

HENRY

Hydraulic Engineering Repository

Ein Service der Bundesanstalt für Wasserbau

Periodical Part, Report, Published Version

Schlüsener, Michael; Beel, Rita; Bröder, Kathrin; Luft, Agnessa; Ternes, Thomas

Klimabedingt verändertes Muster organischer Schadstoffe in Bundeswasserstraßen

KLIWAS Schriftenreihe

Verfügbar unter/Available at: <https://hdl.handle.net/20.500.11970/105404>

Vorgeschlagene Zitierweise/Suggested citation:

Schlüsener, Michael; Beel, Rita; Bröder, Kathrin; Luft, Agnessa; Ternes, Thomas (2014):

Klimabedingt verändertes Muster organischer Schadstoffe in Bundeswasserstraßen.

Koblenz: Bundesanstalt für Gewässerkunde (KLIWAS Schriftenreihe, 51/2014).

https://doi.org/10.5675/Kliwas_51/2014_5.04.

Standardnutzungsbedingungen/Terms of Use:

Die Dokumente in HENRY stehen unter der Creative Commons Lizenz CC BY 4.0, sofern keine abweichenden Nutzungsbedingungen getroffen wurden. Damit ist sowohl die kommerzielle Nutzung als auch das Teilen, die Weiterbearbeitung und Speicherung erlaubt. Das Verwenden und das Bearbeiten stehen unter der Bedingung der Namensnennung. Im Einzelfall kann eine restriktivere Lizenz gelten; dann gelten abweichend von den obigen Nutzungsbedingungen die in der dort genannten Lizenz gewährten Nutzungsrechte.

Documents in HENRY are made available under the Creative Commons License CC BY 4.0, if no other license is applicable. Under CC BY 4.0 commercial use and sharing, remixing, transforming, and building upon the material of the work is permitted. In some cases a different, more restrictive license may apply; if applicable the terms of the restrictive license will be binding.

Verwertungsrechte: Alle Rechte vorbehalten

**KLIWAS Schriftenreihe
KLIWAS-51/2014**

**Schlussbericht
KLIWAS-Projekte 3.07 und 5.04**

**Klimabedingt verändertes Muster organischer
Schadstoffe in Bundeswasserstraßen**

Koblenz, im Dezember 2014



KLIWAS Schriftenreihe KLIWAS-51/2014

Schlussbericht
KLIWAS-Projekte 3.07 und 5.04

**Klimabedingt verändertes Muster organischer
Schadstoffe in Bundeswasserstraßen**

Autoren:

**Michael Schlüsener,
Rita Beel,
Kathrin Bröder,
Agnessa Luft,
Thomas Ternes**

Zitiervorschlag:

SCHLÜSENER, M., BEEL, R., BRÖEDER, K., LUFT, A., TERNES, T. (2014): Klimabedingt verändertes Muster organischer Schadstoffe in Bundeswasserstraßen. Schlussbericht KLIWAS-Projekt 5.04/3.07. KLIWAS-51/2014. BfG, Koblenz. DOI: 10.5675/Kliwas_51/2014_5.04
URL: http://doi.bafg.de/KLIWAS/2014/Kliwas_51_2014_5.04.pdf

Seite

Kapitel

Inhaltsverzeichnis

04		TABELLENVERZEICHNIS
04		ABBILDUNGSVERZEICHNIS
07	1	KURZFASSUNG
10	2	ZIELE
11	3	STAND DER FORSCHUNG
12	4	METHODEN
13	5	DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN
14	6	VERNETZUNG DES PROJEKTES, KOOPERATIONSPARTNER
15	7	ERGEBNISSE
15	7.1	ERREICHTER METHODISCH-WISSENSCHAFTLICHER FORTSCHRITT
15	7.1.1	BIOZIDE UND UV-FILTER
16	7.1.2	TEMPERATURABHÄNGIGE SORPTIONSSTUDIEN
17	7.1.3	TEMPERATURABHÄNGIGE ABBAUEXPERIMENTE NACH OECD 308
20	7.1.4	VERHALTEN ORGANISCHER UV-FILTER IN DER UMWELT
23	7.1.5	VORKOMMEN UND VERHALTEN VON ALGENTOXINEN
25	7.1.6	VORKOMMEN UND VERBLEIB VON ARZNEIMITTELN IM GEWÄSSER AM BEISPIEL DER ANTIDEPRESSIVA
28	7.2	KERNAUSSAGEN ZU DEN ERGEBNISSEN
30	7.2.1	ZUKUNFT
33	7.3	EINSCHÄTZUNG ZUM GRAD DER BETROFFENHEIT DES SYSTEMS WASSERSTRASSE UND DES OPERATIVEN GESCHÄFTS
34	7.4	KERNAUSSAGEN ÜBER MÖGLICHE ANPASSUNGSOPTIONEN UND HANDLUNGSEMPFEHLUNGEN
34	7.4.1	WSV IM GESCHÄFTSBEREICH DES BMVI
34	7.4.2	BMUB
36	8	DISKUSSION UND AUSBLICK
38	9	DANKSAGUNG
39	10	LITERATUR
45	11	ABKÜRZUNGEN

Seite

Tabelle

Tabellenverzeichnis

19	1	TEMPERATURKOEFFIZIENTEN η AUSGEWÄHLTER BIOZIDE
28	2	JÄHRLICHER PRO KOPF VERBRAUCH DER ANTIDEPRESSIVA IN DEUTSCHLAND, USA UND KANADA

Seite

Abbildung

Abbildungsverzeichnis

16	1	KONZENTRATIONSVORLAUF AUSGEWÄHLTER BIOZIDE IN EINEM BOHRKERN AM PROBENAHME-ORT HITZACKER (ELBE-KM 523)
19	2	AUFTRAGUNG NACH ARRHENIUS ZUR BESTIMMUNG DES TEMPERATURKOEFFIZIENTEN η
21	3	A) ABBAUKINETIK VON BP-4 MIT GEGENÜBERSTELLUNG DER ENTSTEHUNG DER TRANSFORMATIONSPRODUKTE UND DEM VERHALTEN VON BP-4 IN EINER AUTOKLAVIERTEN (STERILEN) KONTROLLE; B) VERLAUF DER VERSCHIEDENEN TPS IN ABHÄNGIGKEIT DER VERSUCHSDAUER
22	4	A) VORGESCHLAGENER MIKROBIOLOGISCHER ABBAUWEG VON BP-4. 1) REDUKTION, 2) ADDITION VON WASSER, 3) ABSPALTUNG VON BENZOESÄURE, 4) OXIDATION, 5) DEMETHYLIERUNG, 6) HYDROXYLIERUNG /DIHYDROXYLIERUNG, 7) OXIDATIVE META-SPALTUNG, UMLAGERUNG UND DECARBOXYLIERUNG, 8) OXIDATIVE ORTHO-SPALTUNG, UMLAGERUNG UND DECARBOXYLIERUNG B) ENTSTEHUNG VON TP 208 AUS TP 220: 1) OXIDATIVE META-SPALTUNG, 2) UMLAGERUNG, 3) DECARBOXYLIERUNG; C) ENTSTEHUNG VON TP 192 AUS TP 206: OXIDATIVE ORTHO-SPALTUNG, 2) UMLAGERUNG, 3) DECARBOXYLIERUNG
23	5	STRUKTUR UND TRANSFORMATIONSPRODUKTE DES SAXITOXINS
25	6	A) DETEKTION VON CYN IN EINER HAVEL-PROBE; B) DETEKTION VON NOD IN EINER BODDEN-PROBE; C) DETEKTION VON MC-LR IN EINEM ELUAT DES HAMBURGER HAFENSEDIMENTES
31	7	PROJEKTION DER KONZENTRATIONANSTIEGES IM RHEIN VON VENLAFAXIN UND SEINER METABOLITE IN ABHÄNGIGKEIT DES ABWASSERANTEILS (ABFLUSS)

Seite

Abbildung

32

8

SIMULATION DES MAXIMALEN JÄHRLICHEN ABWASSERANTEILS ANHAND DES NIEDRIGWASSERKENNWERTES NM7Q PEGEL KAUB, HYD. SOMMER , NACH MODELLKETTE C20-A1B-HCQ0-HRQ0 DES MET OFFICE HADLEY CENTRE, WEITERE MODELLKETTEN SIND IM ANHANG ZU FINDEN

32

9

SIMULATION DES MAXIMALEN JÄHRLICHEN ABWASSERANTEILS ANHAND DES NIEDRIGWASSERKENNWERTES NM7Q PEGEL KAUB, HYD. SOMMER NACH MODELLKETTE C20-A1B-EH5R3_RE-ENS DES MAX-PLANCK-INSTITUTS FÜR METEOROLOGIE, WEITERE MODELLKETTEN SIND IM ANHANG ZU FINDEN

Anhang

Anhang I: Produkt- / Publikationsliste

Anhang II: Arbeitsanweisungen, Skripte Datenanweisungen

Anhang III: Sonstige Ergebnisse/Erkenntnisse

Anhang IV: Übersichtstabellen mit Daten / Messergebnissen oder Links dorthin

Anhang V: Entwürfe, eingereichte Skripte für Publikationen

Anhang VI: Zielerreichung

1 Kurzfassung

Diese beiden Projekte beschreiben die klimabedingten Veränderungen von organischen Schadstoffmustern in Binnen- und Küstengewässern und Seen (vergleichende Untersuchung in Bezug auf Algentoxine) und deren Auswirkungen und Konsequenzen für die Unterhaltung von Binnen- und Küstenwasserstraßen in Bezug auf Schwebstoff- und Wasserbelastungen sowie Sedimente (Baggergut). Die Projektergebnisse stellen gemeinsam mit den Erkenntnissen des BMVI-Klimaforschungsprogramms zu Abflussprojektionen sowie den morphologischen und biotisch-limnologischen Änderungen die Grundlage für eine Gefährdungsanalyse der in den Klimaszenarien zu erwartenden hydrologischen Änderungen dar.

Bedingt durch den Klimawandel werden höhere Außentemperaturen und verstärkte Niederschläge mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Veränderung/Erhöhung des Einsatzes von Insektiziden, Herbiziden und Bioziden führen. Des Weiteren ist durch das verstärkte Auftreten von Algenblüten mit einem vermehrten Auftreten von Algentoxinen in langsam fließenden Gewässern und im Bereich der Ostseeküste zu rechnen. In den Vorhaben wurden ausgewählte Insektizide, Herbizide, UV-Filter, Pharmaka, Algentoxine und Biozide sowie deren Transformationsprodukte in Oberflächengewässern, Kläranlagenabläufen und Sedimenten quantifiziert. Hierbei wurde der Frage nachgegangen, inwieweit diese Stoffe im System Sediment/Wasser abgebaut werden bzw. an Sedimenten akkumulieren. Um langfristige Voraussagen über deren Verbleib (z. B. Akkumulation an Sedimenten, Abbau) für die vorliegenden Klimaszenarien und Abflussprojektionen zu ermöglichen, wurden für ausgewählte Repräsentanten klimarelevanter Stoffe die Abbauewege und die Sorptionsneigung an Sedimenten/Schwebstoffen aufgeklärt. Somit tragen diese „Verbleibstudien“ maßgeblich zur Auswertung der Ergebnisse der parallel durchgeführten Monitoringstudien in Bezug auf mögliche Klimaszenarien bei.

Um die genannten Substanzen in Sedimenten und Wasserproben im unteren Nanogramm/L Bereich zukünftig frühzeitig erkennen, verfolgen und quantifizieren zu können, wurden neue analytische Messmethoden entwickelt. Basierend auf diesen Methoden wurden im Anschluss exemplarisch die Belastungen der Nordseeküste, Binnenelbe, des Elbästuars, Saale, Schwarze Elster, Havel, des Rheins, Oder und zahlreicher kleinerer Binnengewässer untersucht.

Ein signifikanter Einfluss der Temperatur auf die Sorption und Desorption an Sedimenten konnte für die 87 untersuchten Insektizide, Herbizide, Biozide, Pharmaka, Flammschutzmittel und Weichmacher nicht nachgewiesen werden. Somit ist eine Verlagerung der an Sedimenten sorbierten Bioziden in die Wasserphase auch bei projizierten klimabedingten Erhöhungen der Wassertemperaturen von 2-2.7°C im Zeitraum 2071-2100 nicht zu erwarten. Aus der klimabedingten Erhöhung der

Wassertemperaturen heraus ergibt sich kein direkter Handlungsbedarf hinsichtlich der neuartigen organischen Schadstoffe für das Baggergutmanagement der WSV.

Aus den temperaturabhängigen Abbaustudien konnten erste Transformationsprodukte identifiziert und in Oberflächengewässern nachgewiesen werden. Die Abbaugeschwindigkeit der Biozide nimmt mit der Wassertemperatur von 4°C über 12°C bis zu 20°C zu. Dies gilt für alle untersuchten Stoffe, die mikrobiologisch abgebaut werden können. Daher ist davon auszugehen, dass eine klimabedingte Erhöhung der Wassertemperatur zu einem geringfügig erhöhten Abbau der organischen Schadstoffe führt. Erst bei extremen Wassertemperaturen (28°C) wurde in den Wasser/Sediment-Systemen ein Rückgang des Abbaus der Schadstoffe beobachtet, was vermutlich auf eine Änderung der Zusammensetzung der Biozönosen zurückzuführen ist.

Unsere Untersuchungen belegen, dass vornehmlich Abflussänderungen der Fließgewässer eine Änderung der Konzentrationen an organischen Schadstoffen bedingen. Im Falle von Niedrigwasser führt dies in den Binnenwasserstraßen unmittelbar zu einer Erhöhung der Schadstoffkonzentrationen, da in Trockenperioden der Zufluss an gereinigtem Abwasser in die Flüsse weitgehend konstant bleibt. Für die nahe Zukunft ist nicht mit einem signifikanten Anstieg des durchschnittlichen Abwasseranteils für den Rhein zu rechnen. Allerdings wird prognostiziert, dass die Trockenperioden mit Tagen über 25°C zunehmen. Wenn – wie zu erwarten – in diesen Trockenperioden der Abwasseranteil von 5 auf ca. 10% im Rhein ansteigt, kann die ökotoxikologische Schwelle für Venlafaxin und seine Metabolite während der Trockenperioden erreicht werden. Da organische Schadstoffe primär über kommunale Kläranlagen in die Gewässer eingetragen werden, würde die Einführung einer 4. Reinigungsstufe zur Entfernung der Spurenstoffe zu einer deutlichen Verbesserung der Gewässerqualität führen.

Für anthropogene Spurenstoffe, für die keine komplette Mineralisierung im Wasserkreislauf nachgewiesen werden kann, sollten in der Stoffzulassung (z.B. Arzneistoffe, Pflanzenschutzmittel und Biozide) und der Stoffregistrierung (z.B. REACH) Bildung, Entfernung und Bedeutung von TPs als festes obligatorisches Prüfkriterium verankert werden. Hierbei wäre es auch sinnvoll die klimabedingte Temperaturerhöhung zu berücksichtigen, in dem der Einfluss der Temperatur auf die Abbaugeschwindigkeit und die TP-Bildung analysiert wird.

Die neu entwickelten Methoden zur Analyse und Quantifizierung von Algentoxinen waren sowohl auf Wasserproben als auch auf Eluate von Sedimenten anwendbar. Hierdurch gelang es, erste Befunde an Algentoxinen in ausgewählten Oberflächensedimenten (bis 5 cm Tiefe) eines Hafens im inneren Elbeästuar und in Wasserproben der Ostsee und der Havel nachzuweisen. Weitergehende Interpretationen können erst nach umfassenden weiteren Beprobungen vor allem in den Sommer und Herbstmonaten erfolgen. Daher werden die Algentoxinmessungen nach KLIWAS fortgeführt. Noch besteht in Bezug auf Algentoxine kein

Handlungsbedarf für die WSV/BMVI. Klar ist jedoch, dass Algentoxine zukünftig sowohl auf nationaler als auch auf EU Ebenen in verschiedenen Bereichen der Gewässerkunde verstärkt adressiert werden müssen.

Klimabedingt
verändertes
Muster
organischer
Schadstoffe in
Bundeswasser-
straßen

Abschließend bleibt festzuhalten, dass eine klimabedingte Erhöhung der Wassertemperatur die Schadstoffkonzentrationen und die Belastung der Schwebstoffe im Rhein und den anderen Flüssen nur unwesentlich beeinflussen wird. Hierfür sind die prognostizierten Änderungen zu gering. Ein signifikanter Anstieg des Abwasseranteils hätte vermutlich schon deutlichere Effekte. Dies wird bisher für die nahe Zukunft jedoch nicht erwartet.

2 Ziele

Die hier vorgestellten Ergebnisse beschreiben die klimabedingten Veränderungen von organischen Schadstoffmustern in Binnen- und Küstengewässern und Seen (vergleichende Untersuchung in Bezug auf Algentoxine). Die Projektergebnisse stellen gemeinsam mit den Erkenntnissen des Forschungsprogramms KLIWAS zu Abflussprojektionen, sowie morphologische und biotisch-limnologischen Änderungen die Grundlage für eine Gefährdungsanalyse der in den Klimaszenarien projizierten hydrologischen Änderungen dar. Bedingt durch den Klimawandel werden sich Wasser- und Lufttemperaturen vermutlich erhöhen, sodass mit gesteigerten mikrobiologischen Aktivitäten zu rechnen ist. Dies wird mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Veränderung/Erhöhung des Einsatzes von Insektiziden, Herbiziden und Bioziden führen. Des Weiteren ist durch ein mögliches verstärktes Auftreten von Algenblüten mit einem vermehrten Auftreten von Algentoxinen in langsam fließenden Gewässern und im Bereich der Ostseeküste zu rechnen. In den Vorhaben wurden ausgewählte Insektizide, Herbizide, Pharmaka, Algentoxine und Biozide sowie deren Transformationsprodukte in Oberflächengewässern, Kläranlagenabläufen und Sedimenten quantifiziert. Hierbei wurde der Frage nachgegangen, inwieweit diese Stoffe im System Sediment/Wasser abgebaut werden bzw. an Sedimenten akkumulieren. Um langfristige Voraussagen über deren Verbleib (z.B. Akkumulation an Sedimenten, Abbau) für die vorliegenden Klimaszenarien und Abflussprojektionen zu ermöglichen, wurden für ausgewählte Repräsentanten klimarelevanter Stoffe die Abbauege und die Sorptionsneigung an Sedimenten/Schwebstoffen aufgeklärt. Somit tragen diese „Verbleibstudien“ maßgeblich zur Auswertung der Ergebnisse der parallel durchgeführten Monitoringstudien in Bezug auf mögliche Klimaszenarien bei.

Zudem wurde der Einfluss des Klimawandels auf Schadstoffkonzentrationen in Wasser, Sediment und Baggergut abgeschätzt, z. B. durch klimabedingt veränderte Entstehung, Einsatz oder Remobilisierungen. Dieser klimabedingte Einfluss wurde mit den durch Baumaßnahmen und Unterhaltungsstrategien hervorgerufenen Änderungen ins Verhältnis gesetzt.

3 Stand der Forschung

Bisherige Forschungsarbeiten zum Auftreten und Verbleib von organischen Schadstoffen in Binnengewässern beschäftigten sich mit Psychopharmaka (Stein 2008, Hummel 2006, Kwon 2006), PAKs (Xia 2006), Antivirenmitteln (Accinelli 2007), endokrin wirksamen Substanzen (Sarmah 2008, Bradley 2008), Antibiotika (Li 2008) und Pestiziden (Clausen 2007). Umfassende systematische Studien, die den temperaturabhängigen Abbau und das temperaturabhängige Sorptionsverhalten von Bioziden, Algentoxinen, Insektiziden, Herbiziden und anderen ausgewählten persistenten organischen Schadstoffen im Wasser/Sediment-System beschreiben, sind jedoch nicht bekannt.

Im Küstenbereich wurden vor allem organische Schadstoffe wie Triclosan (Xie 2008) Nonylphenol-, Octylphenol (Bester 2001), phosphororganische Flammschutzmittel (Andresen 2007), Duftstoffe, Lindan, PCBs, Triazine (Bester 1998, 2006, Hühnerfuss 1997), perfluorierte Tenside (Theobald 2007) sowie Arzneistoffe wie Carbamazepin und Propyphenazon (Weigel 2001) nachgewiesen. Viele der potenziell klimarelevanten Stoffen wurden in den Küstengebieten jedoch bisher noch nicht untersucht. Zudem stammt ein Teil der in den Küstengewässern von Nord- und Ostsee erhobenen Daten bereits aus dem Jahre 1995, sodass die Informationen zu dem aktuellen Schadstoffmuster in den Ästuaren der Nord- und Ostsee lückenhaft sind. Darüber hinaus sind im Küstenbereich Abbauraten und die Akkumulation an Schwebstoffe für diese organischen Schadstoffe weitgehend unbekannt. Internationale Arbeiten beschäftigen sich mit der Biomethylierung von Organozinnverbindungen in Kontakt mit Sediment (Kurihara 2008), der Sorption von Bisphenol A an marinem Sediment (Xu 2008) und dem Verhalten von Pestiziden in Ästuaren (Hung 2007).

Umfassende systematische Studien, die den temperaturabhängigen Abbau und das Sorptionsverhalten von Bioziden, Algentoxinen, Insektiziden, Herbiziden und anderen ausgewählten persistenten organischen Schadstoffen im marinen System untersuchen, fehlen.

4 Methoden

Zu Beginn der Projekte 3.07 und 5.04 erfolgte eine ausführliche Literaturrecherche, um Insektizide und Herbizide zu identifizieren, die nach einer möglichen Temperaturerhöhung in Folge des Klimawandels vermehrt zum Einsatz kommen könnten.

Im nachfolgenden Projektabschnitt wurden analytische Multi-Methoden für die Bestimmung von Herbiziden, Insektiziden, Pharmaka, Algentoxinen und Bioziden in Wasser- und Sedimentproben aus dem Binnen- und Küstenbereich entwickelt. Anschließend wurde der Frage nachgegangen, inwieweit diese Stoffe im System Sediment/Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur abgebaut bzw. an Sedimenten sorbiert/desorbiert werden. Dazu wurden ergänzende Sorptionsstudien nach OECD 106 und Abbaustudien nach OECD 308 durchgeführt. Die gebildeten Transformationsprodukte wurden anschließend isoliert und in die Monitoringprogramme integriert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bei der Prognose der klimabedingten Änderungen der Sediment-, Schwebstoff- und Gewässerbelastungen berücksichtigt.

Parallel zu den Abbaustudien wurde in einem umfassenden Monitoringprogramm die Belastungen von Wasser und Sedimentproben der Nordseeküste, Binnenelbe, des Elbeästuars, Saale, Schwarze Elster, Havel, des Rheins, Oder und zahlreicher kleinerer Binnengewässer auf ausgewählten Stoffe und Transformationsprodukte untersucht. Die gefundenen Belastungen wurden in Bezug auf Klimaszenarien ausgewertet.

Ausführliche Beschreibungen der entwickelten analytischen Messmethoden zur Bestimmung von Bioziden, Algentoxinen und Arzneimitteln in Wasser und Sedimentproben befinden sich im Anhang II.

5 Durchgeführte Arbeiten

Das Projekt umfasste die Analyse von klimabedingt veränderten organischen Schadstoffmustern und deren Auswirkungen und Konsequenzen für die Unterhaltung von Binnen- und Küstenwasserstraßen in Bezug auf Schwebstoff- und Wasserbelastungen. In einzelnen gliederte sich das Projekt in folgende Abschnitte:

- Entwicklung analytischer Methoden zum Nachweis neu oder verstärkt auftretender Schadstoffe (z. B. neuartige Biozide, Insektizide, Algentoxine) in Baggergut und der Wasserphase.
- Mehrjährige Untersuchung der Belastung von Schwebstoffen und Baggergut mit Insektiziden, Herbiziden und Bioziden mit dem Ziel, Belastungstrends ablesen zu können.
- Untersuchung der Belastung der Wasserphase von Bundeswasserstraßen in Bezug auf Biozide und Algentoxine.
- Aufklärung des temperaturabhängigen Abbau- und Sorptionsverhalten der neuartigen Schadstoffe mit dem Ziel, Baggergut-, Schwebstoff- und Gewässerbelastungen abschätzen zu können. Diese Versuche wurden sowohl mit Schwebstoffen/Sedimenten als auch mit Belebtschlamm vorgenommen.
- Entwicklung von Strategien für nachhaltige Minimierungsmaßnahmen der organischen Schadstoffe mit dem Ziel, langfristig die Belastungen der Gewässer zu reduzieren bzw. das Verwaltungshandeln an die neuartigen Bedingungen anzupassen.

6 Vernetzung des Projekts, Kooperationspartner

Unterstützung erhielt das Projekt 3.07 durch das Projekt 5.04 und umgekehrt. Eine klimabedingte Änderung von Schadstoffmustern gibt wichtige Hinweise (Kleisinger et al. 2014) für künftige Arbeiten zum Transportverhalten schadstoffbelasteter Sedimente in Nordseeästuaren, das im Rahmen von KLIWAS von Projekt 3.06 untersucht wurde sowie für eine Fortschreibung des Schadstoffmonitorings in Ästuaren. Weitere Unterstützung erhielt das Projekt von den Projekten 4.01 „Wasserhaushalt, Wasserstand und Transportkapazität“ und 5.02 „Klimabedingte Änderung des Stoffhaushalts und der Algenentwicklung in Bundeswasserstraßen“. Zum anderen bestand ein inhaltlicher Zusammenhang mit der BMU-Maßnahme 5 „Aktuelle Untersuchungen zur Belastung von Schwebstoffen und Sedimenten mit organischen Schadstoffen in grenzüberschreitenden Gewässern“.

7 Ergebnisse

7.1 Erreichte methodische wissenschaftliche Fortschritte

7.1.1 Biozide und UV-Filter

Biozide und UV-Filtersubstanzen erhöhen die mikrobielle bzw. chemische Stabilität von Produkten und Materialien. Sie sind daher ein essentieller Bestandteil vieler Körperpflegemittel, Sonnenschutzmittel, Reinigungsmittel, Baumaterialien, Kühlsystemen und sogar Lebensmittel. Im medizinischen Bereich werden Biozide vor allem im immer mehr an Bedeutung zunehmenden Bereich der Desinfektion eingesetzt. Die Anwendung von Bioziden und UV-Filtersubstanzen im Produktschutz kennt praktische keine Grenzen. In Deutschland gibt es mehr als 30.000 Biozidprodukte, die zur Bekämpfung von Schädlingen wie Insekten oder Ratten, aber auch gegen Bakterien oder Pilze eingesetzt werden. Wenn sich Wasser- und Lufttemperaturen erhöhen, ist auch mit gesteigerten mikrobiologischen Aktivitäten zu rechnen. Dies bedeutet, dass der Einsatz von Bioziden als Produktschutz mit hoher Wahrscheinlichkeit zunimmt. Falls dies mit erhöhten Sonneneinstrahlungen einhergehen sollte, wird es zudem auch zu einem erhöhten Einsatz an UV-Filtersubstanzen kommen. Aus diesen Überlegungen wurde eine analytische Methode entwickelt, um die Konzentrationen an Bioziden und UV-Filtersubstanzen in Oberflächengewässern aktuell und in Zukunft sicher und sensitiv nachzuweisen zu können. Zudem wurde mit Hilfe dieser Methoden das Abbau- und Sorptionsverhalten dieser organischen Stoffe untersucht.

Ausführliche Beschreibungen in den Projekten 3.07 und 5.04 entwickelten der analytischen Messmethoden zur Bestimmung von Bioziden und UV-Filtern in Wasser und Sedimentproben befinden sich im Anhang II.

Vorkommen von Bioziden in Bundeswasserstraßen

Die in diesem Projekt entwickelten analytischen Messmethoden wurden zur Aufklärung des Eintrags und Verbleib der Biozide im Gewässer angewendet. Die nachfolgenden Tabellen 1-7 (Anhang IV) geben die Konzentrationen ausgewählter Biozide in Wasser und Sedimentproben der Elbe, Saale und der Nordseeküste wieder. Biozide mit einem hohen Sorptionskoeffizienten wie Triclosan und Triclocarban können in hoher Konzentration in den Sedimenten quantifiziert werden. Biozide mit kleinen Kd-Werten sind nicht oder nur in geringen Konzentrationen im Sediment zu detektieren (Mecoprop, Isoproturon).

Zusätzlich zu den Proben des Längsverlauf der Elbe wurde in Hitzacker ein 50 cm Bohrkern entnommen, um die Konzentration der Biozide in 10 cm Abschnitten zu bestimmen. Hierbei zeigte sich, dass einige Biozide in tieferen Sedimentschichten in höheren Konzentrationen vorkommen (Abbildung 1) und daher vermutlich in der Vergangenheit in höheren Mengen in die Elbe gelangt sind (z. B. durch industrielle Einleitungen) und auch über längeren Zeitraum in der Umwelt persistieren.

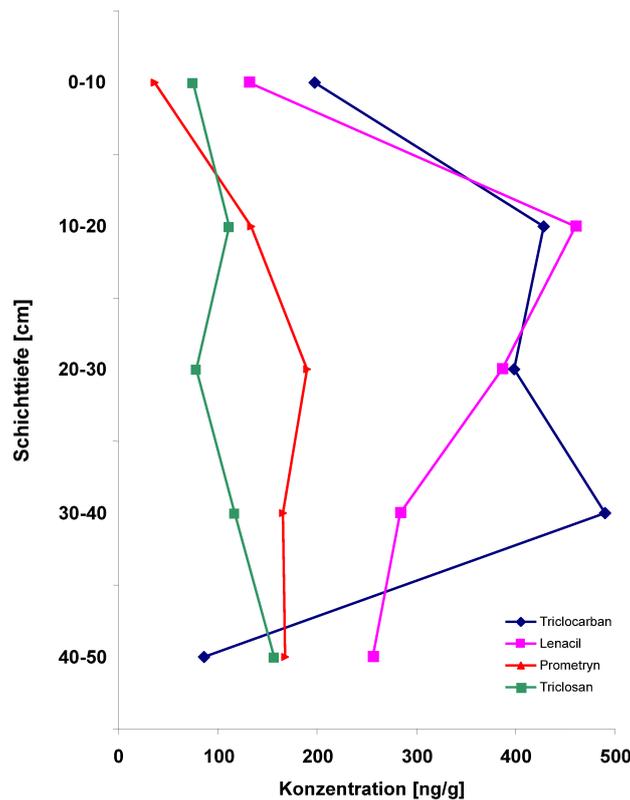


Abbildung 1: Konzentrationsverlauf ausgewählter Biozide in einem Bohrkern am Probenahmeort Hitzacker (Elbe-km 523)

7.1.2 Temperaturabhängige Sorptionsstudien

Die Bestimmung des Sorptionseigenschaften der ausgewählten Biozide und Pestizide erfolgte nach OECD Richtlinie 106. Eine ausführliche Beschreibung der Studien befinden sich im Anhang II.

Sorptions-Experimente mit Binnensedimen

Diese Sorptionsexperimente wurden bei jeweils 4°C, 20°C und 36°C durchgeführt. Die detaillierten Ergebnisse finden sich im Anhang IV, Tabelle 10.

Sorptions Batch Experimente mit Küstensediment

Im Projekt 5.04 zeigte sich, dass die Sorption der Biozide an Sediment von der Temperatur unabhängig ist, daher wurden die Versuche im Küstenbereich nur bei einer Temperatur durchgeführt. Ergebnisse finden sich im Anhang IV, Tabelle 11. Eine klimabedingte Temperaturerhöhung oder Temperaturerniedrigung führt demnach zu keiner Änderung des Sorptionsverhaltens der Biozide. Eine Desorption durch erhöhte Temperaturen kann ebenfalls ausgeschlossen werden.

Im Allgemeinen sind die Kf-Werte für das Küstensediment kleiner als die Kf-Werte für Sedimente aus dem Binnenbereich. Dies ist allerdings auf den unterschiedlichen TOC-Gehalt der beiden Sedimente zurückzuführen. Werden die Kf-Werte auf den TOC-Gehalt normiert, liegt der resultierende KOC-Wert bei beiden Sedimenten in der gleichen Größenordnung. Für nur wenige der untersuchten Substanzen wurde ein Sorptionskoeffizient ermittelt, der einen Nachweis im Sediment erwarten lässt. Dies sind die Biozide Climbazol, Fenpropimorph, Indoxacarb, Ketoconazol, Triclocarban und Tridemorph. Eine starke Abhängigkeit der Sorption von der Konzentration dieser Stoffe im Wasser zeigt sich am Freundlich Exponent n, der zwischen 0,6-0,9 liegt.

7.1.3 Temperaturabhängige Abbauxperimente nach OECD 308

Die Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit ausgewählter Biozide im System Sediment/Wasser im Binnenbereich erfolgte nach OECD 308. Eine ausführliche Beschreibung der Studien befinden sich im Anhang II.

Da die Sorptionskoeffizienten von Thiabendazol, Atrazin, Propazine, Simazine, Monuron, Diuron, Irgarol und Terbutryn kleiner als 1,5 kg/L sind, wurde der Abbau dieser Substanzen nur in der Wasserphase bestimmt. Eine Sorption an der festen Phase ist für diese Substanzen zu vernachlässigen. Nach 16 Tagen wurde Thiabendazol in diesem Versuch bei einer Temperatur von 20°C vollständig abgebaut. Thiabendazol zeigte einen Abbau pseudo erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von nur 1.5 ± 0.1 Tagen. Der mikrobielle Abbau von Atrazin, Propazine, Simazin und Monuron kann ebenfalls mit pseudo erster Ordnung beschrieben werden, wobei die Halbwertszeiten zwischen 10.5 und 12.9 Tagen einen deutlich langsameren Abbau belegen.

Für Biozide mit einem Sorptionskoeffizienten von größer 1,5 kg/L wurden die Konzentrationen sowohl im Wasser als auch im Sediment analysiert. Hierzu zählen Chloroxuron, Imazalil, Propiconazole, Tebuconazole, Fenpropimorph, Tridemorph, Climbazole, Indoxacarb, Triclosan und Triclocarban. Zu Beginn der Versuche zeigte sich eine starke Sorption von Triclosan an Sediment. Der mikrobielle Abbau startete nach einer lag-Phase von 4 Tagen. Die Halbwertszeit lag bei 9.1 ± 0.8 Tagen. Für Climbazol war dagegen eine eher mäßige Sorption an Sediment zu beobachten. Der mikrobielle Abbau begann erst nach einer Lag-Phase von zwei Tagen mit einem Abbau pseudo erster Ordnung und einer Halbwertszeit von 31 ± 5 Tagen. Eine gute

Korrelation gemäß einer Kinetik erster (pseudo erster) Ordnung mit Korrelationskoeffizienten (R^2) von größer 0,8 sind für Chloroxuron, Fenpropimorph, Climbazole, Indoxacarb und Triclosan gegeben.

Die Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k und der Temperatur T eines Reaktionssystems wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben (Gleichung 1). Eine Erhöhung der Temperatur um 10 K führt in etwa zu einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit (Atkins 2007). Um die Temperaturabhängigkeit des Abbaus der Biozide in Wasser-Sediment-Systemen zu beschreiben, wurden die Abbaustudien zur Bestimmung der Abbaukonstante (k_{biol}) bei den Temperaturen 4 °C, 12 °C, 20 °C und 28 °C durchgeführt. Der Temperaturkoeffizient η der Arrhenius-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Abbaukonstanten k_{biol} von der Wassertemperatur T . Dies bedeutet, dass Biozide mit einem hohen Temperaturkoeffizienten bei kleinen Temperaturerhöhungen im Gewässer einen stärkeren Abbau unterliegen.

Die Temperaturkoeffizienten liegen bei den untersuchten Substanzen im Bereich von 0,071 bis 0,130. Somit erhöht sich die Abbaugeschwindigkeit bei einer Temperaturänderung von 10 K um den Faktor 2,2 bis 3,4. Diese Erhöhung liegt im Einklang mit der van 't Hoff'schen Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel (RGT Regel) die besagt, dass chemische Reaktionen bei einer um 10 K erhöhten Temperatur doppelt bis viermal so schnell ablaufen.

Bei Wassertemperaturen ab 28 °C wurde für einige Biozide in den Wasser/Sediment-Systemen ein Rückgang des Abbaus der Schadstoffe beobachtet. Dies bedeutet, dass die Arrhenius-Gleichung nicht mehr anwendbar ist. Vermutlich führt die Temperaturerhöhung auf 28 °C zu einer veränderten Biozönose, wodurch sich der Abbau einiger Biozide verlangsamt.

$$k_{\text{biol}, T_{\text{verändert}}} = k_{\text{biol}, T} \cdot e^{\eta \cdot (T_{\text{verän.}} - T)} \quad (1)$$

$k_{\text{biol}, T}$: Geschwindigkeitskonstante bei der Temperatur T [d^{-1}]

η : Temperaturkoeffizient [-], $\eta = 0,01-0,15$

T : Ausgangstemperatur [K]

Gleichung 1: Arrhenius-Gleichung zur Beschreibung der Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k und der Temperatur T eines Reaktionssystems

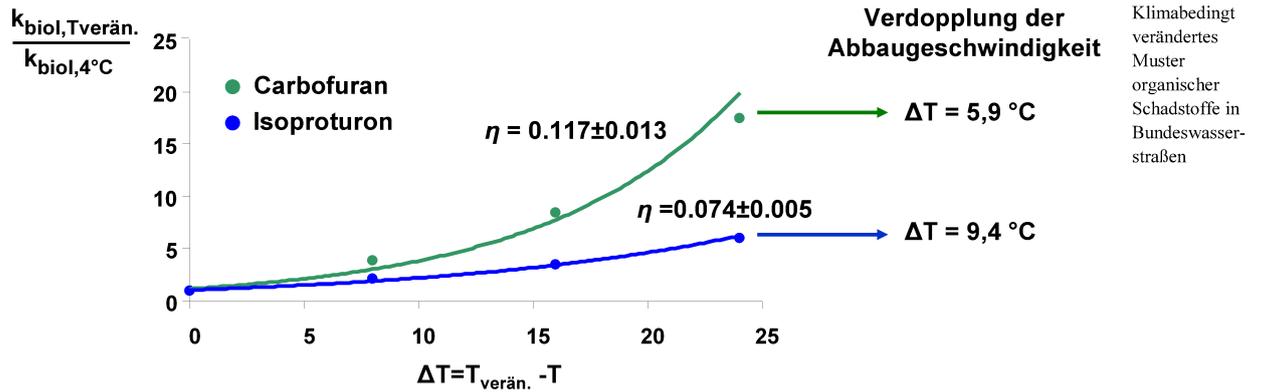


Abbildung 2: Auftragung nach Arrhenius zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten η

Tabelle 1: Temperaturkoeffizienten η ausgewählter Biozide

Substanz	Propazine	Monuron	Carbofuran	Chloroxuron	Tebuconazole	Climbazole	DEET	Isoproturon
η	0.107	0.071	0.117	0.029	0.075	0.099	0.130	0.074

Die Temperaturkoeffizient η weiterer Substanzen finden sich im Anhang IV.

7.1.4 Verhalten organischer UV-Filter in der Umwelt

Organische UV-Filter gehören zu den sog. „neuartigen“ Spurenstoffen. Ihr Einsatz erfolgt nicht nur in Sonnenschutzprodukten, sondern auch in Körperpflegemitteln und Kosmetika sowie zum Produktschutz in Polymeren. Es ist zu erwarten, dass der Einsatz dieser Substanzen u.a. aufgrund vermehrter Sonnenexposition des Menschen in den nächsten Jahren und Jahrzehnten deutlich zunimmt (BfR 2003). Der Eintrag der organischen UV-Filter in die Umwelt erfolgt direkt durch Schwimmer in Seen und Bädern sowie indirekt z. B. durch Abduschen. Ein Großteil der UV-Filter-substanzen gelangt daher in das kommunale Abwasser, wobei das Verhalten dieser Stoffe in Kläranlagen nicht eindeutig aufgeklärt ist. Häufig werden UV-Filter vom Typ der Benzophenone verwendet. Problematisch bei den Benzophenonen ist die zum Teil nachgewiesene hormonelle Aktivität dieser Verbindungen sowie das mögliche Auftreten von Kontaktallergien (Díaz-Cruz 2009, Schmidt 1998).

Es ist bekannt, dass einige dieser Stoffe sowohl in Klärschlamm, Kläranlagenabfluss sowie in Oberflächenwasser vorkommen (Wick 2010). Benzophenone werden in Kläranlagen oft nicht vollständig abgebaut (Wick 2010). Es bleibt daher zunächst zu klären, wie der Abbau der Benzophenone erfolgt (Mineralisierung oder Entstehung persistenter TPs). Zunächst wird ein Abbau in Kläranlagen für Sulisobenzon (Benzophenon-4 = BP-4) in Laborversuchen simuliert. In aeroben Laborversuchen, wurde verdünnter Klärschlamm mit einer definierten Konzentration an BP-4 versetzt. In regelmäßigen Zeitabständen wurde eine Probe genommen und angesäuert, um die mikrobielle Aktivität zu unterbinden. Anschließend wurden die Proben mittels LC-HR-MS (LTQ-Orbitrap MS) vermessen. Auf diese Weise konnte sowohl der Abbau der Ausgangssubstanz als auch die Entstehung von TPs beobachtet werden. Durch MSn-Fragmentierungen konnten die gebildeten TPs identifiziert werden.

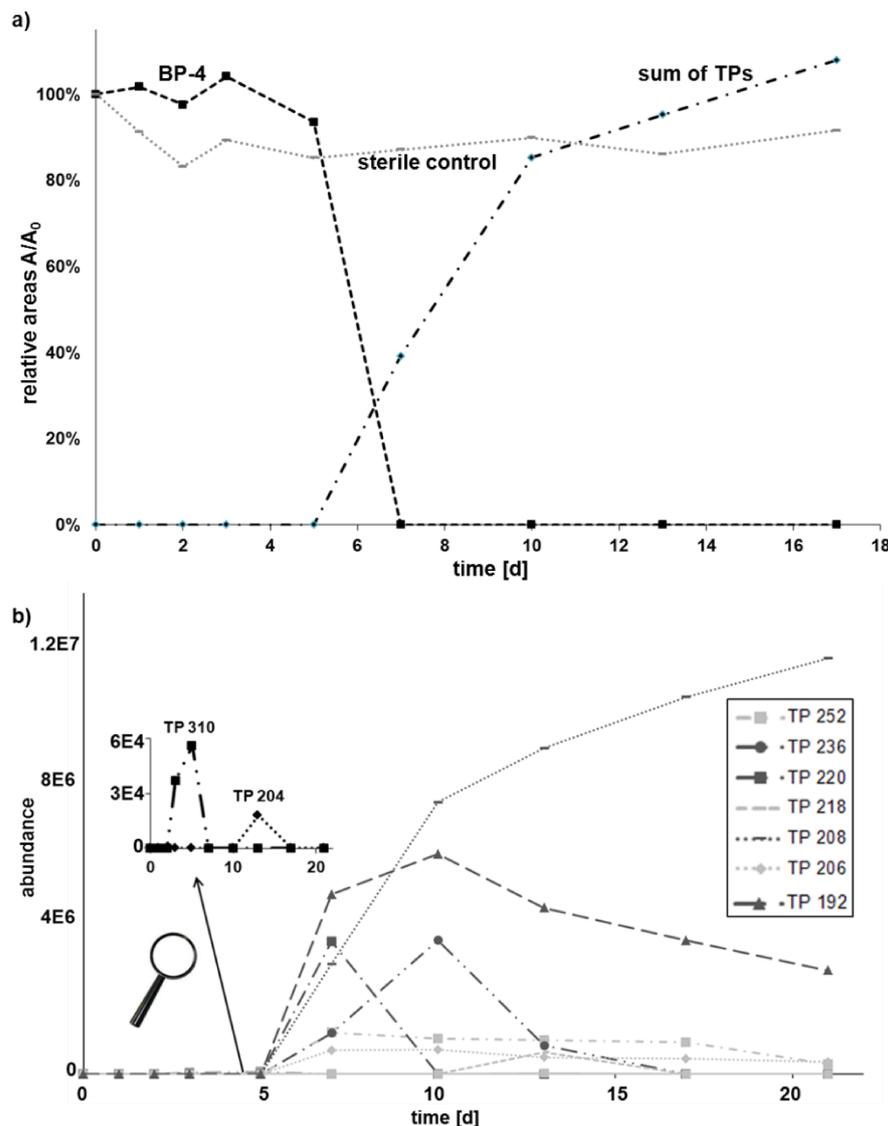


Abbildung 3: a) Abbaukinetik von BP-4 mit Gegenüberstellung der Entstehung der Transformationsprodukte und dem Verhalten von BP-4 in einer autoklavierten (sterilen) Kontrolle; b) Verlauf der verschiedenen TPs in Abhängigkeit der Versuchsdauer.

Durch multiple Fragmentierungsexperimente am hochauflösenden Massenspektrometer wurde nicht nur die Summenformel der TPs ermittelt, sondern es konnten auch Rückschlüsse auf die Struktur der TPs gezogen werden. Mit Hilfe dieser Informationen und ausgiebiger Literaturrecherche war es möglich, den mikrobiellen Abbauweg von BP-4 aufzuklären.

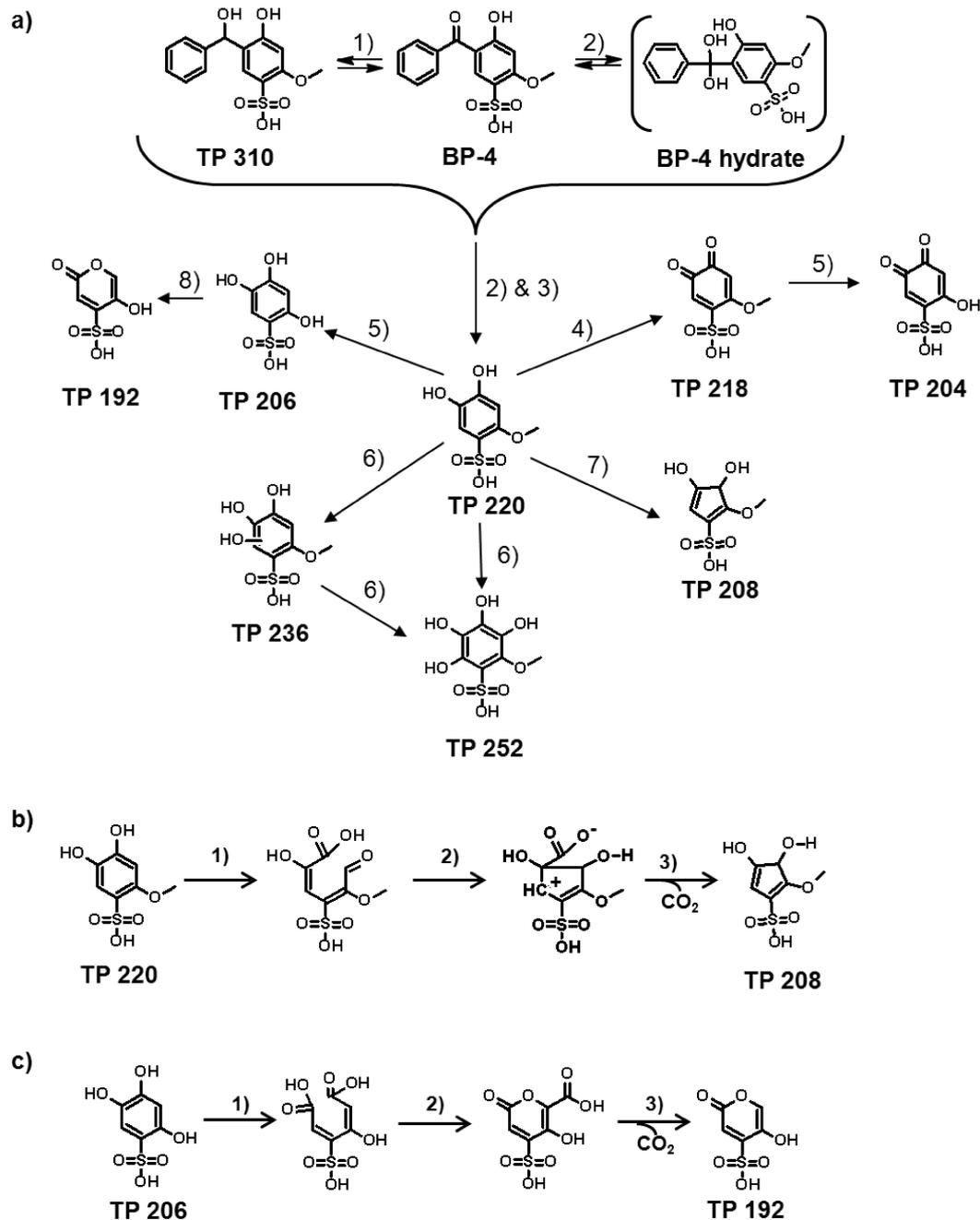


Abbildung 4: a) Vorgeschlagener mikrobiologischer Abbauweg von BP-4. 1) Reduktion, 2) Addition von Wasser, 3) Abspaltung von Benzoesäure, 4) Oxidation, 5) Demethylierung, 6) Hydroxylierung /Dihydroxylierung, 7) oxidative meta-Spaltung, Umlagerung und Decarboxylierung, 8) oxidative ortho-Spaltung, Umlagerung und Decarboxylierung. b) Entstehung von TP 208 aus TP 220: 1) oxidative meta-Spaltung, 2) Umlagerung, 3) Decarboxylierung; c) Entstehung von TP 192 aus TP 206: oxidative ortho-Spaltung, 2) Umlagerung, 3) Decarboxylierung.

Da die aus BP-4 entstehenden TP's sehr polar und geladen auftreten, gestaltet sich die Detektion in der Umwelt schwierig. Bisher konnte keine geeignete Methode gefunden werden, um die TP's in der Umwelt nachzuweisen.

Ausführliche Informationen finden sich in der Veröffentlichung:

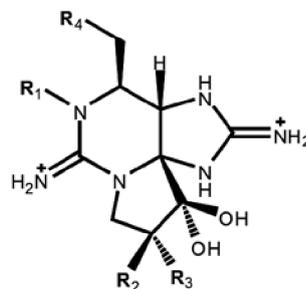
R. Beel, C. Lütke Eversloh, T. A. Ternes; Biotransformation of the UV-Filter Sulisobenzon: Challenges for the Identification of Transformation Products; Environ. Sci. Technol., 2013, 47 (13), pp 6819–6828

DOI: 10.1021/es400451w

7.1.5 Vorkommen und Verhalten von Algentoxinen

Algentoxine sind Stoffwechselprodukte unterschiedlicher Algentypen, von denen einige, beispielsweise durch Anreicherung der Toxine in der Nahrungskette, Lebensmittelvergiftungen beim Menschen hervorrufen können (UABW 2005). Unter den Algentoxinen bzw. Toxinen von Cyanobakterien („Blualgen“) sind besonders die Microcystine und Saxitoxine hervorzuheben. Beide Toxingruppen treten häufig in stehenden Gewässern auf. Die Microcystine können beim Menschen lebertoxische und die Saxitoxine neurotoxische Wirkungen hervorrufen.

Bislang fehlen leistungsstarke Nachweismethoden, die bereits geringe Konzentrationen an Algentoxinen im ng/L-Bereich detektieren können. Zudem ist das Abau- und Sorptionsverhalten der Algentoxine in den Gewässern nur unzureichend verstanden.



STX: Saxitoxin

NEO: Neosaxitoxin

GTX: Gonyautoxins

			R ₄	Carbamate toxine	N-Sulfocarbamoyl toxine	Decarbamoyl toxine
R ₁	R ₂	R ₃				
H	H	H		STX	GTX 5	dcSTX
H	H	OSO ₃ ⁻		GTX 2	C1	dcGTX2
H	OSO ₃ ⁻	H		GTX 3	C2	dcGTX3
OH	H	H		NEO	GTX 6	dcNEO
OH	H	OSO ₃ ⁻		GTX 1	C3	dcGTX1
OH	OSO ₃ ⁻	H		GTX 4	C4	dcGTX4

u

Abbildung 5: Struktur und Transformationsprodukte des Saxitoxins.

Der Begriff der Saxitoxine umfasst die sogenannten PSPs (paralytic shellfish poisons). Der Hauptvertreter Saxitoxin gehört zu den giftigsten, bekannten Naturstoffen. Sie treten vor allem in Salzwasser auf. Durch die starke strukturelle Ähnlichkeit der Saxitoxine (Abbildung 5) sowie deren hohen Polarität, ist ein Nachweis der Einzelsubstanzen außerordentlich schwierig.

Microcystine (MCs) sind cyclische Oligopeptide unterschiedlicher Aminosäuresequenz. Neben Schleimhautreizungen und Entzündungen können sie auch lebertoxisch sein. Nach dem Absterben der Cyanobakterien gelangen die Toxine in die Umwelt und können so über Oberflächengewässer sogar das Trinkwasser erreichen. Die Weltgesundheitsorganisation hat 1998 einen vorläufigen Leitwert von 1 µg/L für eine Strukturvariante, das Microcystin LR (MC-LR), angegeben. Dieser Wert wird aber oft auch Summenparameter für sämtliche in einer Probe vorhandenen Microcystine genutzt. In dieser Studie werden folgende MCs berücksichtigt: LA, LF, LR, LW, LY, RR, YR (Tabelle 7, Anhang II).

Die besondere Gefahr des leber- und nierentoxischen Cylindrospermopsins (CYN) liegt in dessen Stabilität. Weder pH-Wert- noch Temperaturänderungen sind in der Lage die Konzentration dieses Toxins signifikant zu verändern. Daher kann es über lange Zeit persistent sein und sich gegebenenfalls sogar anreichern.

Neben den bereits genannten Cyanotoxinen ist noch das akut neurotoxische Anatoxin-A zu erwähnen. Von Bedeutung sind auch die marinen Nodularin (NOD), Okadasäure (OAc) und die Domoinsäure (DA), welche sich in Muscheln anreichern und zu Fischvergiftungen führen können. Außerdem sind die in Küstengewässern nachweisbaren cyclischen Imine (in diesem Fall 13-Desmethylspirolid (SPX) und Gymnodimin (GYM)) zu erwähnen, die neurotoxisch sein können.

Zunächst wurde für alle zuvor genannten Algentoxine eine LC-Tandem MS-Methode (HPLC: Pumpe, Degasser - Agilent 1260 Serie, Autosampler Agilent 1100 Serie; MS: QTrap 5500, ABSciex) entwickelt, mit der sich die entsprechenden Substanzen nachweisen und quantifizieren lassen. Um sowohl Nachweisgrenzen in ng/L-Bereich zu erhalten, und um die Messung von Umweltproben zu vereinfachen (Verzicht auf eine aufwendige Probenaufarbeitung), wurde ein hohes Injektionsvolumen von 900 µL verwendet. Durch die Quantifizierung mittels Tandem-MS können die Substanzen ausgewertet werden, deren Signale sich überlappen, also nicht basislinien getrennt sind. Da für die Algentoxine keine isotoopenmarkierten Standards verfügbar sind, wurde ohne internen Standard gearbeitet. Wiederfindungstests zeigen, dass zwar besonders im Salzwasser die matrixbedingten Verluste deutlich höher sind als im Süßwasser, jedoch waren die Wiederfindungen sehr reproduzierbar. Eine Quantifizierung war daher auch ohne Einsatz eines internen Standards möglich. Neben Proben aus Rhein, Mosel und Havel wurden auch Ostseeproben aus der großen Blaualgenblüte 2010 und Eluate eines Hamburger Hafensediments vermessen, in denen erhöhte toxische Wirkung festgestellt werden konnte. Dabei lassen sich

Algtoxine mit obiger Methode identifizieren und quantifizieren. Abbildung 6 zeigt das Vorkommen verschiedener Toxine in unterschiedlichen Proben.

Klimabedingt
verändertes
Muster
organischer
Schadstoffe in
Bundeswasser-
straßen

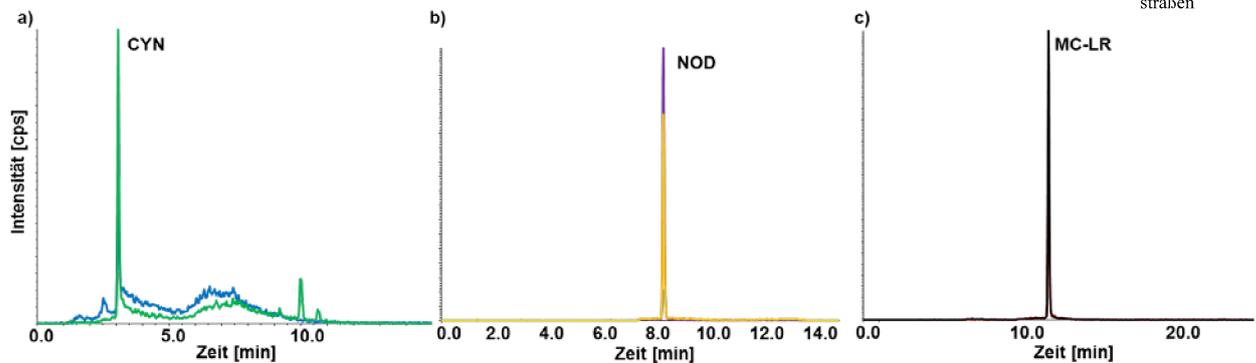


Abbildung 6: a) Detektion von CYN in einer Havel-Probe; b) Detektion von NOD in einer Bodden-Probe; c) Detektion von MC-LR in einem Eluat des Hamburger Hafensedimentes.

Es ist festzuhalten, dass die Nachweisgrenzen der analytischen Methode auch ohne aufwendige Probenaufarbeitung im niedrigen ng/L-Bereich liegen und die Messungen stabil und reproduzierbar waren. Aufgrund der nun verfügbaren analytischen LC Tandem MS-Methoden verfügen wir nun über die technischen Möglichkeiten, das Vorkommen und Verhalten der Algtoxine zu analysieren, insbesondere auch unter veränderten klimatischen Bedingungen.

Ausführliche Informationen finden sich in der Veröffentlichung:

R. Beel, M. Schulz, T. A. Ternes - Algtoxine – (2014) in Vorbereitung (J. Chrom A) DOI: folgt

7.1.6 Vorkommen und Verbleib von Arzneimitteln im Gewässer am Beispiel der Antidepressiva

Eine bedeutende Anzahl an Klimaprojektionen kommt zu dem Schluss, dass der Anteil an gereinigtem Abwasser in den Fließgewässern ansteigen wird, da in den Trockenperioden die Eintragsmenge an gereinigtem Abwasser nahezu gleich bleibt oder nur unwesentlich abnimmt, während der Abfluss der Fließgewässer abnehmen kann. In gereinigtem Abwasser sind das ganze Jahr Arzneistoffe mit relativ konstanten Konzentrationsbereichen nachweisbar. Ein Ansteigen der prozentualen Abwassermenge wird daher auch zu einem Anstieg der Arzneistoffkonzentrationen führen. Es stellt sich nun die Frage, ob dieser vermutete Konzentrationsanstieg bedeutsam ist im Vergleich zu anderen Einflüssen, beispielsweise veränderten Verschreibungsmengen (demographischer Wandel) und ob durch die Konzentrationserhöhungen gegebenenfalls toxikologische Wirkschwellen erreicht

werden. Als Modell-Arzneistoffen wurde die Gruppe der Antidepressiva ausgewählt, da sich die Verordnungsstruktur der Antidepressiva in den letzten 10 Jahren deutlich verändert hat (Schwabe 2012) und sich zukünftig aufgrund des demographischen Wandels weiter verändern wird.

Antidepressiva besitzen kein einheitliches Wirkungsbild, daher wird ihr Spektrum therapeutisch nutzbarer Eigenschaften nach den verschiedenen Wirkungsmechanismen bestimmt. Zu den Antidepressiva zählten:

- Nichtselektive Rückaufnahme-Inhibitoren (NSRI) vom Typ der tricyclischen Antidepressiva
- Selektive Serotonin-Rückaufnahme-Inhibitoren (SSRI) vom Typ des Fluoxetin
- Selektive Noradrenalin-Rückaufnahme-Inhibitoren (NARI)
- Nichtselektive Alpha2-Rezeptor-Antagonisten
- Hemmstoffe der Monoaminoxidase (MAO-Inhibitoren)

Die Antidepressiva Fluoxetin, Sertralin, Citalopram, Bupropion, Paroxetin und Venlafaxin unterscheiden sich in ihrer chemischen Struktur wesentlich. Citalopram ist ein tertiäres Amin, Fluoxetin, Sertralin und Paroxetin sind sekundäre Amine. Citalopram, Fluoxetin und Sertralin werden im Körper zu aktiven Metaboliten demethyliert, genau wie Venlafaxin, welches jedoch zu den kombinierten Serotonin und Noradrenalin Rückaufnahme-Inhibitoren zählt. Venlafaxin ist strukturell eng verwandt mit den Tricyclischen Antidepressiva und liegt genau wie Citalopram und Fluoxetin als Racemat vor. Bupropion, welches in Deutschland seit einigen Jahren als Raucherentwöhnungsmittel verwendet wird, ist erst seit 2007 als Antidepressivum in Deutschland zugelassen.

Die in dieser Studie ausgewählten Antidepressiva gehören zu den selektiven Rückaufnahme-Inhibitoren für Serotonin und Noradrenalin oder sie hemmen beide Neurotransmitter gleichsam. Bupropion bildet als Noradrenalin und Dopamin Rückaufnahme-Inhibitor eine Ausnahme. Für die KLIWAS-Studie wurde eine analytische Messmethode mittels LC-Tandem MS Detektion entwickelt, um die Konzentrationen der Antidepressiva in kommunalen Kläranlagen (Haupteintagsquelle für Binnenwasserstraßen) und in Fließgewässern bestimmen zu können. Die analytische Methode ist im Anhang II beschrieben.

Untersuchungen in Kläranlagen zeigten Eliminationen von $36\pm 3\%$ und $42\pm 2\%$ für Citalopram und seines Metaboliten Desmethylcitalopram. Fluoxetin, Norfluoxetin und Paroxetin wurden ebenfalls gute abgebaut, und zwar mit $65\pm 2\%$, $90\pm 1\%$ und $76\pm 2\%$. Sertralin wurde zu $82\pm 1\%$ in Kläranlagen eliminiert, sein Metabolit hingegen nur zu $35\pm 6\%$ (Desmethylsertalin). Einzig Venlafaxin und seine Metabolite werden in Kläranlagen nicht signifikant abgebaut. Dies zeigt sich auch an den

Enantiomerenverhältnissen von Venlafaxin und seinen Metaboliten O-Desmethylvenlafaxin und N,O-Didesmethylvenlafaxine von $0,49\pm 0,03$, $0,48\pm 0,02$ and $0,51\pm 0,03$, welche sich in Kläranlagen und Fließgewässern nicht ändern.

Klimabedingt
verändertes
Muster
organischer
Schadstoffe in
Bundeswasser-
straßen

Zum ersten Mal konnte Hydrxoybupropion, ein Metabolit des Bupropions, in Zu- und Abläufen von Kläranlagen detektiert werden. Venlafaxine und Citalopram sowie deren Metabolite sind die Antidepressiva, die die höchsten Konzentrationen im Fließgewässer zeigen. In kleinen Flüssen mit hohen Abwasseranteilen wie den Ölbach oder die Emscher konnten Konzentrationen von bis zu 400 ng/L gefunden werden (O-Desmethylvenlafaxin).

Tabelle 2: Jährlicher pro Kopf Verbrauch der Antidepressiva in Deutschland, USA und Kanada

Antidepressiv a	Deutschland [mg/(E·a)]	USA [mg/(E·a)]	Kanada [mg/(cEap·a)]
Citalopram	83	80	124
Fluoxetin	13	n.v	38
Paroxetin	11	7	73
Sertralin	50	131	143
Bupropion	56	322	412
Venlafaxin	179	167	672

n.v: nicht Verfügbar, Einwohner (E) USA: 308 Millionen, Deutschland: 82 Millionen, Kanada: 33 Millionen

Weitere ausführliche Informationen zu analytischen Messmethoden finden sich in den Veröffentlichungen:

Magdeburg A., Stalter D., Schlüsener M., Ternes T., Oehlmann J., Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: Target analysis of organic contaminants and (geno-)toxicity assessment tell a different story, *Wat. Res.* 50 (2014) 35-47

DOI: 10.1016/j.watres.2013.11.041

sowie

M. P. Schlüsener, P. Hardenbicker, E. Nilson, M. Schulz, C. Viergutz, T. A. Ternes, Occurrence of Antidepressants and their human metabolites in the Rhine catchment in the face of climate change – Environmental Pollution, eingereicht (Anhang V)

DOI: folgt

7.2 Kernaussagen zu den Ergebnissen

Basierend auf den zuvor aufgeführten Ergebnissen können die folgenden Kernsaussagen abgeleitet werden:

Niedrigwasser führt in den Binnenwasserstraßen unmittelbar zu erhöhten Konzentrationen an polaren organischen Schadstoffen, da auch in Trockenperioden der Zufluss an gereinigtem Abwasser in die Fließgewässer weitgehend konstant bleibt. Da polare organische Schadstoffe wie Arzneistoffe oder Biozide primär über

kommunale Kläranlagen in die Fließgewässer eingetragen werden, ist zu erwarten, dass deren Konzentrationen zunehmen. Aus diesen Gründen würde die Einführung der 4. Reinigungsstufe (z. B. Aktivkohle, Ozonung) zur Entfernung polarer organischer Schadstoffe zu einer deutlichen Verringerung der Gewässerbelastung in Bezug auf diese Stoffe führen. Hierdurch würde auch jeglicher klimabedingte Konzentrationsanstieg abgemindert oder sogar ganz verhindert.

Ein signifikanter Einfluss der Temperatur auf das Sorptions- bzw. Desorptionsverhalten von insgesamt 87 Insektiziden, Herbiziden, Bioziden, Pharmaka, Flamm- schutzmitteln und Weichmachern an Sedimenten war für den zu erwarteten Temperaturanstieg nicht feststellbar. Eine nachweisbare Verlagerung der an Sedimenten gebundenen organischen Schadstoffen in die Wasserphase ist daher bei einer klimabedingten Erhöhung der jährlichen mittleren Wassertemperatur um 2-2,7°C nicht zu erwarten.

Die mikrobielle Abbaugeschwindigkeit von Bioziden und anderen organischen Schadstoffen nimmt in Wasser-Sediment-Laborsystemen bei einer Wassertemperatur von 4°C über 12°C bis zu 20°C geringfügig zu. Allerdings kann für die Erhöhung der über Klimamodelle projizierten Wassertemperatur von im Mittel 2-2,7°C (KLIWAS 5.02) für den Projektionszeitraum 2071-2100 nur ein geringer Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit erwartet werden. Bei einer deutlich erhöhten Wassertemperatur von 28°C war in den Wasser/Sediment-Systemen sogar ein Rückgang des Schadstoffabbaus zu beobachten, was vermutlich auf eine veränderte Zusammensetzung der Biozönosen zurückzuführen ist. Derart hohe Wassertemperaturen werden jedoch für deutsche Oberflächengewässer auch in den extremen Klimaprojektionen nur an wenigen Sommertagen prognostiziert.

Das "Verschwinden" der Ausgangssubstanzen ist häufig nur ein erster Hinweis zur Lösung des Problems (z. B. Überschreitung der UQN). In vielen Fällen bilden sich stabile Transformationsprodukte. Diese können eine vergleichbare (Öko)toxizität und/oder sogar eine höhere Grund- und/oder Trinkwassergängigkeit haben. Aus diesem Grunde muss eine Umweltbewertung die gebildeten stabilen Transformations- produkte (Pestizidverordnung: als Metabolite bezeichnet) berücksichtigen. Bei gesetzlichen Stoffbewertungen ist dies häufig der Fall. Allerdings fehlt dieser Ansatz sowohl bei der Wasserrahmenrichtlinie als auch bei der davon abgeleiteten Ober- flächengewässerverordnung.

Mit Hilfe neu entwickelter extrem sensitiver analytischer Methoden können Algen- toxine im unteren ng/L-Bereich in Oberflächenwässern quantifiziert werden. Da bei erhöhten Wassertemperaturen ein verstärktes Auftreten von Algenblüten nicht auszuschließen ist, hilft diese Methode bereits frühzeitig, die Bildung von Algen- toxinen zu erkennen.

7.2.1 Zukunft

Flussgebiet: Rhein (km 590,3), Aussagen sind auf andere Flussgebiete übertragbar.

Im Jahre 2012 lag die Jahresdurchschnittskonzentration von Venlafaxin und seiner Metabolite im Rhein (km 590,3) bei 51 ng/L bei einem durchschnittlichen Abwasseranteil von 5%. Sollte sich zukünftig der Verbrauch von Venlafaxin so stark erhöhen wie in den letzten 6 Jahren (2007-2012, Schwabe 2008-2013) mit einer jährlichen Steigerungsrate von 15%, so werden sich auch die Jahresdurchschnittskonzentrationen von Venlafaxin stetig erhöhen. Bei einem gleichbleibendem durchschnittlichen Abwasseranteil von 5% werden dann die in der Literatur beschriebenen ökotoxikologischen Effektniveaus im Jahre 2028 überschritten (Abbildung 7).

In Trockenperioden erhöht sich der Abwasseranteil, da die quantitative Menge des Abwasser konstant bleibt (90 m³/s), während der Frischwasserzufluss aufgrund des ausbleibendem Regens abnimmt. Daher führen Trockenperioden dazu, dass die ökotoxikologischen Effektschwellenwerte früher erreicht werden. In kleinen Flüssen mit einem Abwasseranteil von über 50% überschreiten die Konzentrationen von Venlafaxin und seiner Metabolite schon heute den Schwellenwert für beobachtete ökotoxikologische Effekte (500ng/L) (Rúa-Gómez 2012). Dies ist beispielsweise für die Emscher mit 664 ng/L und den Schwarzbach aus dem hessischen Ried 577 ng/L der Fall.

Es stellt sich nun die Frage, inwieweit der Klimawandel diese Effekte noch verstärkt. Für die nahe Zukunft ist nicht mit einem signifikanten Anstieg des durchschnittlichen Abwasseranteils für den Rhein zu rechnen (Ergebnisse Projekt 4.01, Abbildung 9). Allerdings wird prognostiziert, dass die Trockenperioden mit Tagen über 25°C zunehmen. Wenn - wie zu erwarten – in diesen Trockenperioden der Abwasseranteil von 5 auf ca. 10% im Rhein ansteigt, kann die ökotoxikologische Schwelle für Venlafaxin und seine Metabolite während der Trockenperioden erreicht werden.

Die Ergebnisse aus Projekt 5.02 für die nahe und ferne Zukunft zeigen einen Anstieg aufeinanderfolgender Tage mit Überschreitungen der Wassertemperatur des Rheins von 25 °C und 27 °C gegenüber den Referenzzeitraum von 1960-1990. Basierend auf den Ergebnissen der temperaturabhängigen Abbaustudien ergibt sich für die Abbaugeschwindigkeit bei 25°C und 27°C für organische Substanzen eine leicht erhöhte Abbaurate von dem Faktor 1.2 bis 3 gegenüber einer Temperatur von 20°C. Somit kann für die Erhöhung der über Klimamodelle projizierten Wassertemperatur von maximal 2 °C nur ein geringer Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit vorhergesagt werden. Sollten aber mehr Tage mit einer erhöhten Wassertemperatur von 28°C auftreten, wie es für die ferne Zukunft projiziert wird, ist für einige Substanzen wie Irgarol ein zeitweiser Rückgang des Schadstoffabbaus im Gewässer aufgrund veränderter Zusammensetzung der Biozöten nicht auszuschließen.

Eine nachweisbare Verlagerung der an Sedimenten gebundenen organischen Schadstoffe in die Wasserphase ist durch eine klimabedingte Erhöhung der Wassertemperatur für die nahe und ferne Zukunft nicht zu erwarten.

Klimabedingt
verändertes
Muster
organischer
Schadstoffe in
Bundeswasser-
straßen

Eine klimabedingte Erhöhung der Wassertemperatur wird die Schadstoffkonzentrationen und die Belastung der Schwebstoffe im Rhein und anderen Flüssen nur unwesentlich beeinflussen. Hierfür sind die prognostizierten Änderungen zu gering. Ein signifikanter Anstieg des Abwasseranteils hätte vermutlich schon deutlichere Effekte. Dies wird bisher für die nahe Zukunft jedoch nicht erwartet.

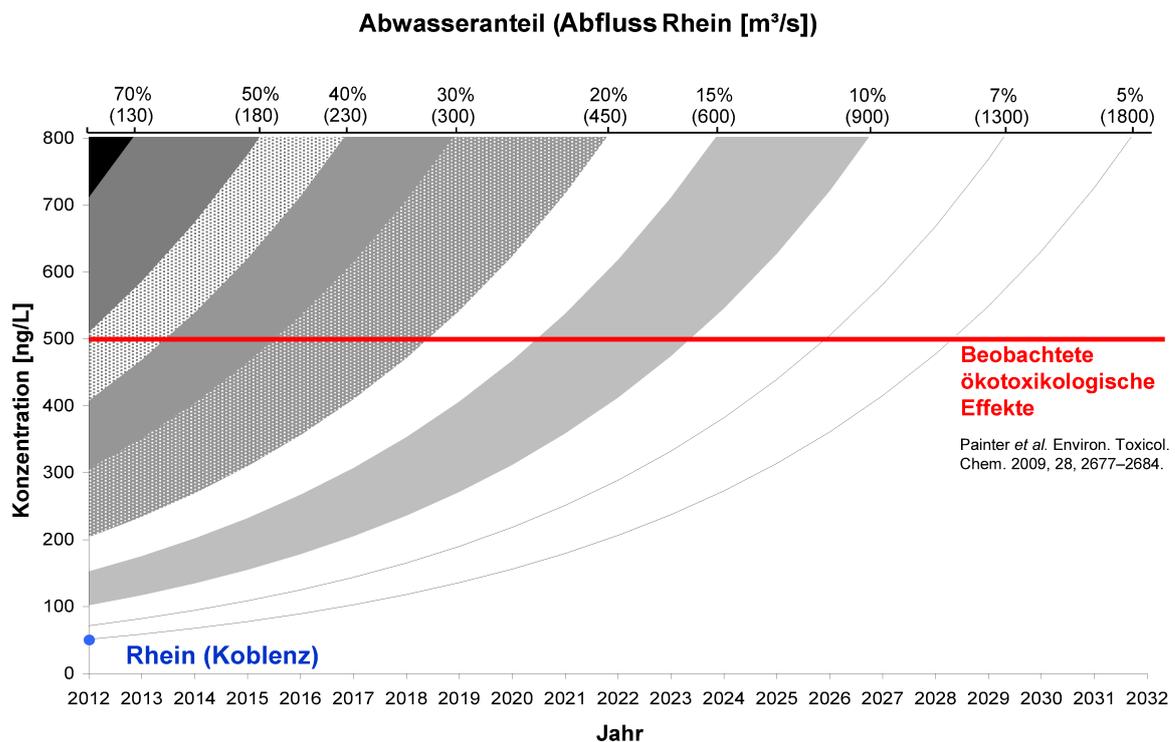


Abbildung 7: Projektion der Konzentrationanstieges im Rhein von Venlafaxin und seiner Metabolite in Abhängigkeit des Abwasseranteils (Abfluss).

Flussgebiet: Rhein (Pegel Kaub) Berechnungen **Dr. Enno Nilson Projekt 4.01**. Aussagen sind auf weitere Flussgebiete übertragbar (siehe 7.2.1 und Abbildung 8-9).

Auswahl repräsentativer Simulationen anhand des Niedrigwasserkennwertes NM7Q (Pegel Kaub, hyd. Sommer)

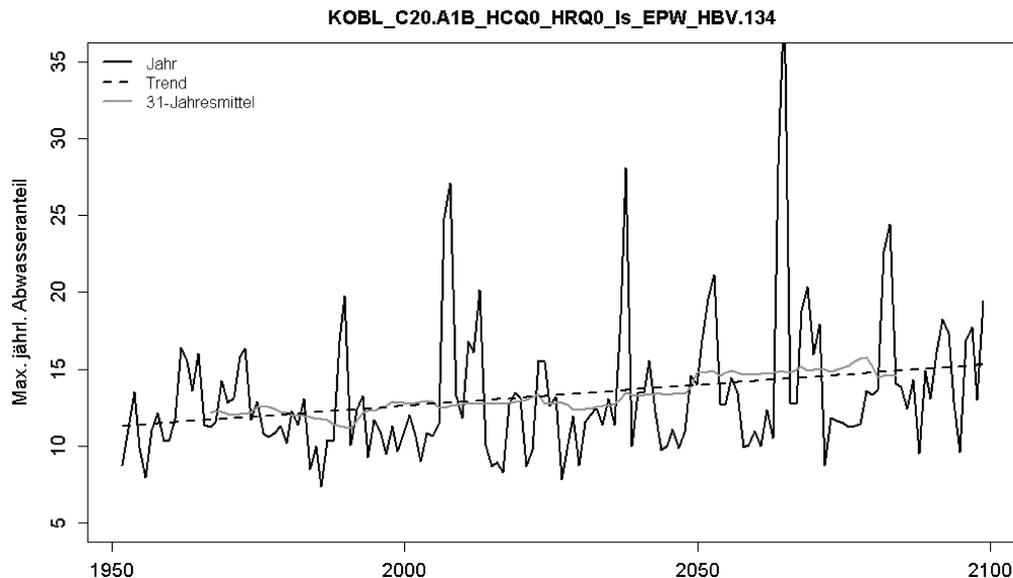


Abbildung 8: Simulation des maximalen jährlichen Abwasseranteils anhand des Niedrigwasserkennwertes NM7Q Pegel Kaub, hyd. Sommer , nach Modellkette C20-A1B-HCQ0-HRQ0 des Met Office Hadley Centre, weitere Modellketten sind im Anhang zu finden.

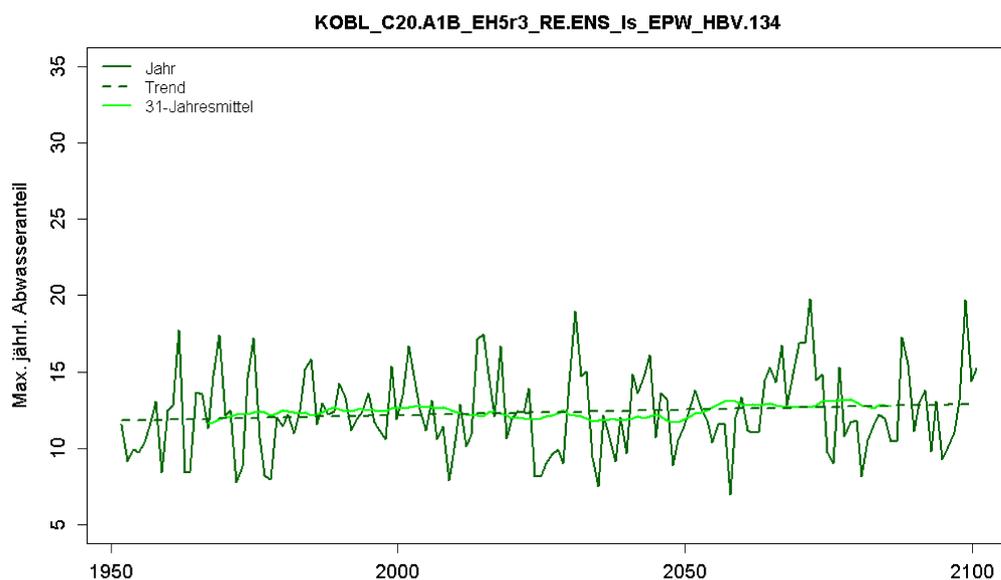


Abbildung 9: Simulation des maximalen jährlichen Abwasseranteils anhand des Niedrigwasserkennwertes NM7Q Pegel Kaub, hyd. Sommer nach Modellkette C20-A1B-EH5r3_RE-ENS des Max-Planck-Instituts für Meteorologie, weitere Modellketten sind im Anhang zu finden.

Auch für die ferne Zukunft bis zum Jahr 2100 (Abbildung 9) ist nur mit einem Anstieg des durchschnittlichen Abwasseranteils ca. 12% auf 14% zu rechnen. Falls dies so eintritt, würde beispielsweise bei einem gleich bleibenden Anstieg des Venlafaxin-Verbrauchs die ökotoxikologische Schwelle im Rhein lediglich 2 Jahre früher erreicht. D. h. für Venlafaxin sind die gesteigerten Verbrauchsmengen

wichtiger als die moderaten Änderungen, die durch den klimabedingten Anstieg des Abwasseranteils resultieren.

Klimabedingt
verändertes
Muster
organischer
Schadstoffe in
Bundeswasser-
straßen

Kritischer ist die Zunahme der Anzahl von Trockenperioden zusehen. In diesen Trockenperioden kann auch mal ein Anstieg des Abwasseranteils im Rhein von 5 auf 10% oder sogar 15% resultieren (Abbildung 7). Dies hätte dann für eine begrenzte Zeit einen Anstieg der Schadstoffkonzentrationen zur Folge, die wie für Venlafaxin beschrieben, auch ökotoxikologisch bedenklich sein können.

Eine deutliche Klimaerwärmung würde sicherlich vielfältige Veränderungen nach sich ziehen, und zwar sowohl für die landwirtschaftliche Praxis (verstärkte Anwendung von Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden), aber auch für Produkte des täglichen Lebens wie kosmetische Inhaltsstoffe, Reinigungsmittel oder Desinfektionsmittel. Der Einsatz von Bioziden (antibakteriell) und UV-Filtern (UV-Schutz) wird zunehmen, um die mikrobielle und chemische Stabilität der Produkte zu erhöhen. Auch der Gebrauch von Sonnenschutzmitteln, die UV-Filtersubstanzen enthalten, wird mit hoher Wahrscheinlichkeit zunehmen. Es ist daher zu vermuten, dass die Änderungen der Verbrauchsmengen, aber auch die Einführung neuer, heute noch völlig unbekannter Produkte, die im Rhein und anderen Flüssen eingetragenen Stoffmengen deutlich stärker beeinflussen als der moderate Konzentrationsanstieg, der durch den für die ferne Zukunft prognostizierten Anstieg des Abwasseranteils von 2 % resultiert.

7.3 Einschätzung zum Grad der Betroffenheit des Systems Wasserstraße und des operativen Geschäfts

Dieser Abschnitt ist in Punkt 7.4 „Kernaussagen über mögliche Anpassungsoptionen und Handlungsempfehlungen“ integriert.

7.4 Kernaussagen über mögliche Anpassungsoptionen und Handlungsempfehlungen

7.4.1 WSV im Geschäftsbereich des BMVI

Ein signifikanter Einfluss der Temperatur auf das Sorptions- bzw. Desorptionsverhalten von Bioziden, Insektiziden und UV-Filtern ist für den zu erwarteten Temperaturanstieg nicht feststellbar. Eine nachweisbare Verlagerung der an Sedimenten gebundenen organischen Schadstoffen in die Wasserphase ist daher bei einer klimabedingten Erhöhung der jährlichen mittleren Wassertemperatur um maximal 4 °C nicht zu erwarten. Daher besteht für die neuartigen organischen Schadstoffe auf Klimaveränderungen bezogen kein direkter Handlungsbedarf für das Baggergutmanagement der WSV.

Mit Hilfe neu entwickelter extrem sensitiver analytischer Methoden können Algentoxine im unteren ng/L-Bereich in Oberflächenwässern quantifiziert werden. Da bei erhöhten Wassertemperaturen ein verstärktes Auftreten von Algenblüten nicht auszuschließen ist, hilft diese Methode bereits frühzeitig die Bildung von Algentoxinen zu erkennen. Diese Methode ist sowohl auf Wasserproben als auch auf Eluate von Sedimenten anwendbar. Hierdurch gelang es, erste Befunde an Algentoxinen in ausgewählten Oberflächensedimenten (bis 5 cm Tiefe) eines Hafens im inneren Elbeästuar und in der Ostsee zu erheben. Ein direkter Handlungsbedarf wird für die WSV nicht gesehen. Hierzu muss die Datenlage nach KLIWAS noch deutlich verbessert werden.

7.4.2 BMUB

Das "Verschwinden" der Ausgangssubstanzen ist häufig nur ein erster Hinweis zur Lösung des Problems (z. B. Überschreitung der UQN). In vielen Fällen bilden sich stabile Transformationsprodukte. Diese können eine vergleichbare (Öko)toxizität und/oder sogar eine höhere Grund- und/oder Trinkwassergängigkeit haben. Aus diesem Grunde muss eine Umweltbewertung die gebildeten stabilen Transformationsprodukte (Pestizidverordnung: als Metabolite bezeichnet) berücksichtigen. Bei gesetzlichen Stoffbewertungen ist dies häufig der Fall. Allerdings fehlt dieser Ansatz sowohl bei der Wasserrahmenrichtlinie als auch bei der davon abgeleiteten Oberflächengewässerverordnung.

Hieraus ergeben sich die nachfolgend genannten Handlungsempfehlungen:

- Da es unrealistisch ist, *alle* klimabeeinflusste bzw. klimarelevanten Mikroverunreinigungen und deren TP's zu messen, (öko)toxikologisch zu bewerten und die Emission in den Wasserkreislauf durch Maßnahmen an den Eintragsquellen ausreichend zu minimieren, sind Maßnahmen an den Kläranlagen (z. B. 4. Reinigungsstufe) zur Eliminierung von Spurenstoffen sinnvoll. Dies gilt vor allem

für Gewässer, die einen hohen Abwasseranteil aufweisen und eines besonderen Schutzes bedürfen (z. B. für die Trinkwassergewinnung).

- Für anthropogene Spurenstoffe, für die keine komplette Mineralisierung im Wasserkreislauf nachgewiesen werden kann, sollten in der Stoffzulassung (z. B. Arzneistoffe, Pflanzenschutzmittel und Biozide) und der Stoffregistrierung (z. B. REACH) Bildung, Entfernung und Bedeutung von TPs als festes obligatorisches Prüfkriterium verankert werden. Hierbei wäre es auch sinnvoll, die klimabedingte Temperaturerhöhung zu berücksichtigen, indem der Einfluss der Temperatur auf die Abbaugeschwindigkeit und die TP-Bildung analysiert wird.

Klimabedingt
verändertes
Muster
organischer
Schadstoffe in
Bundeswasser-
straßen

8 Diskussion und Ausblick

Ein direkter Handlungsbedarf in Bezug auf Algentoxine wird für die WSV noch nicht gesehen, da die Datenlage noch nicht ausreichend ist. Daher werden die Algentoxinmessungen nach KLIWAS fortgeführt.

Die Einführung der sog. 4. Reinigungsstufe (z. B. Aktivkohlefiltration) bei KA würde zu einer deutlichen Reduzierung der abwasserbürtigen Schadstoffe in den Fließgewässern führen. Bei der Zulassung von Produkten ist die Freisetzung von Stoffen und die Bildung von Transformationsprodukten bei erhöhten Temperaturen zu berücksichtigen. Ein Verbot bzw. eine Anwendungsbeschränkung von extrem toxischen Spurenstoffen ist nur in gut begründeten Ausnahmefällen umsetzbar.

Neben den punktuellen Einträgen über kommunale Kläranlagen gibt es noch viele diffuse Quellen, die zu Einträgen von Schadstoffen in die Gewässer führen. Beispielsweise ist die Freisetzung von Vulkanisierungsbeschleunigern aus dem Reifenabrieb eine diffuse Quelle, welche zur Kontamination der Bundeswasserstraßen sowie deren angrenzenden Biotopen (z. B. Vorfluter der Straßenabläufe sowie deren Auen) führt. Mengenmäßig entscheidend ist die Verwendung von Benzothiazol-Derivaten wie 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) in der Gummi-Industrie beispielsweise als Vulkanisierungsbeschleuniger für Reifen und technische Gummi-Artikel wie Dichtungen, Schläuche, Kabelmäntel, Förderbänder und Schuhwerk. Umwelteinträge von MBT und Transformationsprodukten wie Benzothiazol (BT) und 2-Methylbenzothiazol (MeSBT) können bei der Vulkanisierung und Herstellung von Kautschukmischungen in Abluft und Abwasser auftreten, insbesondere aber durch Reifenabrieb (15 Prozent der Masse eines Autoreifens gelangen in die Umwelt).

Die Benzothiazol-Belastung kommunaler Kläranlagen ist zu wesentlichen Teilen auf Straßenablaufwasser mit Reifenabrieb zurückzuführen. Allerdings gelangen einige Straßenabläufe direkt ins Gewässer. Besonders hoch ist die Konzentration an Benzothiazolen in Straßenabläufen während Starkregenereignissen nach längeren Trockenperioden. Demzufolge führen diese Extremwetterereignisse zur direkten Kontamination der Bundeswasserstraßen durch des abgespülten Reifenabrieb von bsp. Kraftfahrstraßen. Für die Bundesrepublik wird mit einer jährlichen Freisetzungsmenge von 18,3 t MeSBT gerechnet, welche zum Teil an Schwebstoffen und Sedimenten sorbiert vorliegen können. Schlüssige Konzepte zur Minimierung dieser diffusen Einträge fehlen und müssen daher noch erforscht und entwickelt werden. Insbesondere ist nicht bekannt, wie sich die Zunahme von Extremereignissen wie starken Regenfällen auf die Belastung der Gewässer in Bezug auf diffus eingetragene Schadstoffe auswirkt. Dies gilt sowohl für gelöste, aber auch für

partikelgebundene Schadstoffe. Ein besonderer Schwerpunkt ist für Ballungsräume zu sehen, da dort in der Regel die Verkehrsdichte sehr hoch ist.

Klimabedingt
verändertes
Muster
organischer
Schadstoffe in
Bundeswasser-
straßen

9 D a n k s a g u n g

- Dem BMVI und dem BMUB für die Finanzierung

10 Lite ra tur

Accinelli, C.; Barra Caracciolo, A.; Grenni, P.; Sacca, M. L.; Giuliano, G.; Vicari, A.; Catizone, P Dissipation of the antiviral drug oseltamivir (Tamiflu) in surface water
Environmental Fate and Ecological Effects of Pesticides, Symposium Pesticide Chemistry, 13th, Piacenza, Italy, Sept. 3-6, 2007 401-407 (2007).

Andresen J. A.; Muir D.; Ueno D.; Darling C.; Theobald N.; Bester K., Emerging pollutants in the North Sea in comparison to Lake Ontario, Canada, data. Environmental Toxicology and Chemistry 26(6), 1081-1089 (2007).

Atkins P.W. de Paula J., Bär M., Schleitner A., Physikalische Chemie (2006), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Auflage: 4.

Bester K.; Biselli, S.; Gatermann, R.; Huhnerfuss, H.; Lange, W. Theobald, N. Results of nontarget screening of lipophilic organic pollutants in the German Bight III: Identification and quantification of 2,5-dichloroaniline. Chemosphere 36(9), 1973-1983 (1998).

Bester, K.; Theobald, N.; Schroder, H. F, Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis(4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea. Chemosphere, 45(6-7), 817-826 (2001).

BfR, Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR), UV-Filtersubstanzen in Sonnenschutzmitteln, 6. August 2003.

Bradley, Paul M.; Barber, Larry B.; Kolpin, Dana W.; McMahon, Peter B.; Chapelle, Francis H Potential for 4-n-nonylphenol biodegradation in stream sediments. Environmental Toxicology and Chemistry 27(2), 260-265 (2008).

Burkhardt M., Kupper T., Rossi L., Boller M., Einsatz von Bioziden in Fassaden, APPLICA, 12, 2-6 (2006).

Clausen, L.; Arildskov, N. P.; Larsen, F.; Aamand, J., Albrechtsen, H.-J. Degradation of the herbicide dichlobenil and its metabolite BAM in soils and subsurface sediments. *Journal of Contaminant Hydrology* 89(3-4), 157-173 (2007).

Díaz-Cruz M. S., Barceló D., Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(6), 708-717 (2009).

Dittmann, E.; Wiegand, C., Cyanobacterial toxins - occurrence, biosynthesis and impact on human affairs. *Molecular Nutrition & Food Research* 53(10-12), 620-630 (2006).

Huhnerfuss, H.; Bester, K.; Landgraff, O.; Pohlmann, T.; Selke, K. Annual balances of hexachlorocyclohexanes, polychlorinated biphenyls and triazines in the German Bight *Marine Pollution Bulletin* 34(6), 419-426 (1997).

Hummel, D., Löffler, D., Fink, G., Ternes, T. A. Simultaneous determination of psychoactive drugs and their metabolites in aqueous matrices by liquid chromatography mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 40(23), 7321-7328 (2006).

Hung, Chin-Chang; Gong, Gwo-Ching; Chen, Hung-Yu; Hsieh, Hwey-Lian; Santschi, Peter H.; Wade, Terry L.; Sericano, Jose L., Relationships between pesticides and organic carbon fractions in sediments of the Danshui River estuary and adjacent coastal areas of Taiwan *Environmental Pollution*, 148(2), 546-554. (2007)

Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C.S., Ternes, T.A., Thomsen, A., Siegrist, H., Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*, 40, 1686-1696 (2006).

Bester, K., *Personal Care Compounds in the environment*, Wiley-VCH, Weinheim, (2007).

Kahle M., Nöh I., *Biozide in Gewässern: Eintragspfade und Informationen zur Belastungssituation und deren Auswirkungen* Texte Nr. 09/2009 Umweltbundesamt (2009).

Kleisinger, C., Burger, B., Grope, N., Schubert, B. (2014): Klimabedingt verändertes Transportverhalten schadstoffbelasteter Sedimente und Unterhaltung von Wasserstraßen in Nordsee-Ästuaren. Schlussbericht KLIWAS-Projekt 3.06. KLIWAS-40/2014.

DOI: 10.5675/Kliwas_40/2014_3.06

Kurihara, Michiko K.; Hashimoto, Shinya, Fate and toxicity of organotin compounds in the marine environment. Methylation in the environment and analysis using GC/ICP-MS. *Nippon Kaisui Gakkaishi*, 62(3), 128-133 (2008).

Kwon, Jeong-Wook; Armbrust, Kevin L. Laboratory persistence and fate of Fluoxetine in aquatic environments *Environmental Toxicology and Chemistry* 25(10), 2561-2568. (2006).

Lam K. H., Lei N. Y., Tsang V. W., Cai Z., Leung K. M., Lam M. H., A mechanistic study on the photodegradation of Irgarol-1051 in natural seawater, *Marine Pollution Bulletin*, 58(2), 272-279 (2009).

Lányi K., Dinya Z., Photodegradation study of some triazine-type herbicides, *Microchem. J.*, 75, 1–14 (2003).

Li, Dong; Yang, Min; Hu, Jianying; Ren, Liren; Zhang, Yu; Li, Kuizhao Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(1), 80-86 (2008).

Lindner W., Directory of microbicides for the protection of materials: a handbook. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers 2004, 347-375.

Liu D., Pacepavicius G. J., Maguire R. J., Lau Y. L., Okamura H., Aoyama I., Photodegradation of the antifouling compounds Irgarol 1051 and Diuron released from a commercial antifouling paint, *Wat. Res.*, 33(1), 155-163 (1999).

Löffler, Dr., Römbke, J., Meller, M., Ternes, T.A., Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems Environ. Sci. Technol., 39, 5209-5218 (2005).

Ma J., Hung H., Blanchard P., How Do Climate Fluctuations Affect Persistent Organic Pollutant Distribution in North America? Evidence from a Decade of Air Monitoring, Environmental Science and Technology 38, 2538-2543 (2004).

Maso, M.; Garces, E.. Harmful microalgae blooms (HAB); problematic and conditions that induce them. Marine Pollution Bulletin 53(10-12), 620-630 (2006).

Mazur-Marzec H., Tyminska A, Szafranek J, Plinski M. Accumulation of nodularin in sediments, mussels, and fish from the Gulf of Gdansk, southern Baltic Sea, Environmental Toxicology 22, 101-111 (2007).

Menge D., Gewässerbelastung durch den Eintrag von Bioziden aus Dachfarben - eine Risikoabschätzung. Merkblätter Band 51 2005, Landesumweltamt NRW, Essen.

OECD 106, Guideline for Testing of Chemicals (2000) Test Guideline 106, Adsorption/Desorption using a Batch Equilibrium Method; Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD): Paris, 2000.

OECD 308, Guideline for the Testing of Chemicals (2002). Test Guideline 308, aerobic and anaerobic transformation in aquatic sediment systems, Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD): Paris, 2002

Ogawa N., Okamura H., Hirai H., Nishida T., Degradation of the antifouling compound Irgarol 1051 by manganese peroxidase from the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, Chemosphere, 55(3), 487-491 (2004).

Peperzak L. Future increase in harmful algal blooms in the north Sea due to climate change, Water science and Technology 51 No. 5, 31–36 (2005)

Sakkas V. A., Lambropoulou D. A., Albanis T. A., Photochemical degradation study of irgarol 1051 in natural waters: influence of humic and fulvic substances on the

reaction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147, 135-141 (2002).

Klimabedingt
verändertes
Muster
organischer
Schadstoffe in
Bundeswasser-
straßen

Sarmah, Ajit K.; Northcott, Grant L. Laboratory degradation studies of four endocrine disruptors in two environmental media *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(4), 819-827. (2008)

Schmidt T., Ring J., Abeck D., Photoallergic Contact Dermatitis due to Combined UVB (4-Methylbenzylidene Camphor/Octyl Methoxycinnamate) and UVA (Benzophenone-3/Butyl Methoxydibenzoylmethane) Absorber Sensitization, *Dermatology*, 196, 354 (1998).

Stein, K., Ramil, M., Fink, G., Sander, M., Ternes, T.A. Sorption behaviour of psycho-active drugs and sulphonamide antibiotics onto sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 6415–6423 (2008).

Theobald N., Gerwinski W., Caliebe C., Haarich M., Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota; Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee ; UBA-Forschungsbericht 202 22 213 (2007).

UABW, Untersuchungsämter Baden-Württemberg, Lebensmittelvergiftungen durch Muscheln, 05.08.2005

Van Dolah F.M. Marine Algal Toxins: Origins, Health Effects and Their Increased Occurrence, *Environmental Health Perspectives* 108, 133-141 (2000).

Van Dolah F.M. Marine Algal Toxins: Origins, Health Effects and Their Increased Occurrence, *Environmental Health Perspectives* 108, 133-141 (2000).

Weigel, S.; Bester, K.; Huhnerfuss, H. New method for rapid solid-phase extraction of large-volume water samples and its application to non-target screening of North Sea water for organic contaminants by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography, A* 912(1), 151-161 (2001).

Wick A., Fink G., Ternes T. Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography - tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) *J. Chromatogr. A* 1217(14):2088-2103(2010).

Xia, X. H.; Yu, H.; Yang, Z. F.; Huang, G. H. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the natural waters of the Yellow River: Effects of high sediment content on biodegradation *Chemosphere* 65(3), 457-466. (2006).

Xie, Z.; Ebinghaus R.; Floeser G.; Caba A.; Ruck W.: Occurrence and distribution of triclosan in the German Bight (North Sea). *Environmental Pollution* 156(3) 1190-1195 (2008).

Xu, Xiangrong; Wang, Yuexing; Li, Xiaoyan, Sorption behavior of bisphenol A on marine sediments. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* , 43(3), 239-246 (2008).

11 Abkürzungen

Klimabedingt
verändertes
Muster
organischer
Schadstoffe in
Bundeswasser-
straßen

SPE	Festphasenextraktion
RP-HPLC	Umkehrphasenhochleistungsflüssigkeitschromatographie
MS/MS	Tandemmassenspektrometrie
ESI	Elektrospray Ionisierung
MRM	multi reaction monitoring
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff



Anhang

Das BMVI / die WSV erhalten keinen Ausdruck der Anlagen, sondern die Zugriffsmöglichkeiten auf die digitalen Versionen über www.kliwas.de bzw. über den BSCWServer. Anzahl und Umfang der Anlagen liegen im Ermessen der Projektleiter / Behörde.



Bundesanstalt für Wasserbau
Kompetenz für die Wasserstraßen

Bundesanstalt für Wasserbau (BAW)

Kußmaulstraße 17
76187 Karlsruhe

www.baw.de
info@baw.de

Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH)

Bernhard-Nocht-Straße 78
20359 Hamburg

www.bsh.de
posteingang@bsh.de



**BUNDESAMT FÜR
SEESCHIFFFAHRT
UND
HYDROGRAPHIE**



Deutscher Wetterdienst (DWD)

Frankfurter Straße 135
63067 Offenbach/Main

www.dwd.de
info@dwd.de

**Bundesanstalt für
Gewässerkunde (BfG)**

Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz

www.bafg.de
posteingang@bafg.de



IMPRESSUM

Herausgeber:

Bundesanstalt für Gewässerkunde
KLIWAS Koordination
Am Mainzer Tor 1
Postfach 20 02 53
56002 Koblenz
Tel.: 0261 / 1306-0
Fax: 0261 / 1306-5302
E-Mail: kliwas@bafg.de
Internet: <http://www.kliwas.de>

Redaktion: KLIWAS-Koordination
Bundesanstalt für Gewässerkunde

Autoren: Michael Schlüsener, Rita Beel,
Kathrin Bröder, Agnessa Luft,
Thomas Ternes

Layout: Christin Hantsche und Tobias Knapp,
Bundesamt für Seeschifffahrt
und Hydrographie - Rostock

Druck: Bundesanstalt für Gewässerkunde

DOI: 10.5675/Kliwas_51/2014_5.04