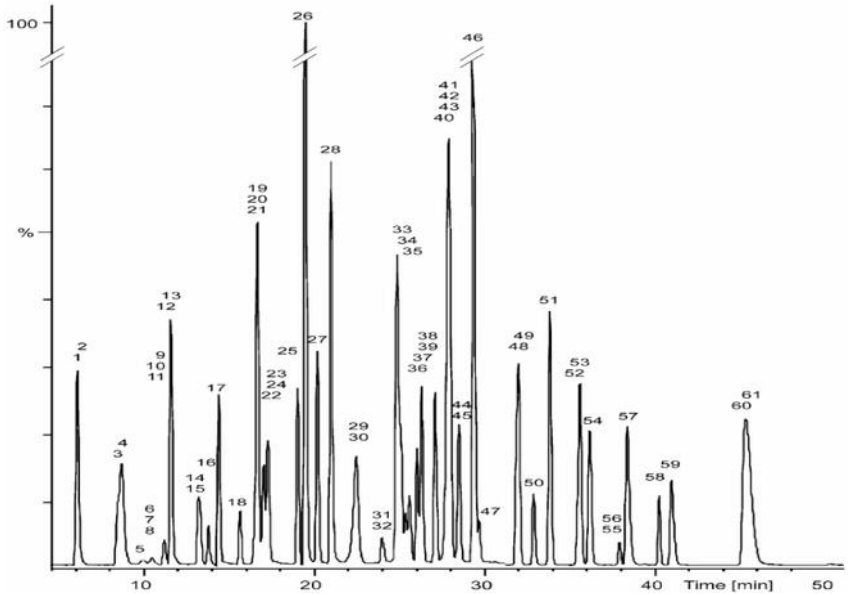
> 1000 sicher nachgewiesen (Schmidt, T.C. 2018)

echa.europa.eu und www.cas.de

# WHO- Wassersicherheitspläne



# Wie viele Substanzen können wir analysieren?




- 8000 Substanzen pro Stunde derzeit Rekord (100.000 können vorkommen)
- riesiger Kostenfaktor im Monitoring

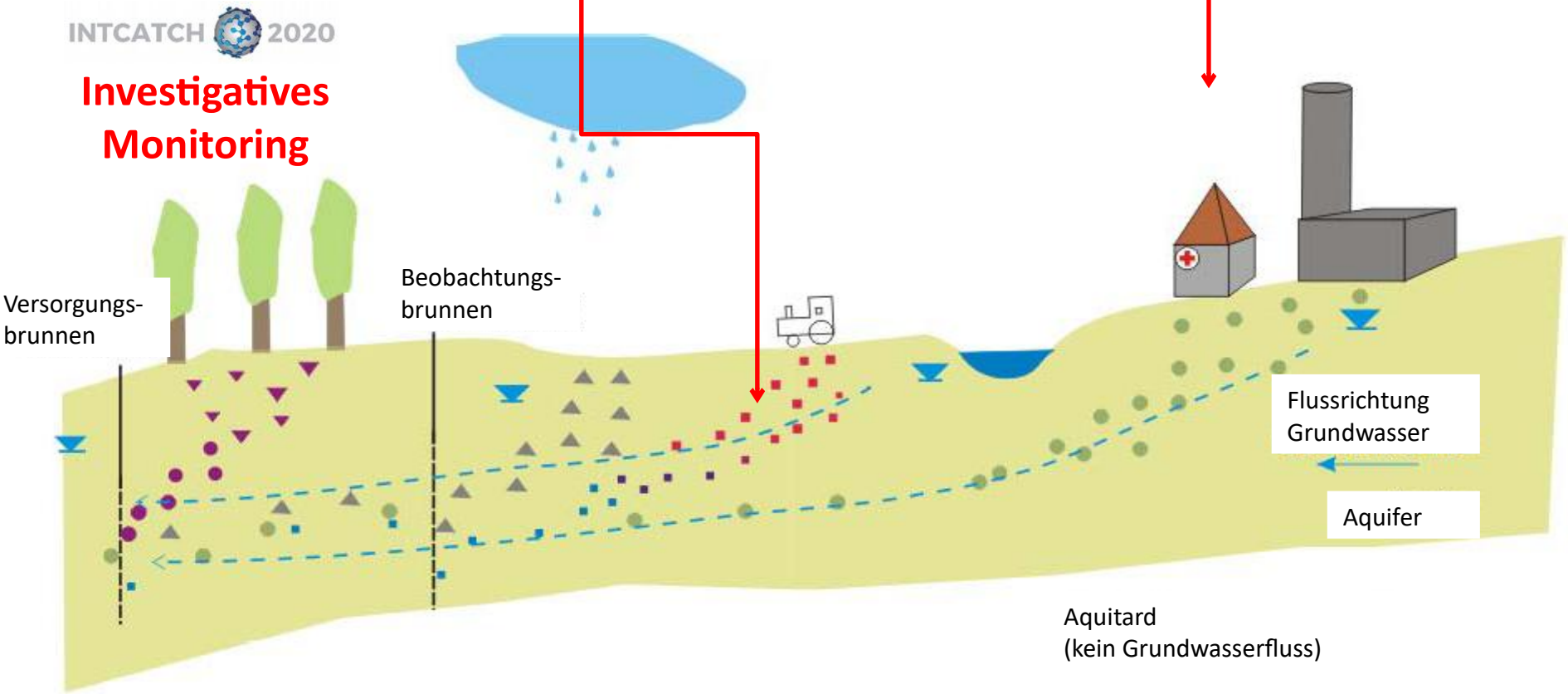
**Mögliche Lösungsansätze:**

- **Non-target?**
- **zeitlich und örtlich höher aufgelöstes Monitoring?**
- **Indikatoren?**

# Mikroschadstoffe als Indikatoren für Prozesse und Quellen

INTCATCH 2020

**Investigatives Monitoring**




**Valsartansäure = geklärtes Abwasser**

**Koffein = ungeklärtes Abwasser**

# Was sind Mikroschadstoffe ?

- **<u>Organische</u> Verbindungen meist anthropogenen Ursprungs**

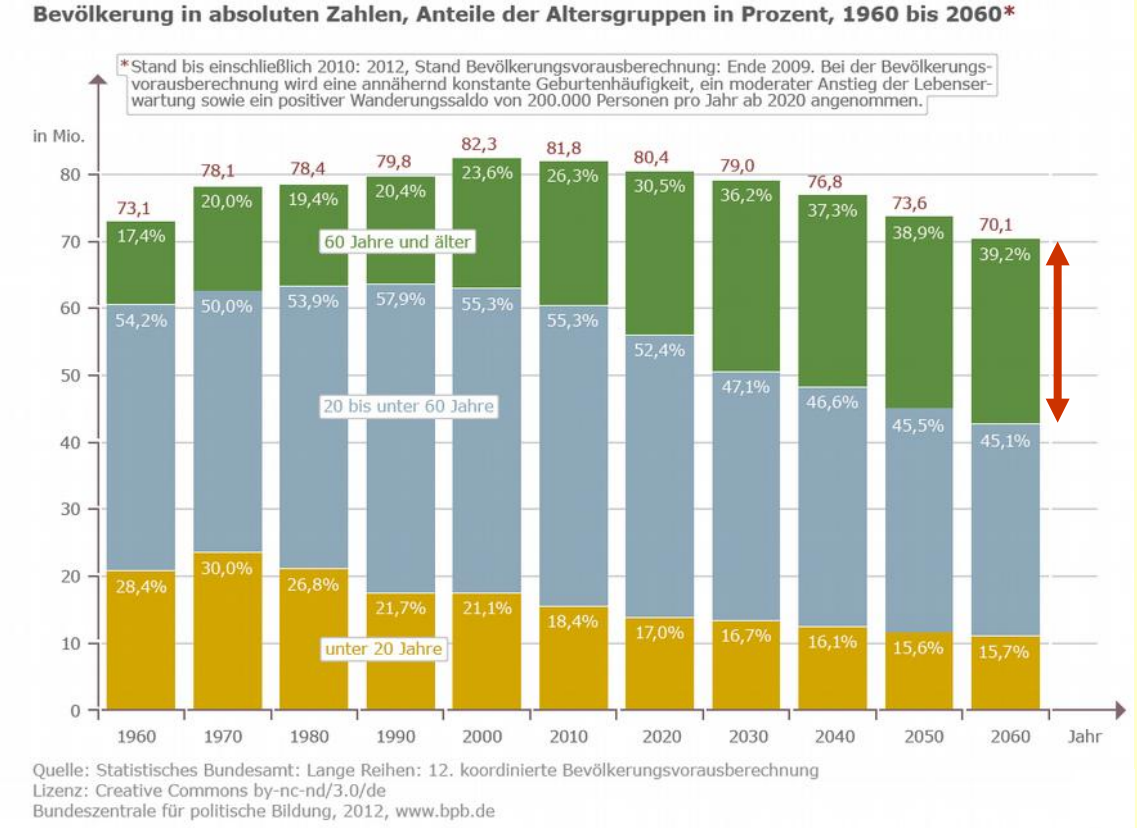
## <u>Humanarzneimittel</u>

- 2671 Wirk- und Zusatzstoffe in 9000 Arzneimittel
- Verbrauch in Deutschland: **40.000 t/Jahr** (2013)

Quellen: Rote Liste, UBA

## <u>Genussmittel</u>

- künstliche Süßstoffe
- Koffein, Nikotin…



# Was sind Mikroschadstoffe ?

## Veterinärpharmaka

- Antibiotika in der Intensivtierhaltung

## Pflanzenschutzmittel (PSM)

- rund 270 Wirkstoffe in Deutschland als **PSM** zugelassen
- in 753 Mitteln, ca. **35.000 t/Jahr (2016, ohne inerte Gase)**

http://www.bvl.bund.de

## sonstige

- Korrosionsschutzmittel
- Körperpflegemittel
- Biozide:
  ca. **55.000 t/Jahr**, 2016,
  260 Wirkstoffe, 60 Pestizide, 75% Desinfektionsmittel
  in >40.000 Produkten

http://www.umweltrat.de
Umweltgutachten 2016

**Konzentrationsbereiche: ng/L–mg/L, je nach Wassertyp**

# Grenzwerte ?

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pestizide | 35.000 t/Jahr | | **Grenzwert** Summe PSM 500 ng/L (270 Wirkstoffe, 2 bis 100 ng/L einzeln) |
| Pharmaka | 40.000 t/Jahr | } | GOW **Empfehlung** 100 ng/L bis 3000 ng/L |
| Biozide | 55.000 t/Jahr | | (pro Einzelsubstanz, 2931 Wirkstoffe) |

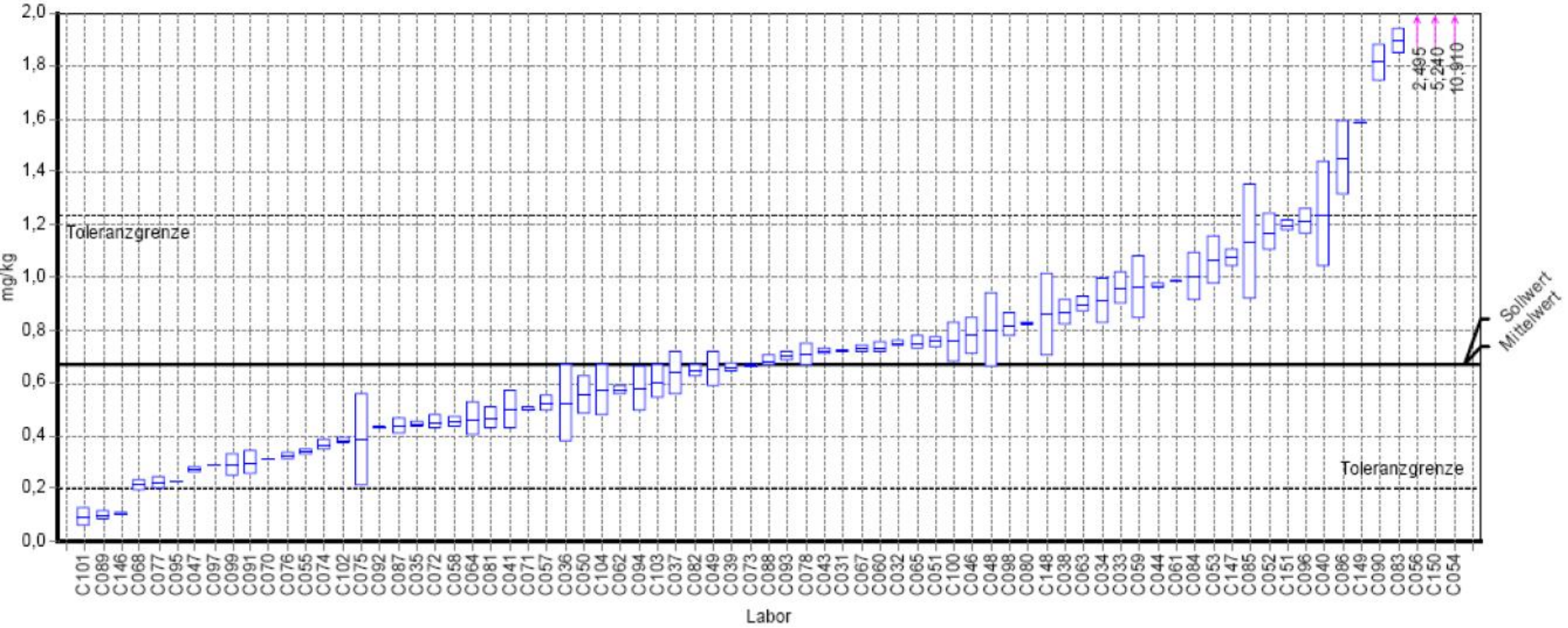
# Grenzwerte und Analytik: Mess(un)genauigkeit

**Probe: PAK_ELE3**

| | |
|---|---|
| Mittelwert: | 0,669 mg/kg |
| Sollwert: | 0,669 mg/kg (empirischer Wert) |
| Rel. Wiederhol-STD (Vr, rel): | 7,56% |
| Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): | 56,46% |
| Rel.Soll STD: | 25,00% (Limited) |

**Merkmal: DIBENZAH**

| | |
|---|---|
| Probe: | PAK und Elemente in Boden, Niveau 3 |
| Merkmal: | Dibenz[ah]anthracen |
| Methode: | DIN 38402 A45 |
| Anzahl Labore: | 75 |
| Toleranzgrenzen: | 0,197 - 1,239 mg/kg (\|Zu-Score\| < 3,00) |

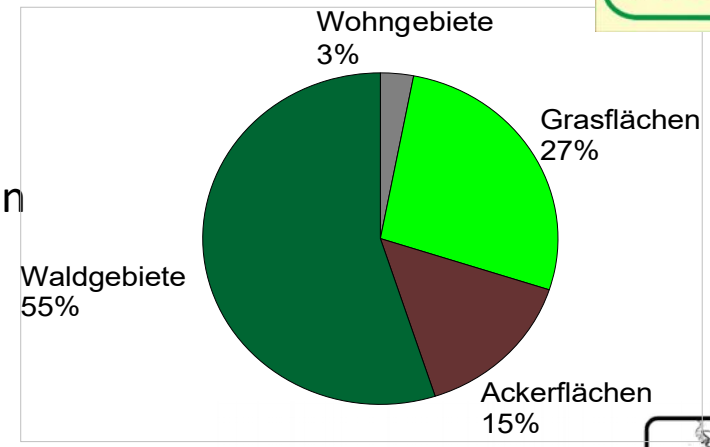


# Vorrausetzungen für Einsatz als Indikatoren

- muss im Wasserkreislauf detektierbar sein
- bis zu einem gewissen Grad löslich sein
- spezifisch für die Quelle sein
- Transportverhalten sollte bis zu einem gewissen Grad bekannt sein
- Daten über die Stabilität müssen vorhanden sein

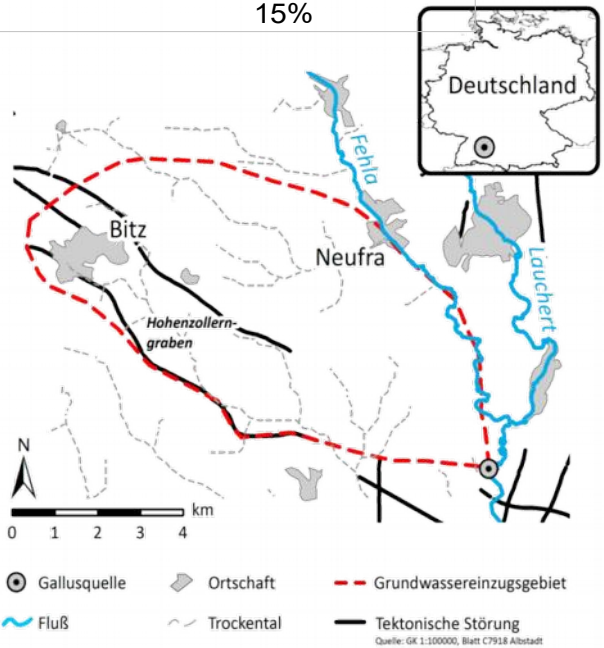
# Mikroschadstoffe im Rohwasser (Karsteinzugsgebiet)

- Größe des Einzugsgebietes: 45 km²
- dünn besiedelt: ~ 4.000 EW
  1 Stadt, 1 Ort, verteilt einzelne Höfe
- Mischwasserkanalisation; Regenrückhaltebecken
- Gallusquelle øQ = 500 L/s

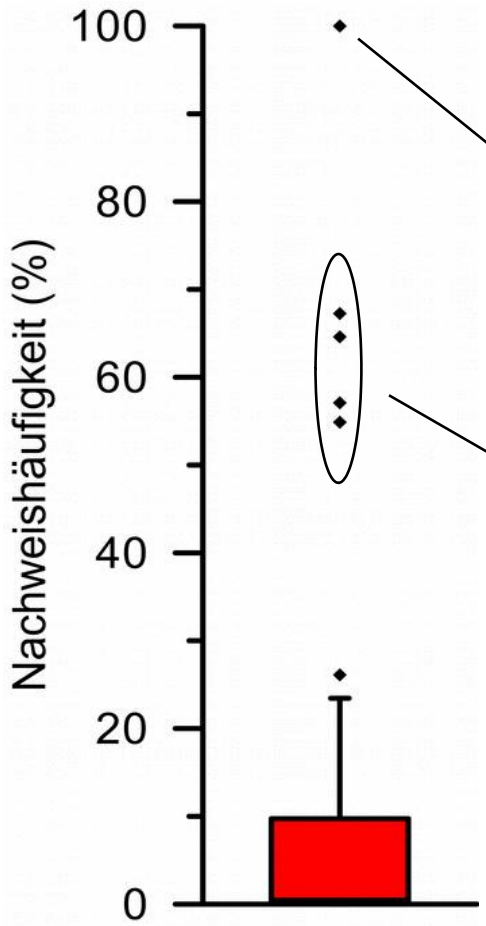



- **Quelle genutzt zur Trinkwassergewinnung für 40.000 Einwohner,**
- **episodenhaft coliforme Keime**
- **Verdacht: Hühnerhof trägt maßgeblich zur Keimbelastung bei**

**4000 Menschen, 40 000 Hühner**



# Mikroschadstoffe im Rohwasser (Karsteinzugsgebiet)




- **22 von 54 Stoffen nie nachgewiesen**
- **11 Stoffe in weniger als 5% der Proben (226 Quellwasserproben in 9 Monaten)**

**zur Erinnerung: nur 4000 Einwohner**

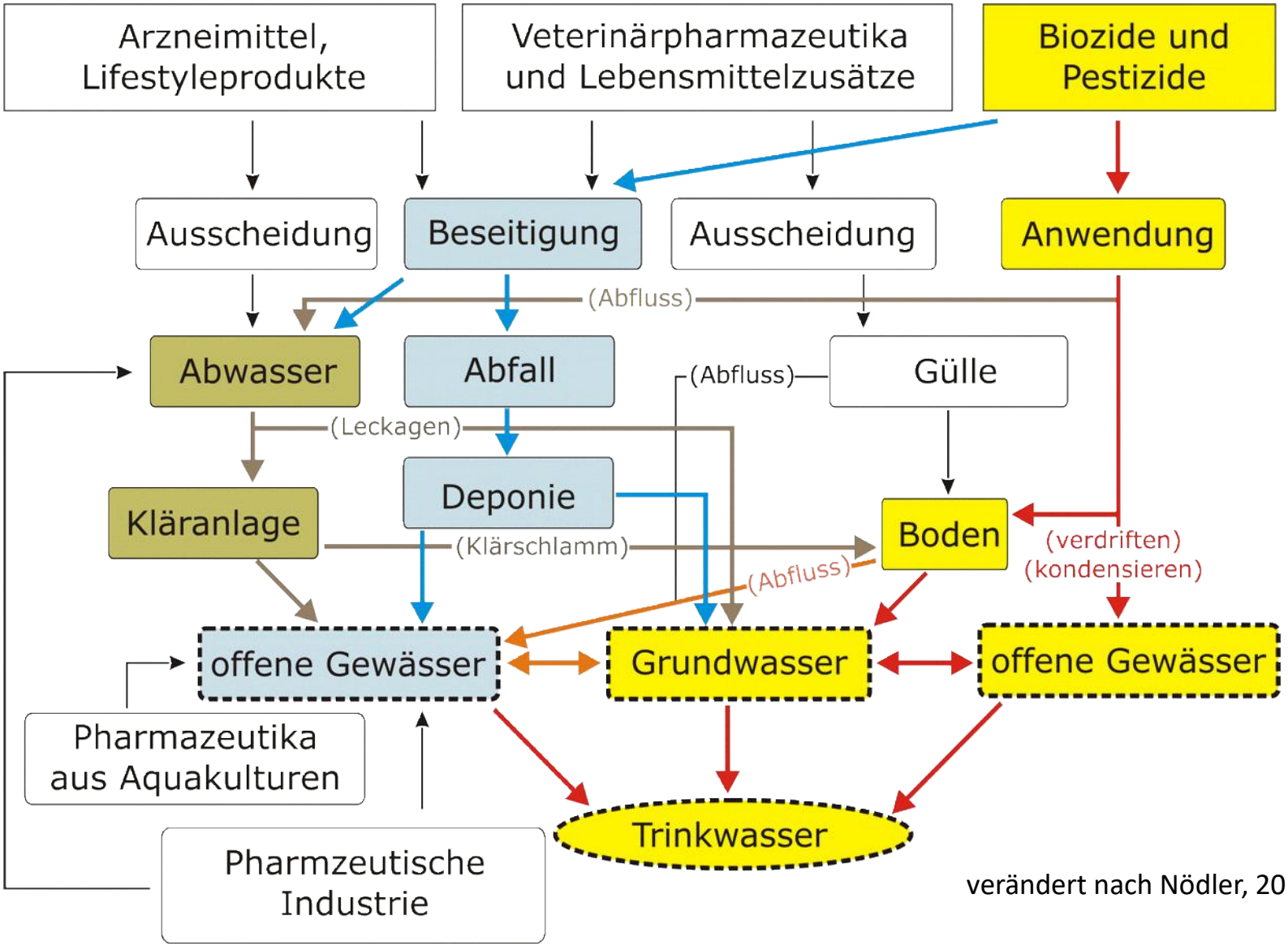
Atrazin & Desethylatrazin
(Atrazin seit 1992 in Deutschland verboten)

Coffein, Coffein-Metabolite & Carbamazepin
(kaffeetrinkende epileptische Hühner ?)

**Hohe Varianz an Karstquellen**

Reh R, Hillebrand O, Geyer T, Nödler K, Licha T, Sauter M (2014): Charakterisierung des Transports organischer Spurenstoffe in zwei Karstsystemen- Ein Vergleich. Grundwasser 19(4): 251–262.

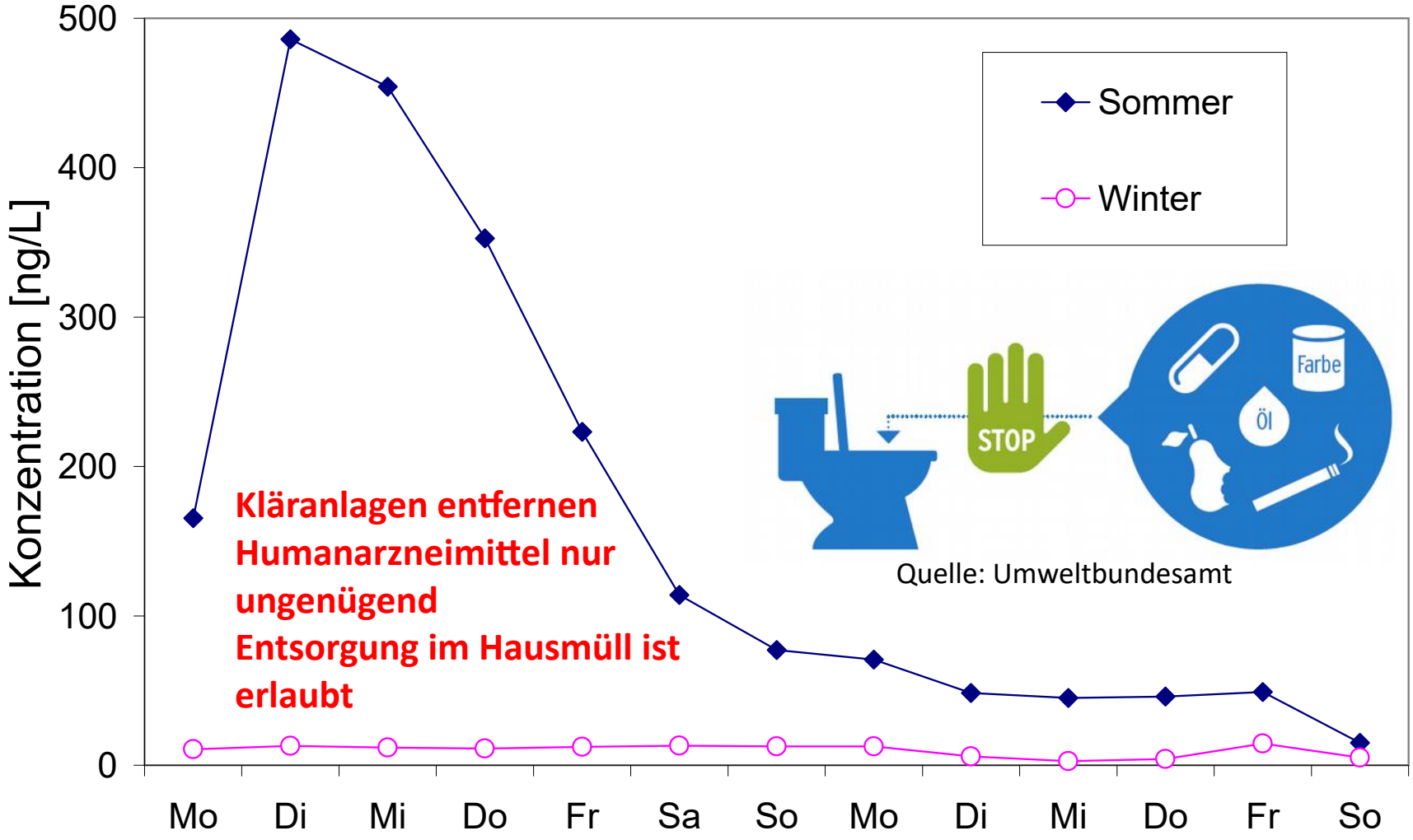
# Eintragspfade




verändert nach Nödler, 2013

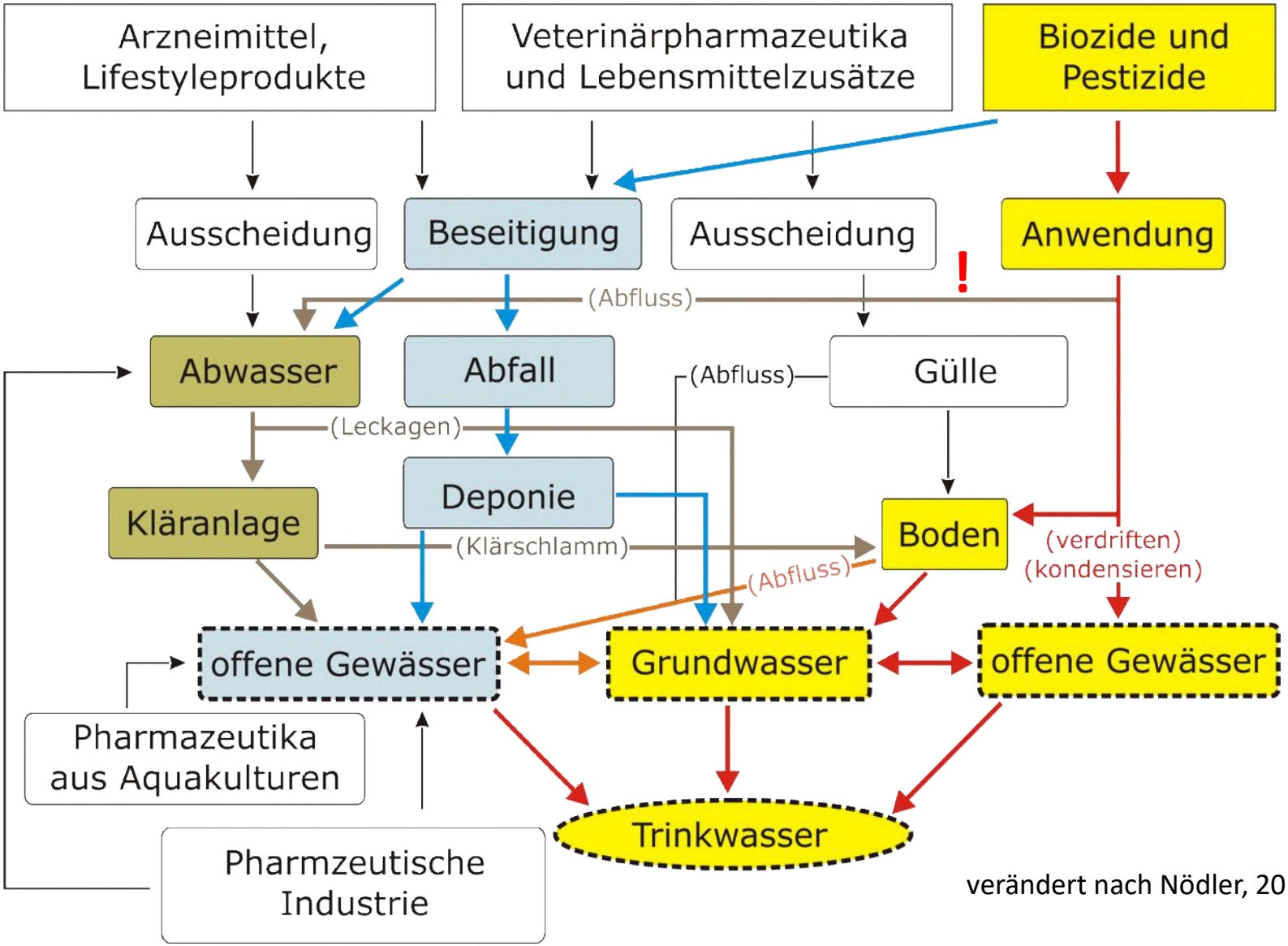
# Folgen unsachgemäßer Entsorgung

**Primidon in Leine, nach Kläranlage Göttingen**




Quelle: Umweltbundesamt

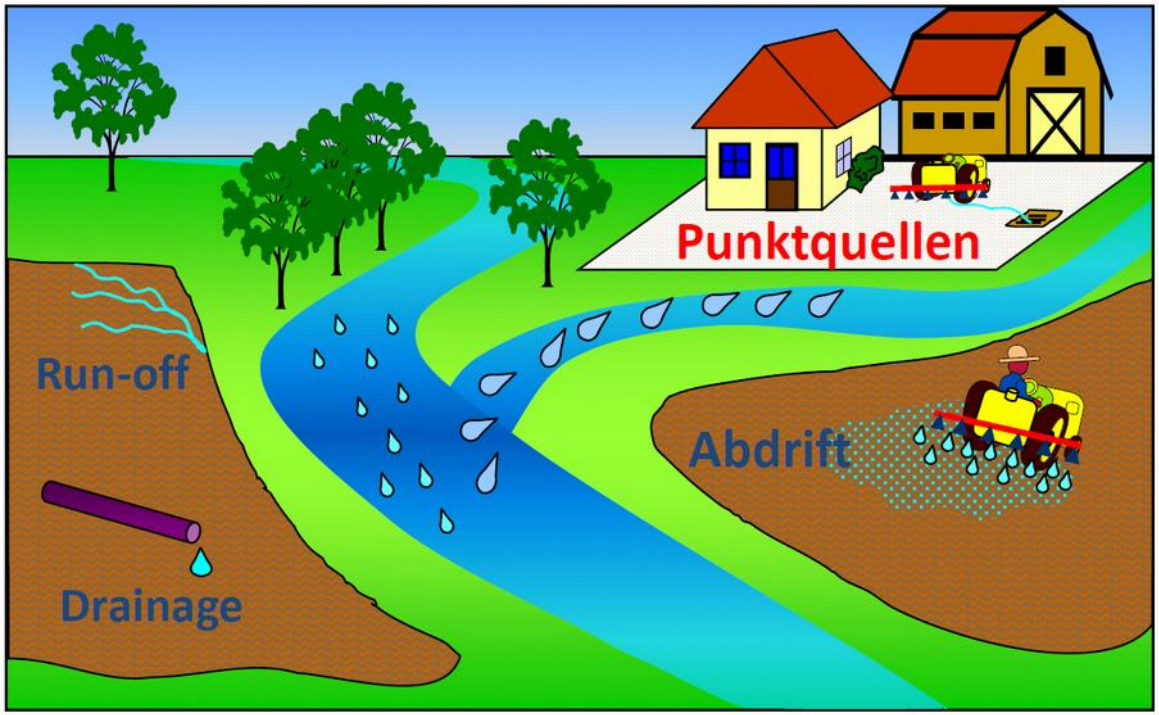
# Eintragspfade




verändert nach Nödler, 2013

# Minimierung von Einträgen

- Einhaltung von Auflagen (z. B. Gewässerabstand, Windgeschwindigkeit, Regen)
- Vermeidung von Punkteinträgen




5 % Drift
30 % Run-off

vom Feld (Diffuse-einträge) Können reduziert werden

> 50 % Punkt-einträge

Punkteinträge vom Hof Können weit-gehend ver-mieden werden

# Spritzenreinigung

- Technisch bedingte Restmengen verdünnen und auf einem Teilstück der behandelten Fläche aufbringen
- Behälterinnenreinigung mit der Verdünnungsflüssigkeit möglichst gleichzeitig durchführen
- Geräteaußenreinigung auf der Behandlungsfläche
- Ungereinigte Geräte auf versiegelten Flächen nur unter Dach abstellen

Pflanzenschutzmittelreste dürfen auf keinen Fall in die Kanalisation oder in Gewässer gelangen

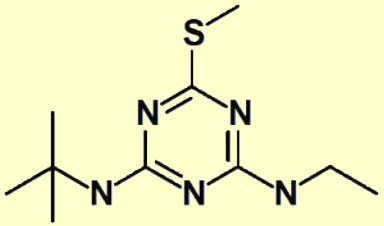
# Energetische Sanierung und Pestizide

## oder: Vom Acker auf die Fassade

- Dämmung verhindert Feuchtigkeitsaustausch:
  Pestizideinsatz nötig gegen Algen und Schimmel
- 900 Mio. Quadratmeter bis 2012 im deutsch-sprachigen Raum verbaut (Fraunhofer IRB)
  entspricht 0,5% landwirtschaftlicher Flächen in Deutschland

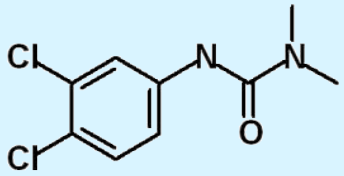
**Terbutryn: als Herbizid in der Landwirtschaft seit 1997 verboten**

- endokrin wirksamer Stoff
- gilt als wassergefährdend*
- pro Jahr, Geschoss und Hektar: 0,2 kg Terbutryn*




**Diuron: zur Behandlung von Gleisen seit 1996 verboten**

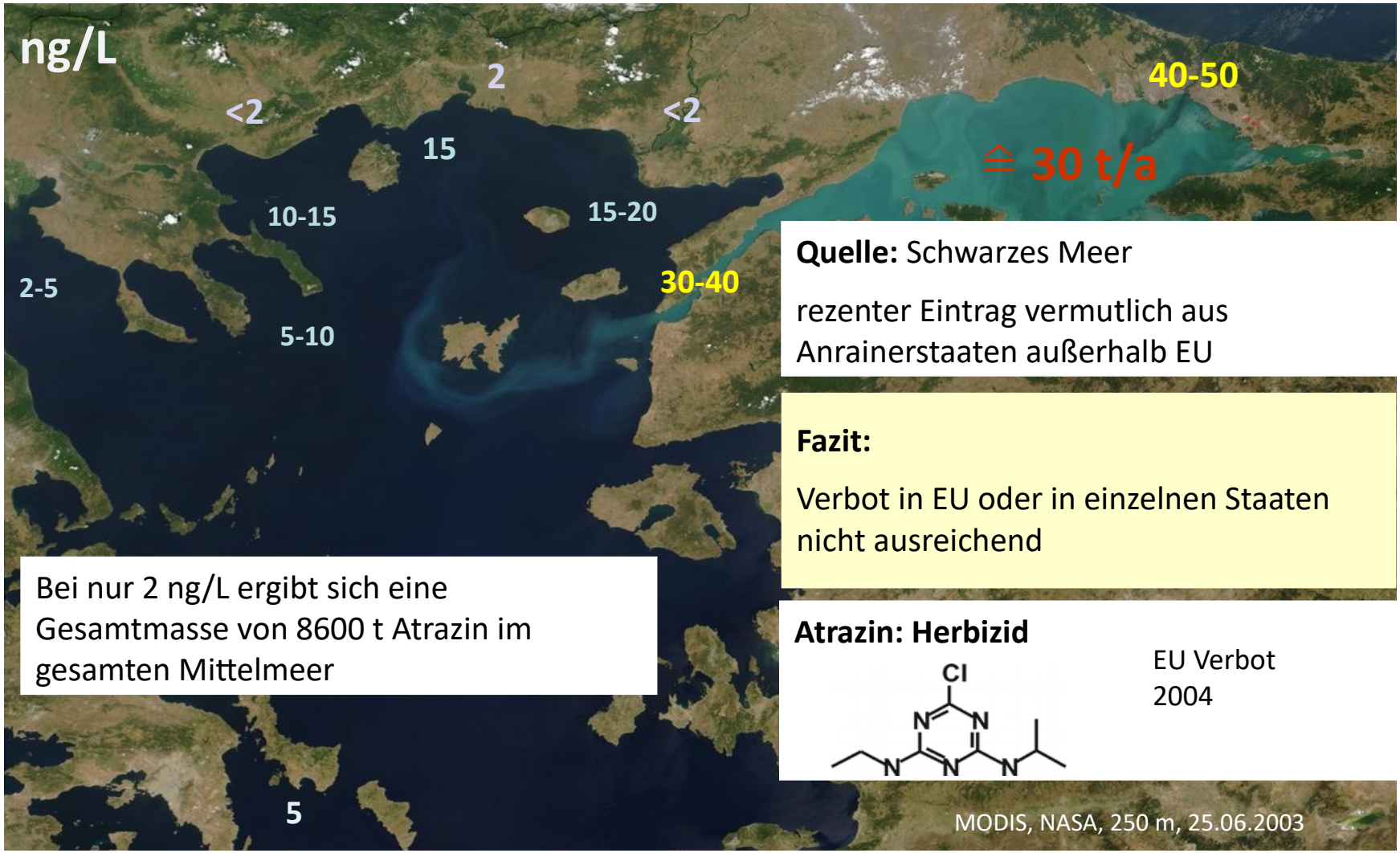
- gesundheitsschädlich, ökotoxisch und persistent
- gilt als stark wassergefährdend*
- pro Jahr, Geschoss und Hektar: 0,5 kg Diuron*




* Landwirtschaft Pestitzidanwendung: 2,8 kg pro Hektar und Jahr

* Umweltbundesamt (UBA), Austrag findet hauptsächlich in den ersten 5-25 Jahren statt, je nach Material

# Atrazin im östlichen Mittelmeer




**Quelle:** Schwarzes Meer

rezenter Eintrag vermutlich aus Anrainerstaaten außerhalb EU

**Fazit:**

Verbot in EU oder in einzelnen Staaten nicht ausreichend

Bei nur 2 ng/L ergibt sich eine Gesamtmasse von 8600 t Atrazin im gesamten Mittelmeer

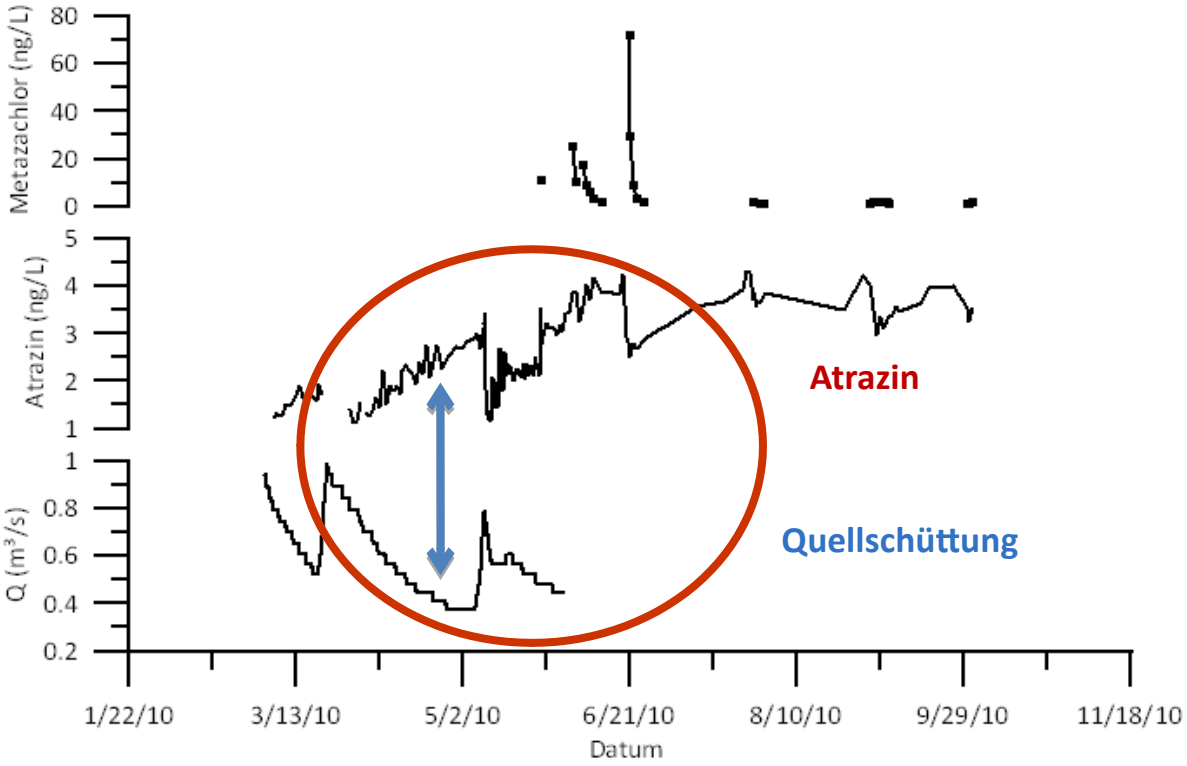
**Atrazin: Herbizid**




EU Verbot 2004

Nödler K, Licha T, Voutsa D (2013): Twenty years later – atrazine concentrations in selected coastal waters of the Mediterranean and the Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin 70: 112–118.

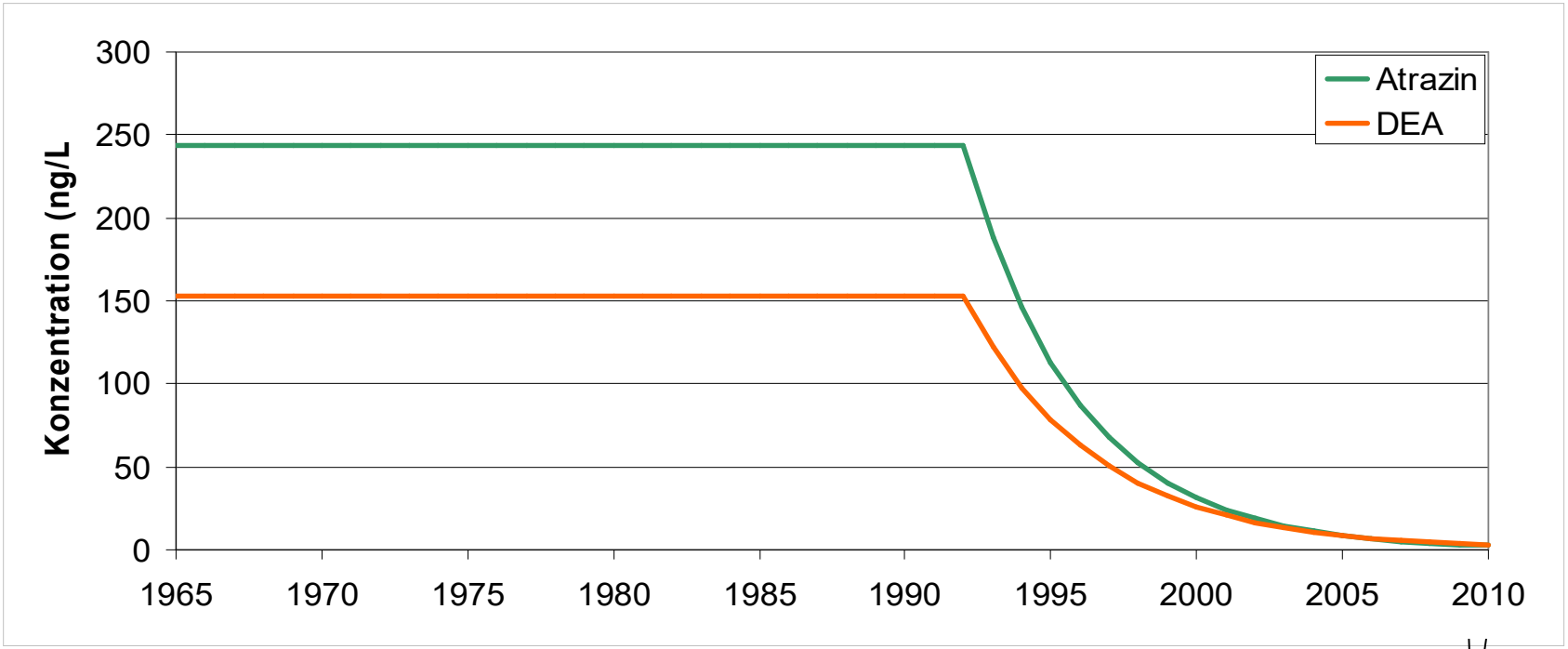
# Indikatoren für dynamische Systeme
## (Karstgrundwasserleiter)




**Atrazin und Desethylatrazin (verboten seit 1992)**

- Verdünnt während der Quellschüttung
- Befindet sich in der Matrix: Langzeitkontamination (5% entfernt seit 1970er)

# Versuch einer Massenbilanz (Karsteinzugsgebiet)



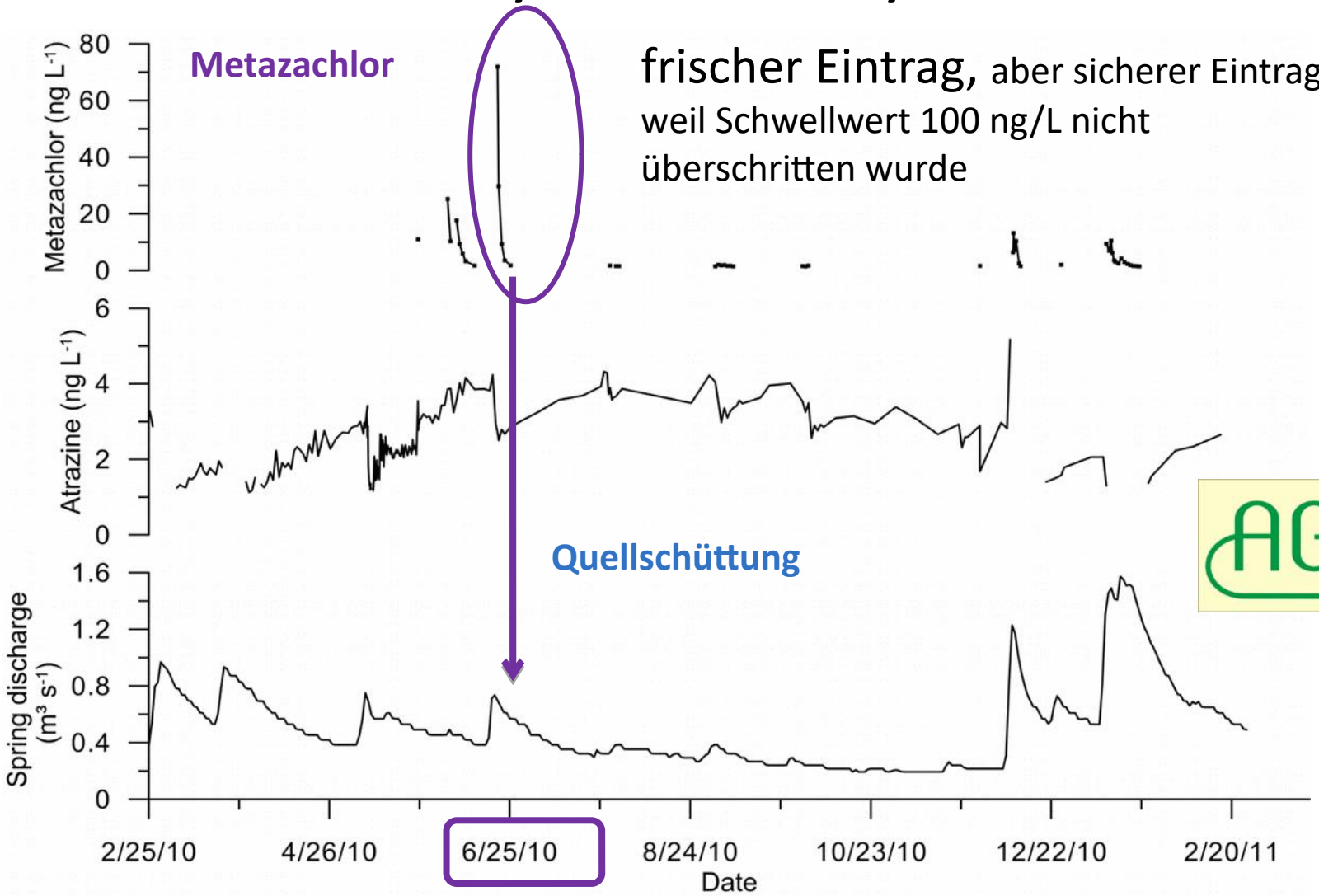

geschätzter Austrag über Quelle (øQ = 500 L/s):
→121 kg Atrazin
→ 76 kg DEA (entspricht 88 kg Atrazin)

➔ insgesamt nur geschätzte 209/3100 = 6,7% ausgetragen

Verbleib des Restes?
→ andere Metabolite, Gesteinsmatrix

Jahresmessung
c (Atrazin) = 2,4 ng/L
c (DEA) = 2,8 ng/L

# Indikatoren für dynamische Systeme (Karstgrundwasserleiter)




frischer Eintrag, aber sicherer Eintrag, weil Schwellwert 100 ng/L nicht überschritten wurde

Hillebrand, O., Nödler, K., Geyer, T., Licha, T., 2014. Pesticide dynamics during one year at a karst spring. Science of the Total Environment 482–483, 193–200.

# Gewässer: Woher kommen die Nährstoffe?

**Süßer See, 20 km westlich von Halle/Saale**

seit 2003[1]
keine Einleitung von geklärtem Abwasser

Volumen:
11,5 Mio $m^3$

Verweilzeit:
ø1 Jahr

[1]laut Abwasserzweckverband Eisleben-Süßer See

**Ergebnisse Probenahme Mai 2013***

Im See befinden sich derzeit gesamt:

- 0,5 kg Antiepileptika
- 1 kg Rostschutzmittel
- 1 kg Schmerzmittel
- 3 kg Blutdrucksenker
- 15 kg künstliche Süßstoffe

**Fazit aus Massenbilanz:**

- Über 70% des Nährstoffeintrages weiter durch kommunale Abwässer bedingt
- d.h. Hauptquelle für Nährstoffe bislang nicht eliminiert
- Pauschale Verurteilung der Landwirtschaft aufgrund ungenügender Datenlage

*basierend auf Stoffauswahl am GZG, 2013

unveröffentlicht

# Gewässer: Woher kommen die Nährstoffe?

Volumen:
11,5 Mio $m^3$

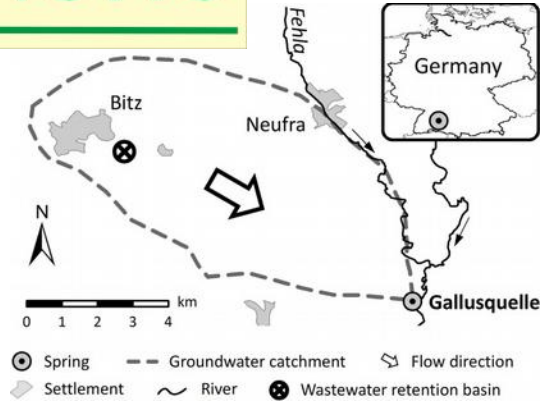
Verweilzeit:
ø1 Jahr

**Fazit aus Massenbilanz:**

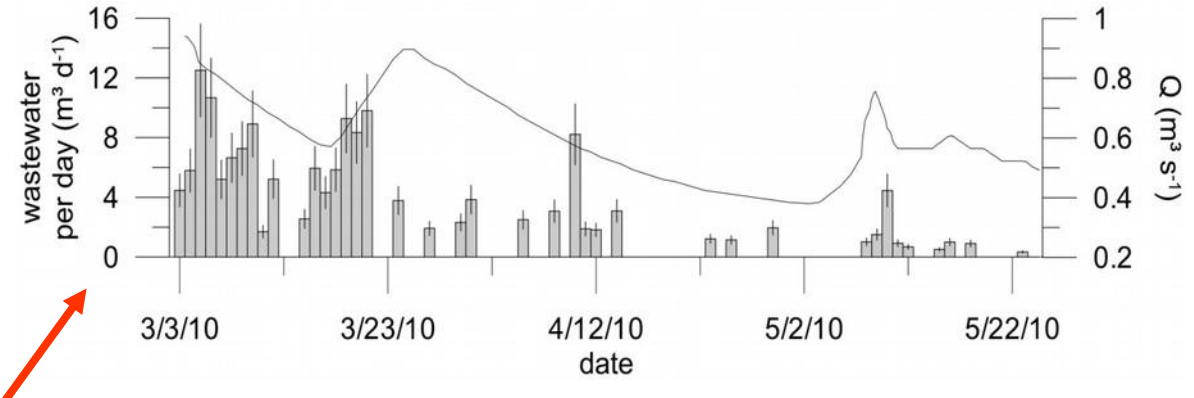
- Über 70% des Nährstoffeintrages weiter durch kommunale Abwässer bedingt, und zwar ungeklärte aus umliegenden Dörfern und Kleingärten
- d.h. Hauptquelle für Nährstoffe bislang nicht eliminiert
- Pauschale Verurteilung der Landwirtschaft aufgrund ungenügender Datenlage

**Mikroschadstoffe helfen Herkunft von Nährstoffen aufzuklären und zu wichten**

# Quantifizierung der Abwasserbelastung einer Karstquelle mit Hilfe von Koffein



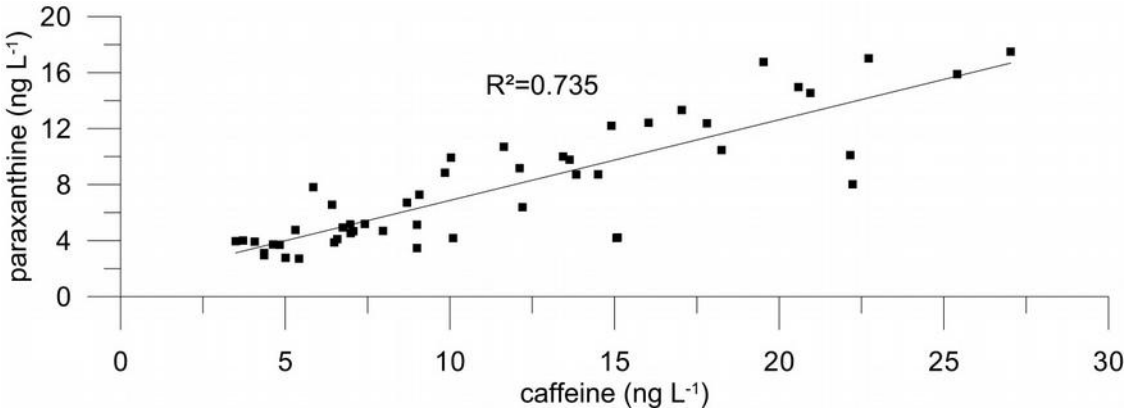

Abschätzung der Input-Funktion




positive Korrelation zwischen Koffein und Paraxanthin bestätigt ***unbehandeltes Abwasser*** als Quelle

$$WW = \frac{c \times WC \times Q}{I}$$

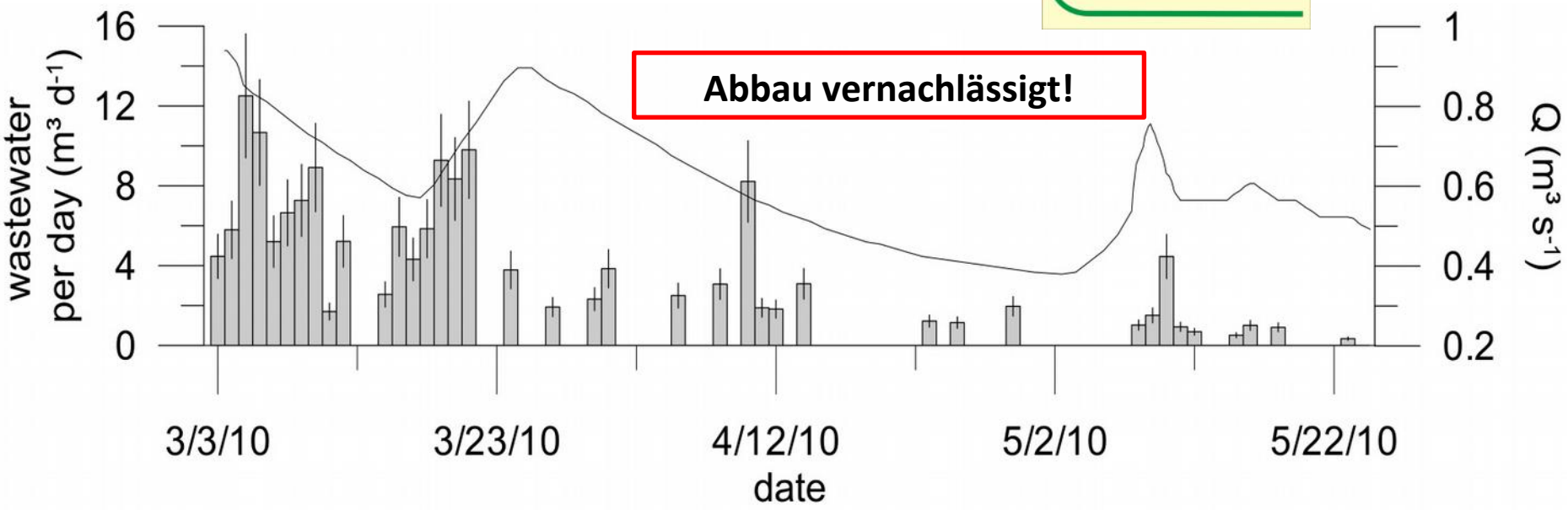
W: Menge an Abwasser an der Quelle pro Tag
Konzentration von Koffein an der Quelle
C: täglicher Wasserverbrauch pro Person
Quellschüttung
Belastung von Koffein im Abwasser



# Quantifizierung der Abwasserbelastung einer Karstquelle mit Hilfe von Koffein

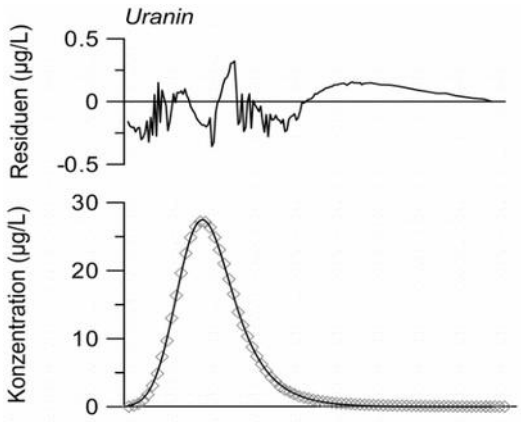
- Wasserverbrauch WC = 134 L $d^{-1}$ $Person^{-1}$
- Koffeinbelastung I = 15,8 ± 3,8 mg $d^{-1}$ $Person^{-1}$
- Standardabweichung der Methode: 6,2%
- durchschnittliche Abwasserbelastung
  WW = 2,2 ± 0,5 $m^3$ $d^{-1}$

$$WW = \frac{c \times WC \times Q}{I}$$



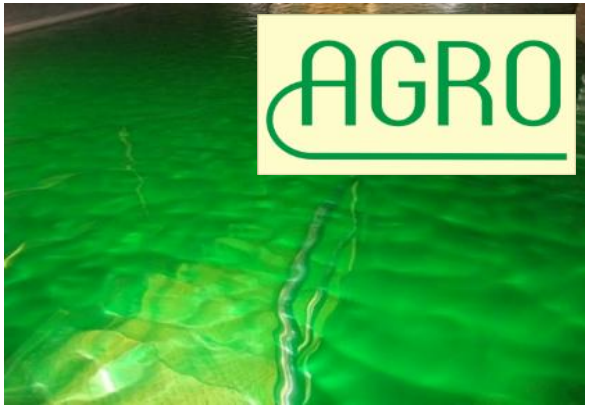

Hillebrand O, Nödler K, Licha T, Sauter M, Geyer T (2012): Caffeine as an indicator for the quantification of untreated wastewater in karst systems. Water Research 46(2): 395–402.

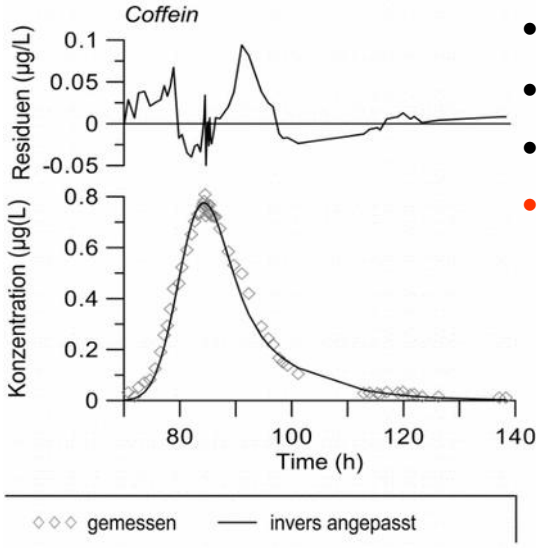
# Tracertest mit Koffein zur Bestimmung des Stoffverhaltens = Quantifizierung




Modellierung mit CXTFit 2.0

- v = 35 m/h
- D = 135 m²/h
- α = 8,91E-3 1/h
- $\theta_m$ = 0,9683
- **Wiederfindung = 49%**




- µ = 0,0067 1/h; **$T_{1/2}$= 103,7 h**
- β = 0,934
- R = 1,046 (Peak resolution!)
- **Wiederfindung = 27,5%**
  **( ≈Hälfte der Fluoreszenz)**

Hillebrand O, Nödler K, Licha T, Sauter M, Geyer T (2012): Identification of the attenuation potential of a karst aquifer by an artificial dualtracer experiment with caffeine. Water Research 46 (16): 5381–5388.

durchschnittliche reale Abwasserbelastung der Quelle:
= 4,5 ± 0,7 $m^3$ $d^{-1}$

= ca. 0.5% der gesamten Abwassermenge im Einzugsgebiet

**Quelle:** Abwasserleckagen mit direkter Systemanbindung

# Effizienteste Maßnahme zur Verbesserung der Rohwasserqualität (Gallusquelle)

Ertüchtigung von Abwassersystem und RÜB als **technische Maßnahme** im Rahmen des Risikomanagements

- Monitoring des Quellwassers auf organische Spurenstoffe
  25.02.2010 – 16.02.2011 → 356 Tage; 283 Proben
- Coffein: **67%** Detektionsfrequenz, **123 ng/L** maximale Konzentration

- 2011-heute → 193 Proben
- Coffein: **11%** Detektionsfrequenz, **21 ng/L** maximale Konzentration

→ **Geringerer Anteil „frischen" Abwassers in der Gallusquelle!**

→ **Deutlicher Rückgang an E.coli**

→ **Hühnerhof war nicht die Quelle der Verunreinigung: Einstellung des Betriebes hätte nicht zur Verbesserung der Wasserqualität beigetragen**

Hillebrand O, Nödler K, Licha T, Sauter M, Geyer T (2012): Caffeine as an indicator for the quantification of untreated wastewater in karst systems. Water Research 46(2): 395–402.

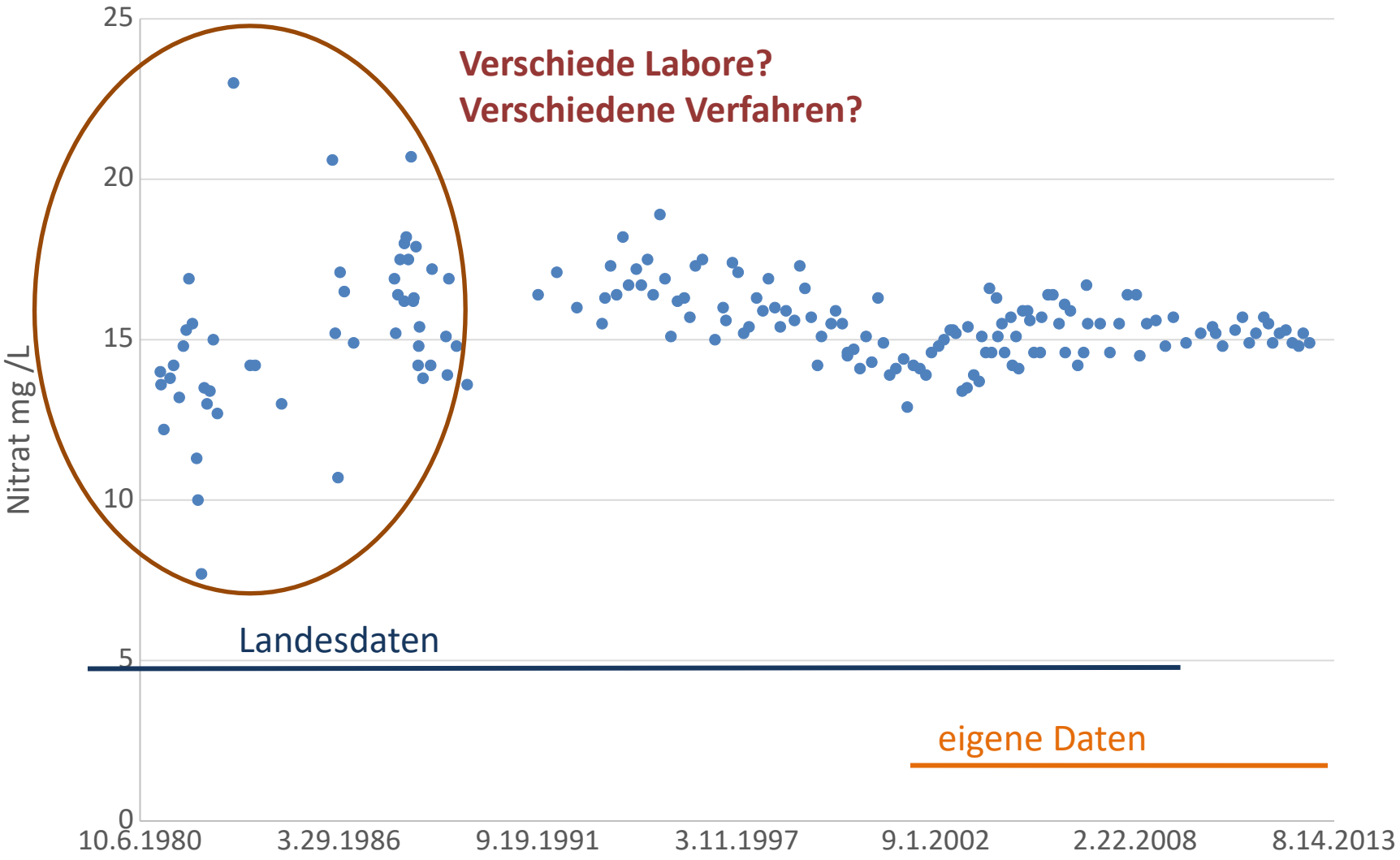
# Nitratentwicklung im Grundwasser

Abhängig von

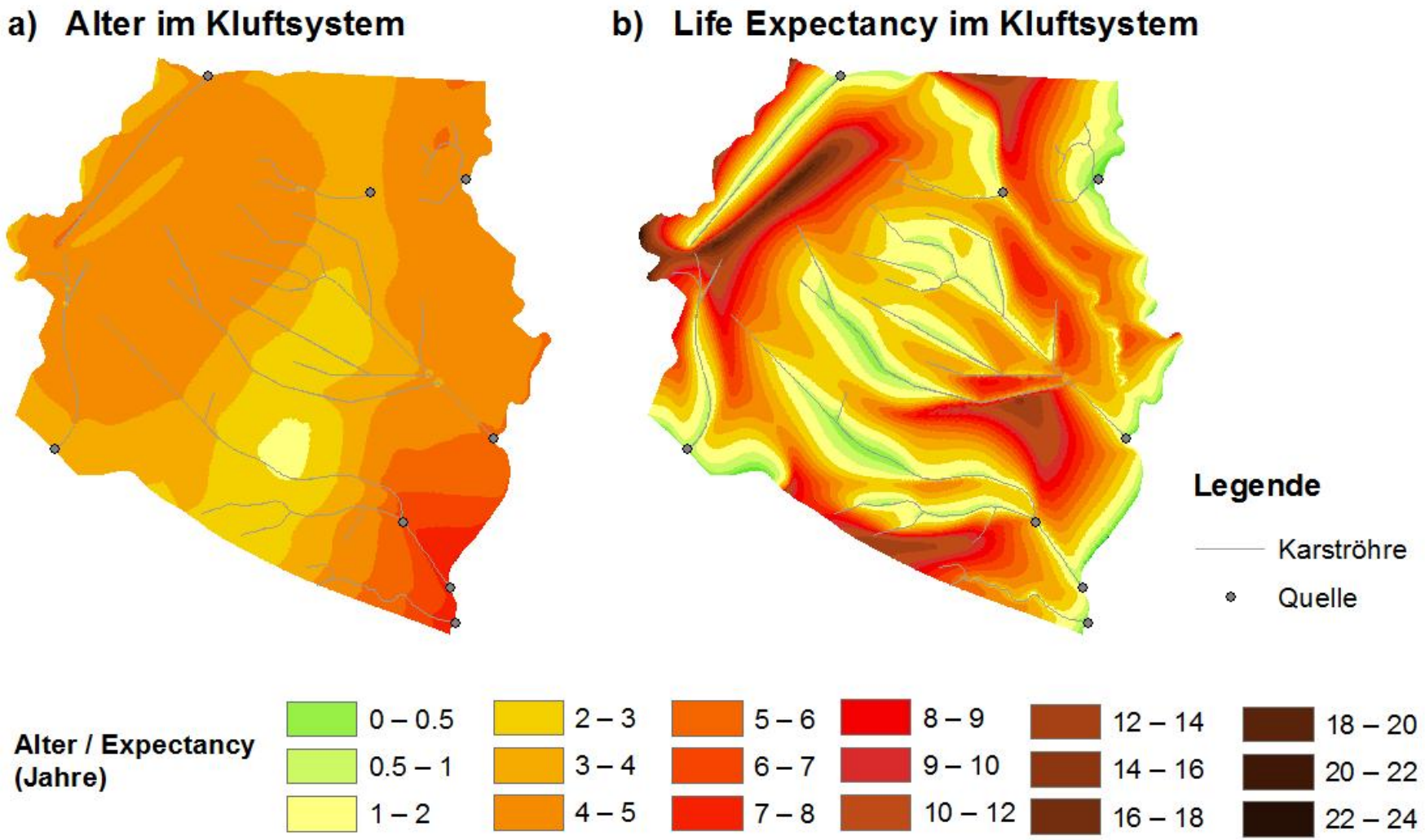
- Nitrataufgabe (mineral. Dünger / organischer Dünger)
- Nitratreduktionskapazität
- Flurabstand
- Verweilzeit vom Boden bis zum Grundwasser
- Grundwasserneubildung
- Geologie
- **Probenahmestrategie (wann, wo, wie oft?)**
- **chemische Analytik für Langzeittrends**

- **Achtung: schlecht angeschlossene Brunnen oder mit ungenügender Abdichtung können falsche Werte anzeigen**

# Nitratentwicklung (Gallusquelle)



# Wasseralter (Gallusquelle)



# PSM-Metaboliten zur Verweilzeitbestimmung

- PSM und deren Metaboliten besitzen aufgrund Ihrer Zulassungs- und Einsatzzeiträume einen **zeitlichen Fingerabdruck**

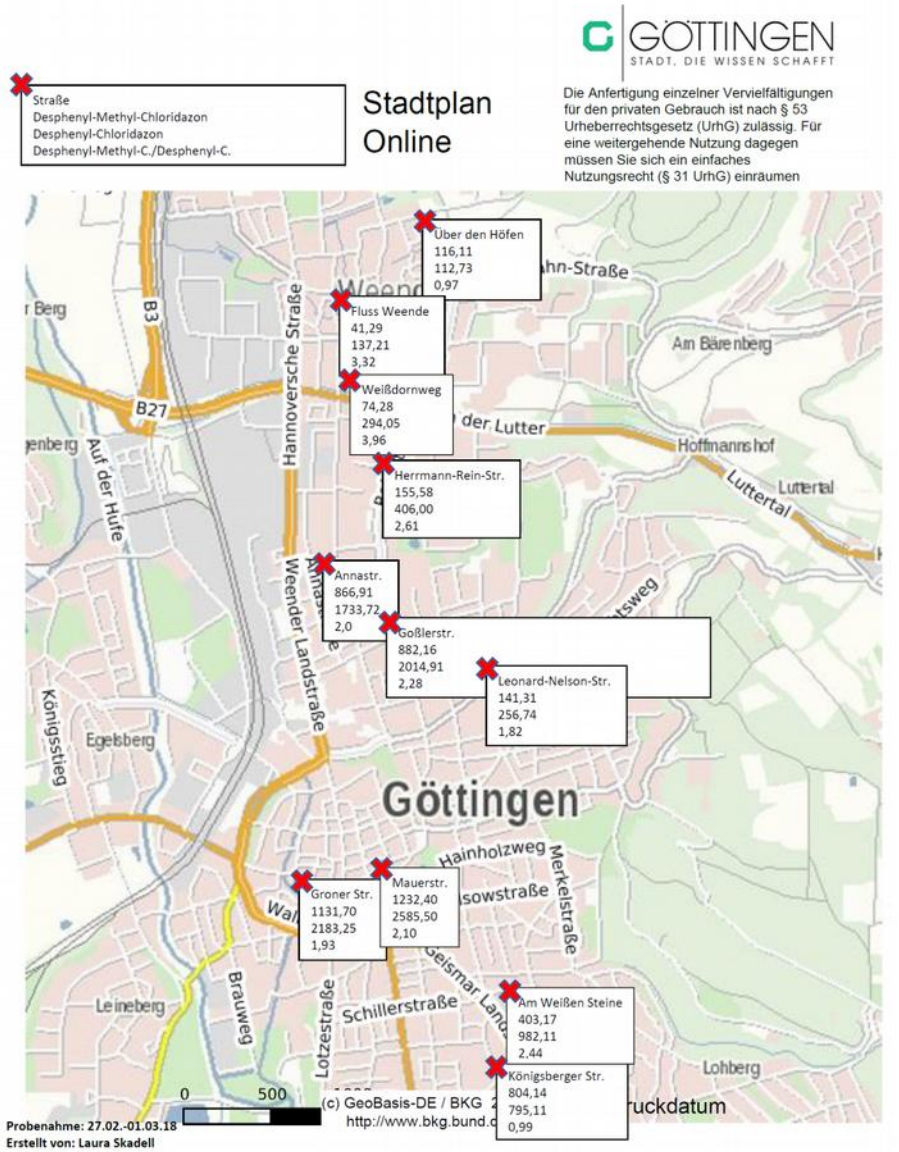
- PSM Metaboliten müssen **eindeutige Metaboliten sein**, d.h. nur aus dem PSM stammen und keine anderen Quellen haben (AMPA entsteht auch als Abbauprodukt von stickstoffhaltigen organischen Aminopolyphosphonaten wie ATMP, EDTMP und DTPMP (z.B. als Enthärter in Waschmitteln etc.); Anteil AMPA Landwirtschaft gegenüber anderen Quellen derzeit nicht erfasst, aber vermutlich mindestens gleichwertig

- Dieser **Fingerabdruck** lässt sich nutzen, um die **Verweilzeit des Nitrates** vom Boden bis ins Grundwasser unter einer Fläche abzuschätzen

- Dieser Wert ist wichtig, um zu wissen, wann und ob **Maßnahmen zur Verminderung** des Nitrateintrages greifen, bzw.. an welchen Stellen Maßnahmen besonders effizient sind

- Dazu reicht eine Palette aus ca. 30 PSM und deren nicht relevante Metaboliten schätzungsweise aus

# Metabolitenverhältnisse im Trinkwasser




Chloridazon und seine nicht relevanten Metaboliten Desphenylchloridazon (B) und Methyldesphenylchloridazon (B1) Enthalten Informationen zum Eintrag

**Metabolitenverhältnis:**

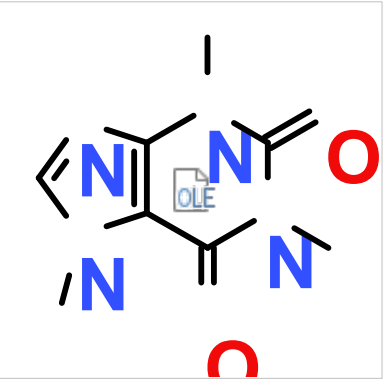
1:1 bis 1:3 (Stadtgebiet)

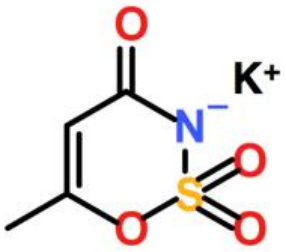
1:50 (Landkreis)

(0,2 – 300 GW Niedersachsen)

# Beispielindikatoren

- Koffein und Metaboliten: Rohabwasser
- Süßstoffe: (un)behandeltes Abwasser
- Valsartansäure: behandeltes Abwasser
- (Diclofenac/Ibuprofen: Abbaupotential)
- Eintrag Nitrat (Verursacherprinzip):
  PSM Metabolite/Süßstoffe/Tierarzneimittel
- Pestizide/Metaboliten: Verweilzeit



# Zusammenfassung

1. Landwirtschaft wird oft pauschal verurteilt, ohne dass es sich auf wissenschaftlich fundierte Fakten stützt
2. Kenntnis zur Herkunft von Kontaminationen ist wichtig zum Ergreifen und Bewerten von Maßnahmen zur Verbesserung der Wasserqualität. Dazu eignen sich Mikroschadstoffe.
3. Mikroschadstoffe sind essentieller Bestandteil des investigativen Monitorings
4. Mehr Information über Systeme statt mehr Daten ist essentiell um Verursacher und Maßnahmen abzuleiten

**Umweltforensik ist wichtiger Baustein in der Wassersicherheit**

# großer Dank geht an:

- **TU Berlin/TU Freiberg**
  - *T. Scheytt*
- **Universität Oldenburg**
  - *V. Burke, A. Merthens*
- **CSIC/ UPC Barcelona, Spanien**
  - *M. Barbieri, S. Perez, C. Ayora, J. Carrera, C. Valhondo, H. Wang*
- **Aristoteles Universität Thessaloniki, Griechenland**
  - *D. Voutsa, C. Samara, E. Terzopoulou*
- **University of Verona, Italien**
  - *F. Fattone, A. Farinelli, J. Blum*
- **Ben Gurion Universität, Israel**
  - *S. Arnon, J. Laronne, N. Hillel*
- **BGR Hannover**
  - *M. Toll, A. Margane*
- **Zweckverband Wasserversorgung Zollernalb**
- **Volkswagen AG**
- **Geonik GmbH Kassel**
- **BASF AG**
- **EYATH Thessaloniki, Griechenland**
- **Environmental Sustainability Associates Ltd, UK**
- **Technital SpA, Italien**

**DLG Mitteilungen 10/2018**

PANORAMA | Wasserqualität

# Wer ist der Verursacher?

Diese Frage wird in Sachen Gewässerverunreinigung für die Landwirtschaft extrem wichtig. Denn nicht immer sind Landwirte die Verursacher von Nitrat oder Pflanzenschutzmitteln im Wasser. Tobias Licha zeigt, wie man den wahren Verursacher finden kann.

**Wollen Sie etwas für die Umwelt tun?**

**Nehmen Sie Ibuprofen statt Diclofenac !**

***Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !***