

Auswirkungen des Klimawandels auf Schadstoffbelastungen von Wasserstraßen

Thomas Ternes, Michael Schlüsener, Lars Düster, Agnessa Luft,
Rita Beel, Kathrin Bröder, Annkatrin Schmukat

E-Mail: ternes@bafg.de

Übergeordnete Fragen

- Führt der durch den Klimawandel verursachte Anstieg der Außentemperaturen zu einer **veränderten Schadstoffbelastung** der Fließgewässer?
- Haben zunehmende Wassertemperaturen einen Einfluss auf das **Sorptionsverhalten und die Freisetzung** von Schadstoffen?
- Beeinflussen zunehmende Wassertemperaturen den **biologischen Abbau** von organischen Spurenstoffen?

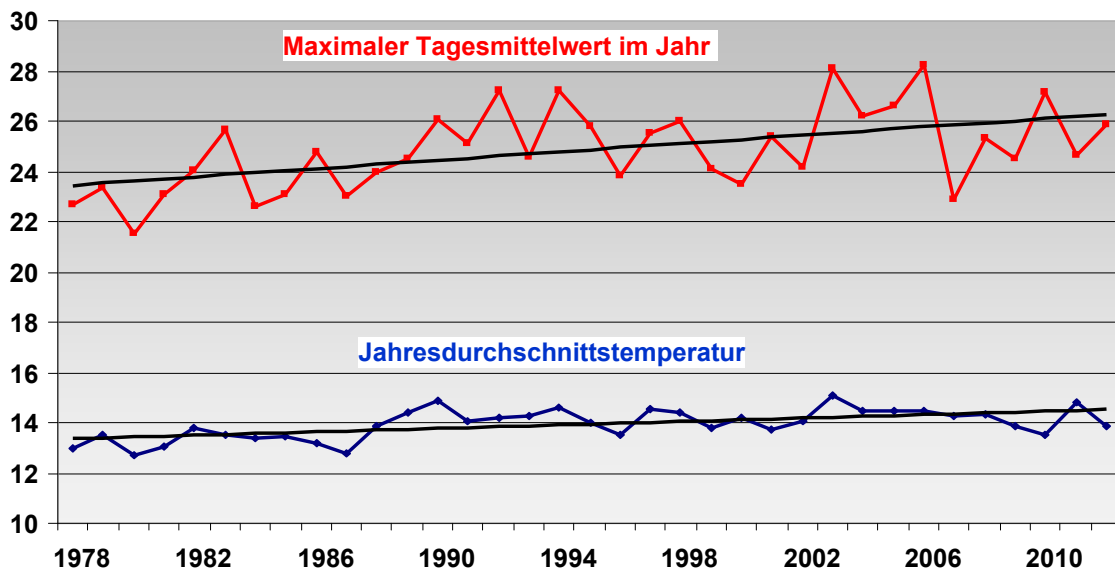
Wassertemperatur des Rheins bei Koblenz von 1978-2012



Wassertemperatur

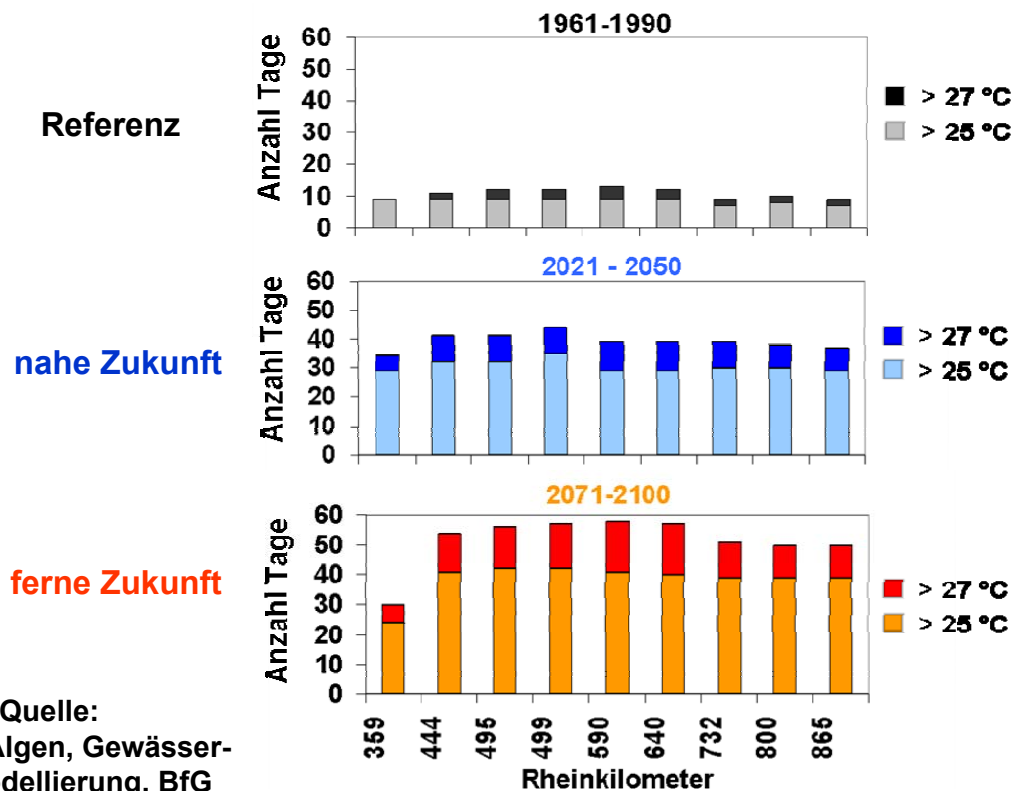
in °C

Quelle: Martin Keller, BfG



3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Aufeinanderfolgende Tage mit Überschreitungen von 25 °C und 27 °C



3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Biozide: Wirkstoffe/Zubereitungen, die Schadorganismen/Mikroorganismen abschrecken, inaktivieren oder zerstören → **biologisch aktive Substanzen**

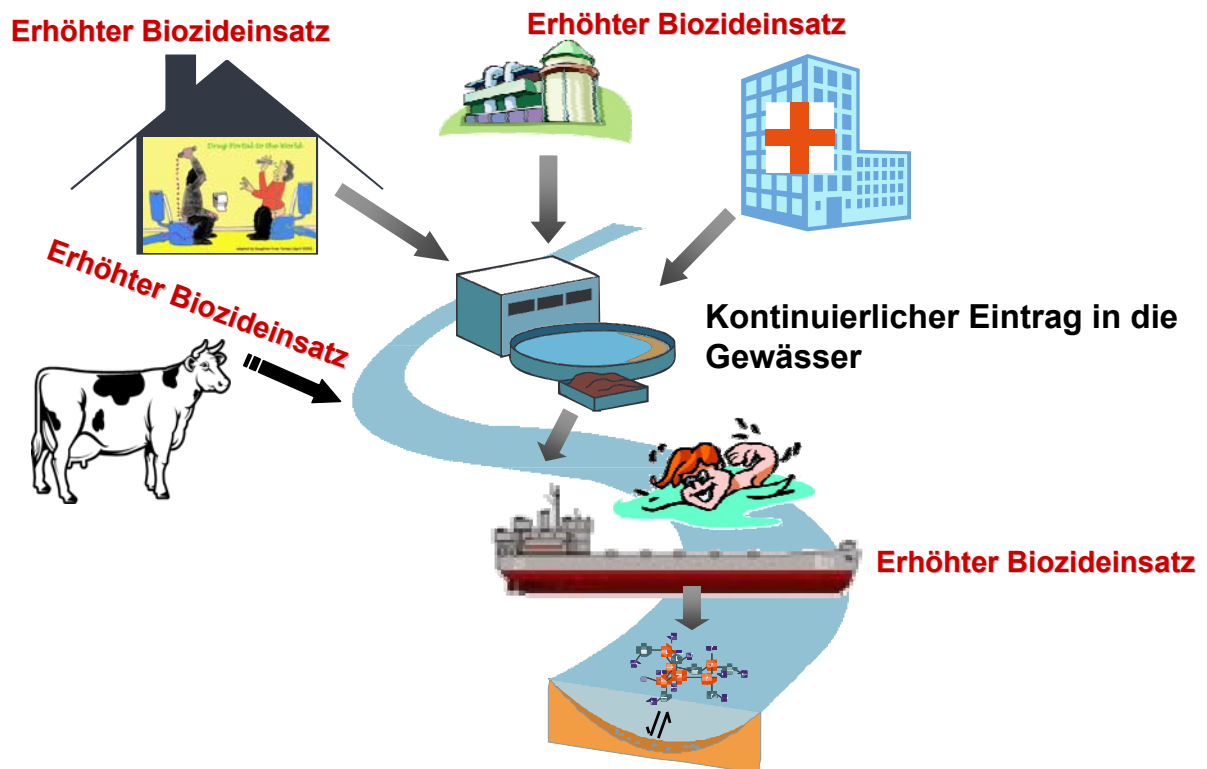
Vier Hauptgruppen an Biozide

	Desinfektionsmittel und allgemeine Biozidprodukte		Schädlingsbekämpfungsmittel
	Konservierungsmittel		Bewuchshemmende Anstriche (z.B. Antifouling)

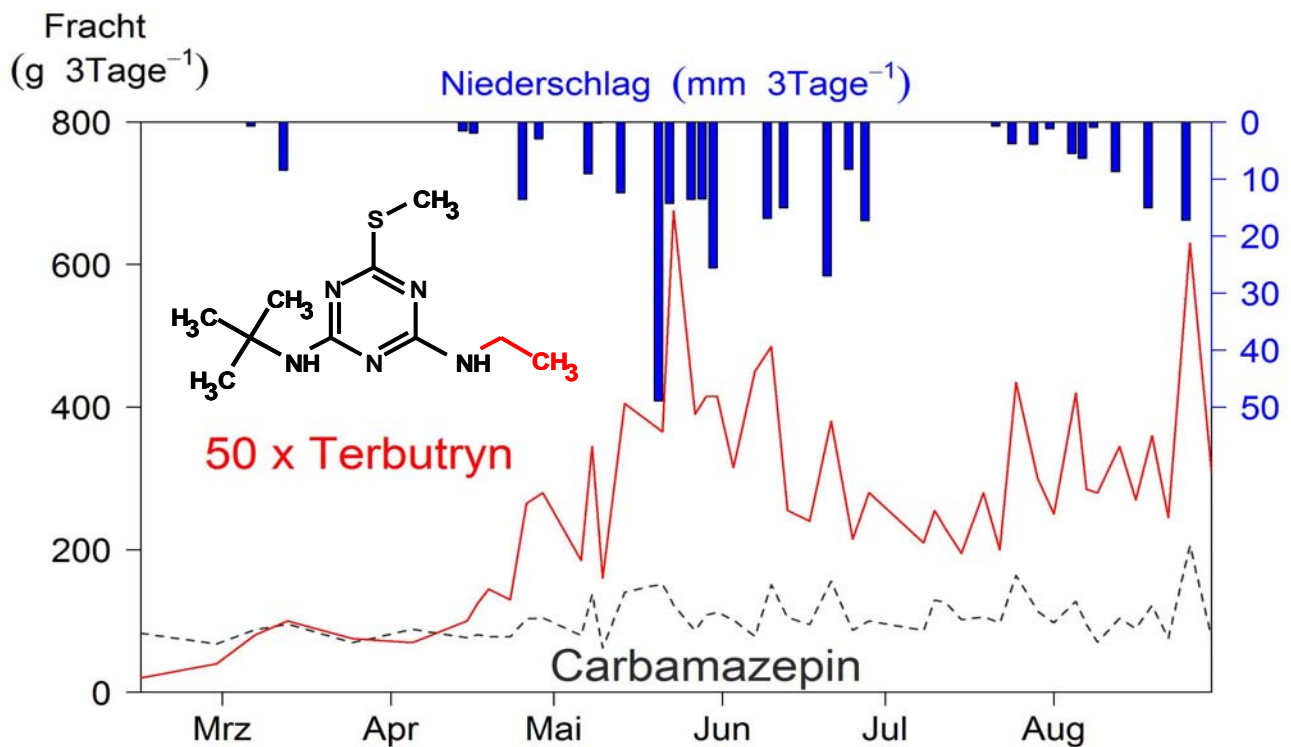
→ **Gesamtkonsum in Deutschland: ~ 58 000 – 82 000 t** (geschätzt nach Larsen et al. 2001)

3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Biozide und Klimawandel



3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin



3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Verteilungskoeffizient: Sediment/Wasser

TOC Binnensediment: **4,3%** TOC Küstensediment: **0,34%**

Verteilungskoeffizient K_d normierter Verteilungskoeffizient K_{oc}

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \text{ (L/kg)}$$

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \text{ (L/kg)}$$

f_{oc} = Anteil organischer Kohlenstoff

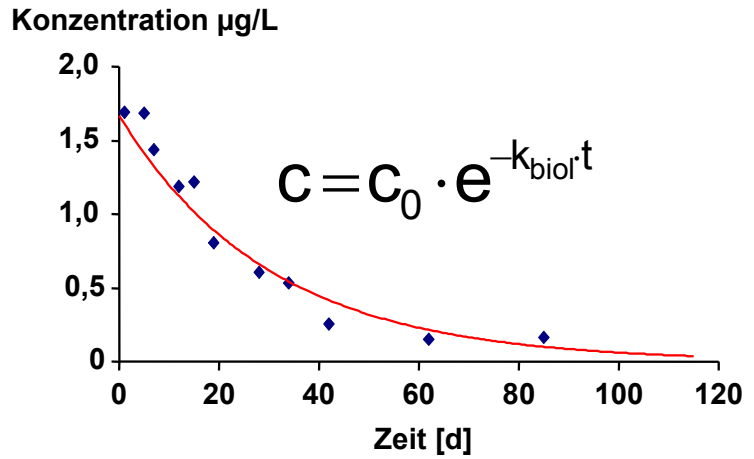
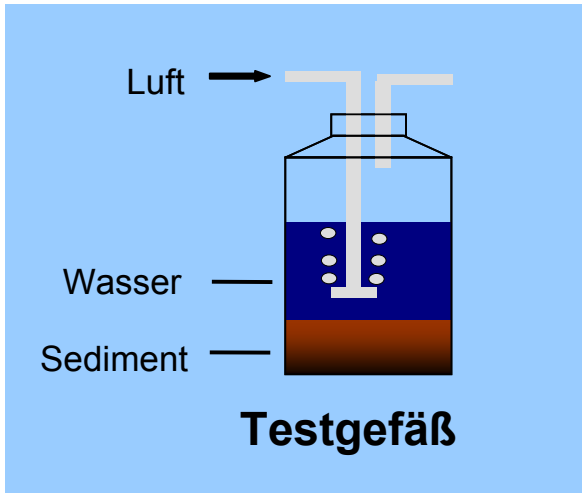
44 Biozide/Pestizide,
33 Pharmaka,
10 Flammschutzmittel

Substanz	log K_d Binnen			log K_d Küste
	4°C	20°C	36°C	20 °C
Irgarol	1,6	1,5	1,6	0,7
Irgarol M1	1,2	1,1	1,1	0,3

Sorption ist vor allem abhängig vom organischen Kohlenstoffgehalt (TOC) und „kaum“ von Temperatur und Salzgehalt

Triclosan	2,9	2,9	2,9	1,5
Triclocarban	3,5	3,1	3,3	2,5

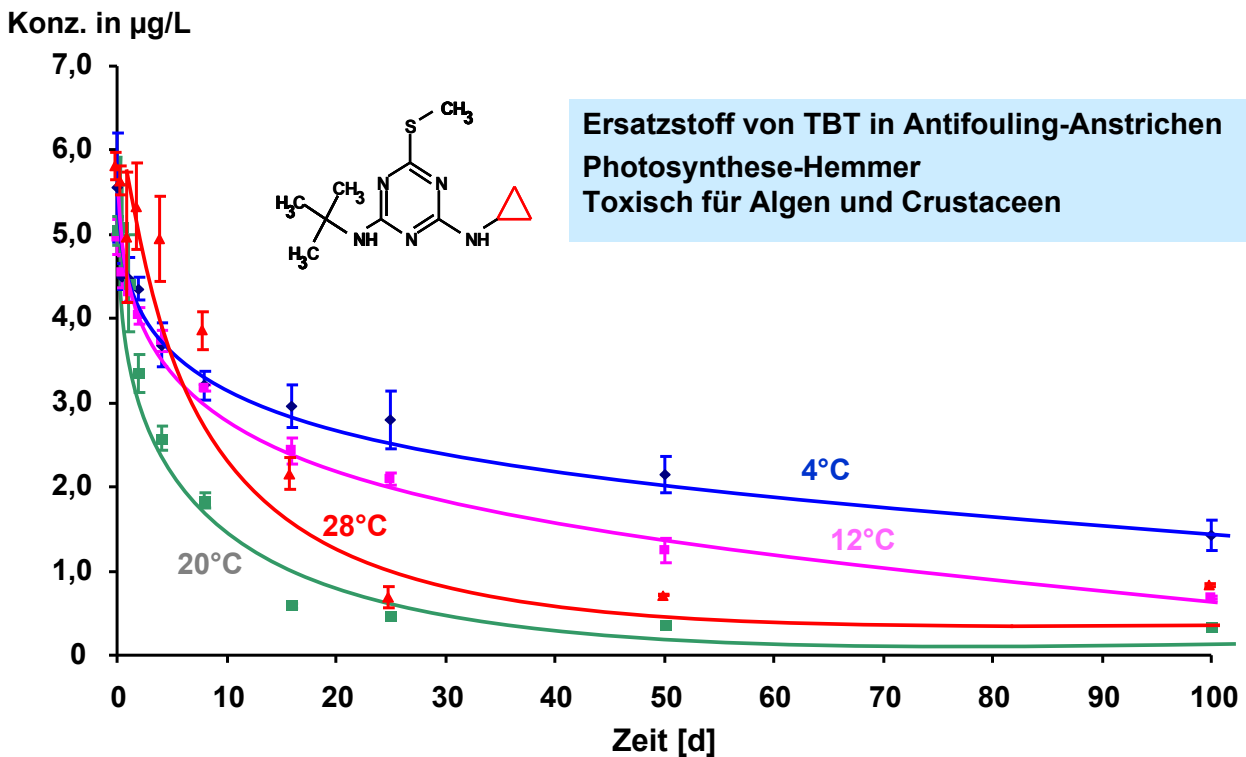
3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin



Dauer: 100 Tage (d)
 Probenahme: 0, ½, 1, 2, 4, 8, 16, 25, 50, 100 d
 Wiederholungen: 3
 Temperaturen: 4°C, 12°C, 20°C, 28°C

3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Einfluss der Temperatur auf den biologischen Abbau Biozid Irgarol

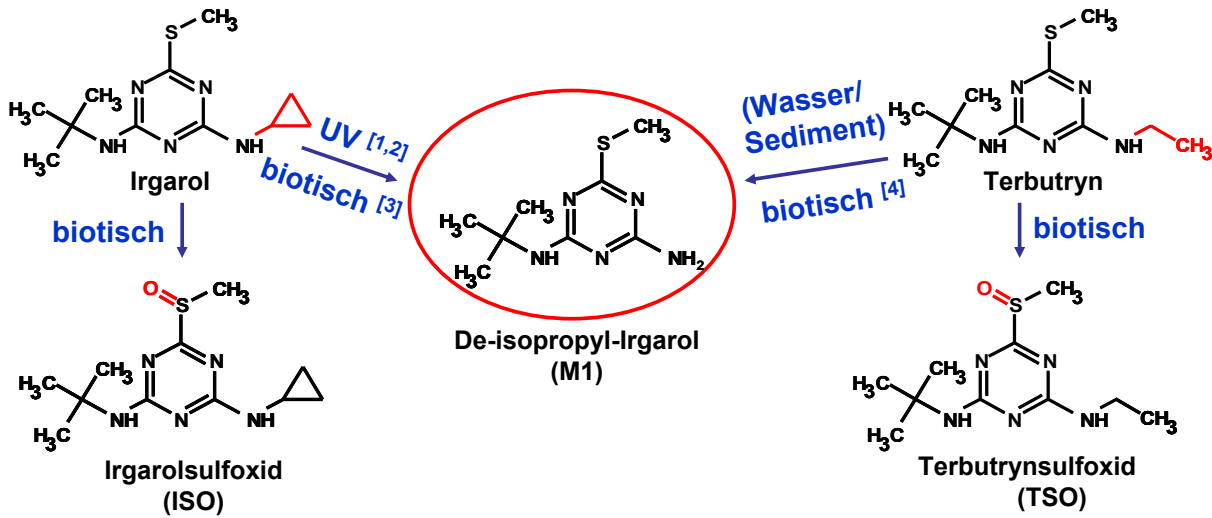


3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Abbau ist häufig unvollständig

Beispiel: Biozide Irgarol & Terbutryn

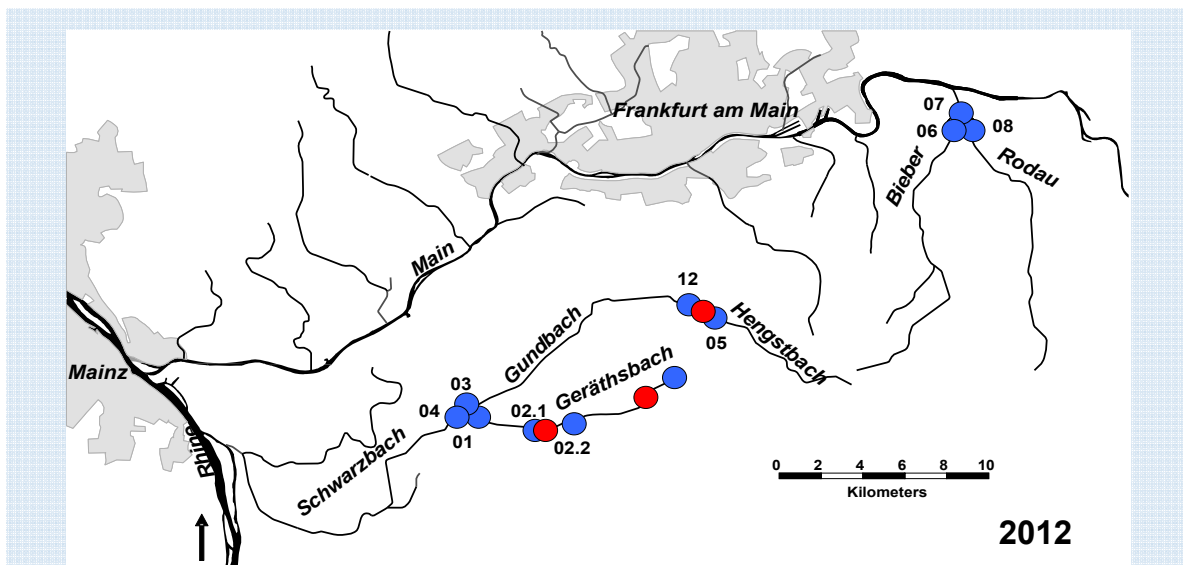
Photoabbau & biologischer Abbau



- [1] Penuela et al. (2000), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 78, 25-40.
 [2] Sakkas et al. (2002), *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 147, 135-141.
 [3] Liu et al. (1997), *Wat. Res.*, 31, 2363-2369.
 [4] Miur et al. (1982), *J. Environ. Sci. Health, B17*, 363-380

3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

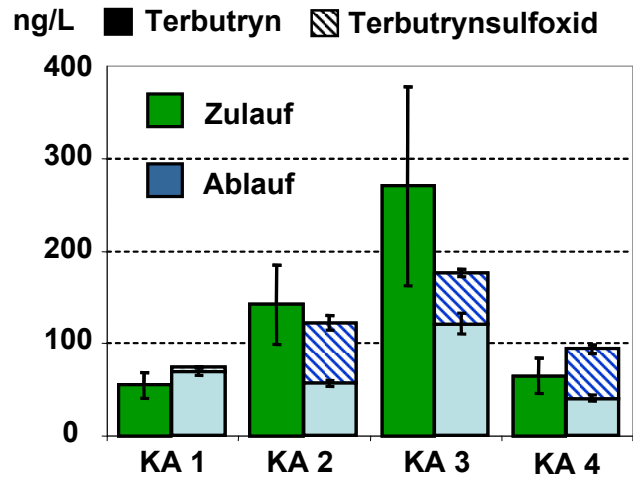
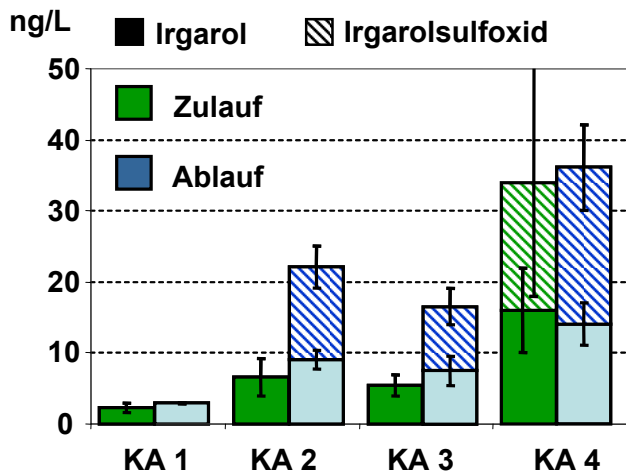
Beprobung ausgewählter Zufüsse von Main und Rhein



- Kläranlagen: Zulauf & Ablauf
Tagesmischproben über 3 Tage
- Fließgewässer
Stichproben über einen Zeitraum von 2 Wochen

3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

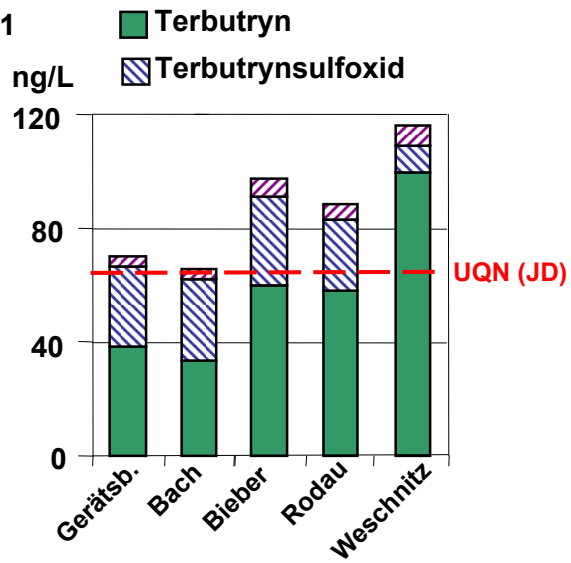
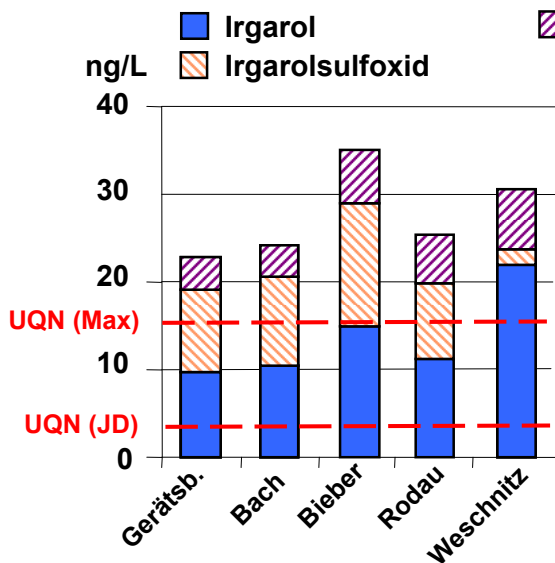
Bildung von Transformationsprodukten (TPs) in kommunalen Kläranlagen, Juni 2012



- In KA werden **Terbutrynsulfoxid** und **Irgarolsulfoxid** gebildet
- **Irgarolsulfoxid** war teilweise auch im KA Zulauf nachweisbar

3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Nachweis von Irgarol, Terbutryn und der TPs Zuflüsse von Rhein und Main, Juni 2012



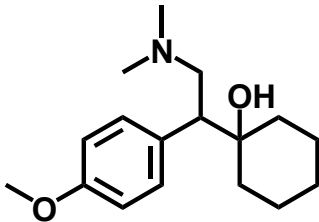
- Sulfoxide sind in Fließgewässern nachweisbar, und zwar um so höher je höher der Anteil an gereinigtem Abwasser ist.
- Die Summe der Konzentrationen von Ausgangssubstanz und TPs überschreiten die vorgeschlagenen UQN von 2,5 ng/L (Irgarol) und 65 ng/L (Terbutryn)

3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Veränderung der Schadstoffkonzentrationen

Beispiel: Antidepressivum Venlafaxin

2009	Deutschland	Kanada
Verbrauch [mg cap ⁻¹ a ⁻¹]	170	680
Verbrauch [t a ⁻¹]	7.5	22.2



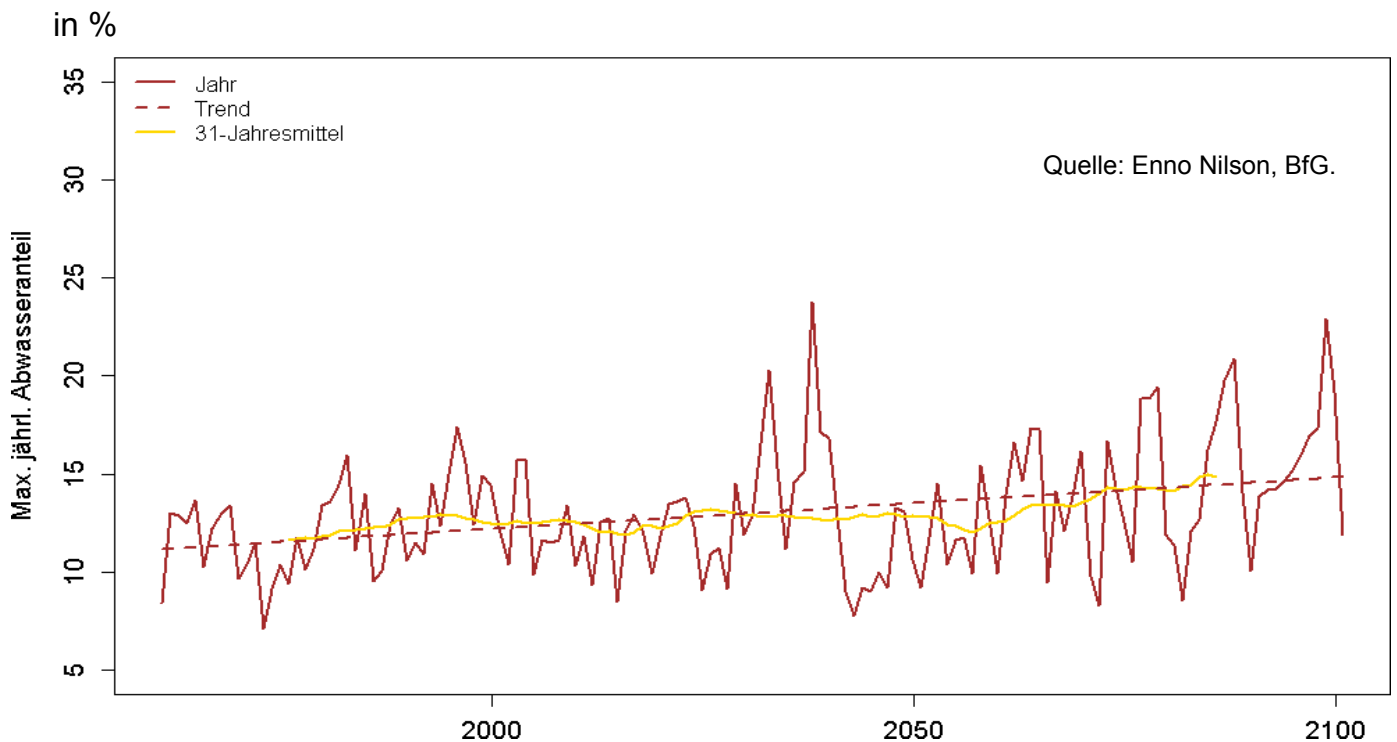
Steigender Verbrauch in Deutschland	
Jahr	[t/a]
2009	7.5
2011	12.4
2012	14.7

- **Mind. 15%iger Anstieg** der Verschreibungen für die nächsten Jahre prognostiziert
(Gründe: Demographische Entwicklung, veränderter Lebensstil)
- **Klimawandel:** steigende Anzahl an Trockenperioden

3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Maximal jährlicher Abwasseranteil des Rheins (Koblenz) 1950-2100

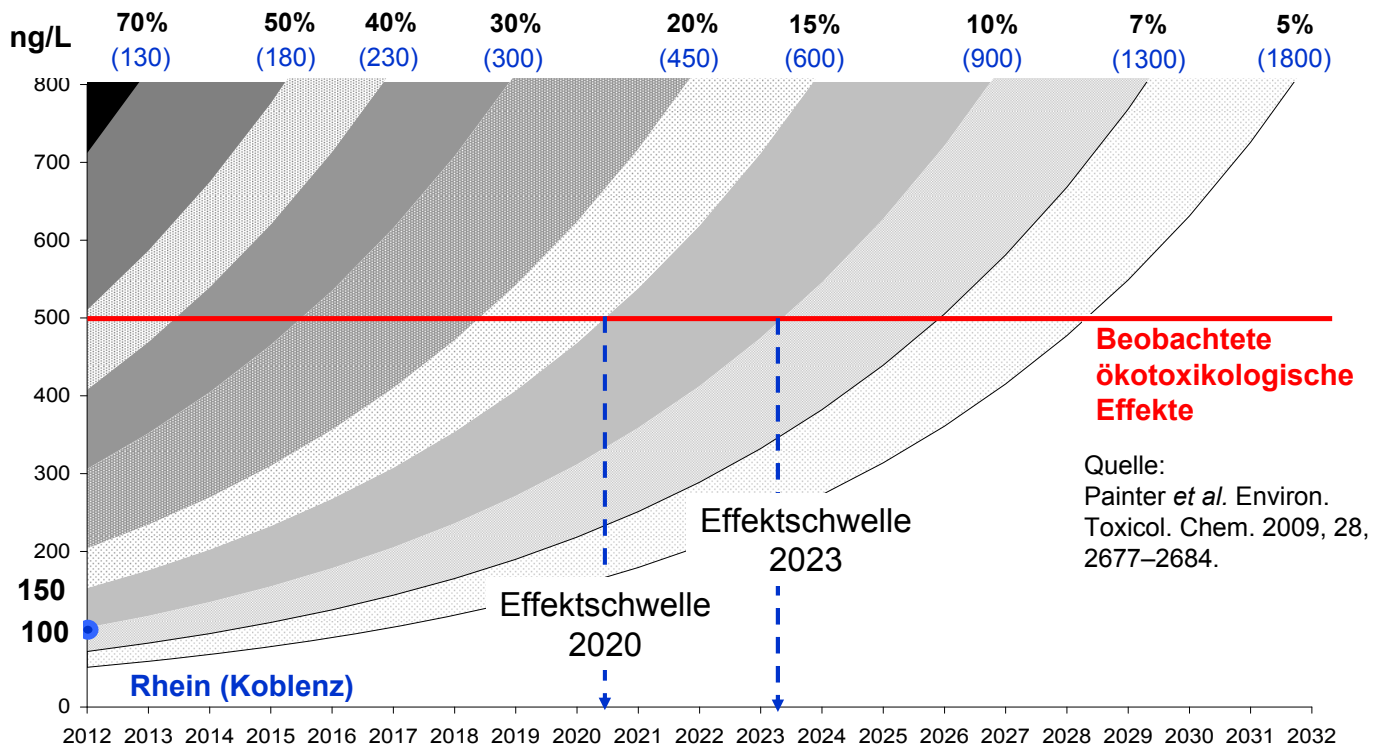
Projektionen mit abnehmendem Niedrigwasserabfluss



3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Modellierte Konzentration an Venlafaxin in Abhängigkeit vom Abwasseranteil in %

(Abfluss des Rheins bei Koblenz in m³/s)



Quelle:
Painter *et al.* Environ.
Toxicol. Chem. 2009, 28,
2677–2684.

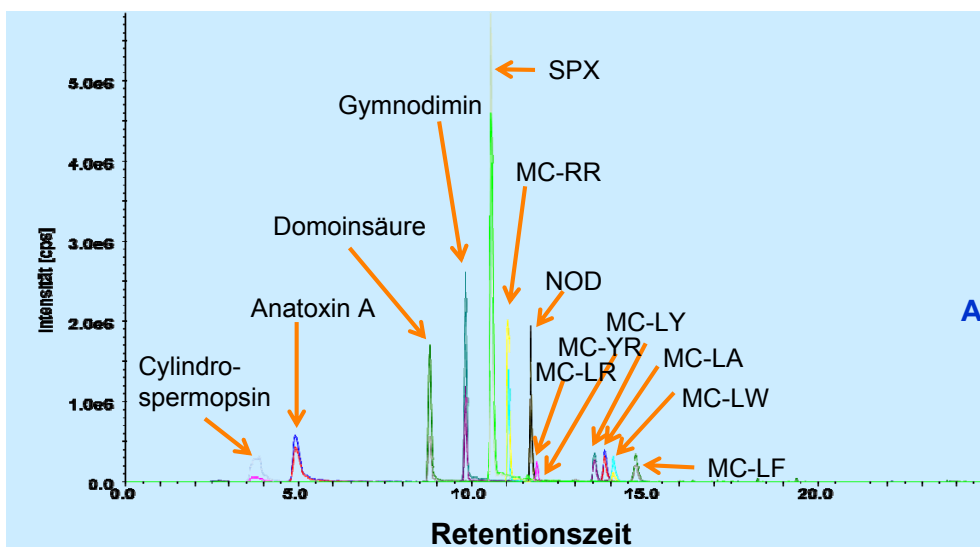
Entwicklung einer sensitiven Methode zur Messung von Algentoxinen



Algentoxine sind potentiell toxisch für das Ökosystem
Simultane Bestimmung von 13 Toxinen innerhalb einer Stunde
 „Large-volume“-Injektion (900 µL), Bestimmungsgrenzen bis 1 ng/L



Warnhinweise



Algenblüte, Ostsee, Juli 2005



Havel-Probenahme (August 2012)

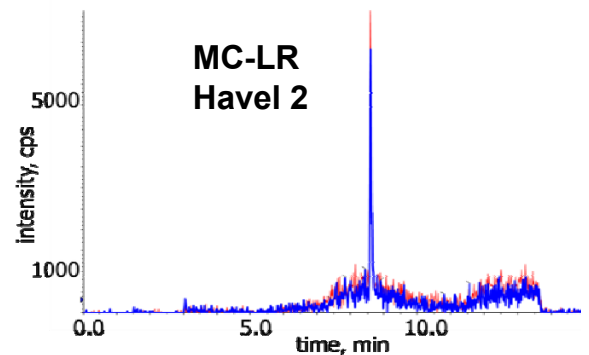


3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Algentoxine in der Havel (Berlin, August 2012)

Sonnig, keine Algenblüte, Frühwarnung möglich

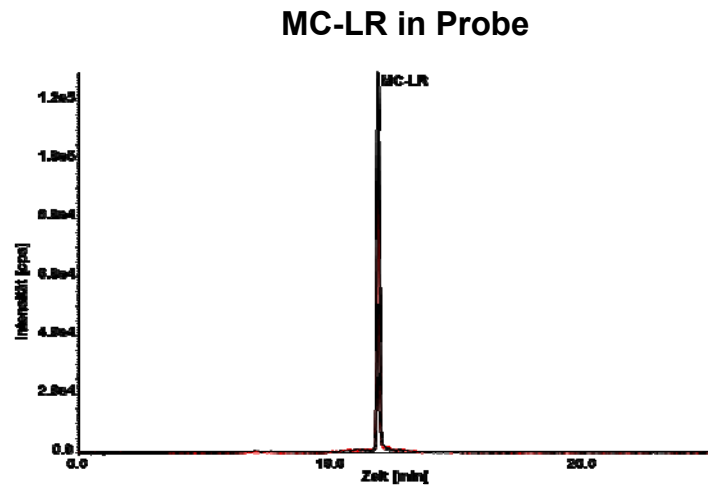
[ng/L]	Havel 1	Havel 2	Havel 3	Havel 4	Havel 5
CYN	6,7	4,8	6,7	7,1	15
MC-LR	51	54	29	22	16
MC-RR	25	21	12	9,5	2,0
MC-YR	42	33	< BG	< BG	< BG
NOD	25	11	4,2	< BG	< BG
Summe	150	120	52	39	32



3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Algantoxine in Eluaten von Elbe-Hafensedimenten (Okt. 2012)

[µg/L Eluat]	1	2	3	4
CYN	< BG	< BG	< BG	0,019
MC-LA	< BG	< BG	< BG	0,040
MC-LF	< BG	< BG	9	0,037
MC-LR	0,14	0,83	4,9	36
MC-LW	< BG	< BG	0,017	0,092
MC-LY	< BG	0,004	0,016	0,083
MC-RR	0,068	0,46	5,3	50
MC-YR	0,067	0,47	2,7	23
Summe	0,28	1,8	22	109



3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Schlussfolgerungen: Klimawandel und Schadstoffe

- Kein Einfluss der Wassertemperatur (4-36°C) auf **Sorptionsverhalten** von 87 Schadstoffen.
- Die **Abbaugeschwindigkeit** in Wasser/Sediment-Systemen nimmt von 4°C bis 20°C zu. Bei 28°C war für viele Schadstoffe ein Rückgang zu beobachten.
- Das « **Verschwinden** » einer Substanz ist für eine Bewertung nicht ausreichend, da sich häufig stabile TPs mit vergleichbarer/unbekannter Toxizität bilden.
- **Algantoxine**: empfindliche Nachweismethode, um frühzeitig deren Auftreten zu erkennen.
- Die Schadstoffbelastungen der Binnengewässer erhöhen sich geringfügig bei steigendem **Abwasseranteil**.
- Der **erhöhte Einsatz von Stoffen** wie Bioziden und UV-Stabilisatoren wird vermutlich zu einer stärkeren Erhöhung der Gewässerbelastungen führen.

3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

- Die Einführung der sog. 4. Reinigungsstufe (z. B. Aktivkohlefiltration) bei KA führt zu einer deutlichen Reduzierung der abwasserbürtigen Schadstoffe in den Fließgewässern.
- 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.

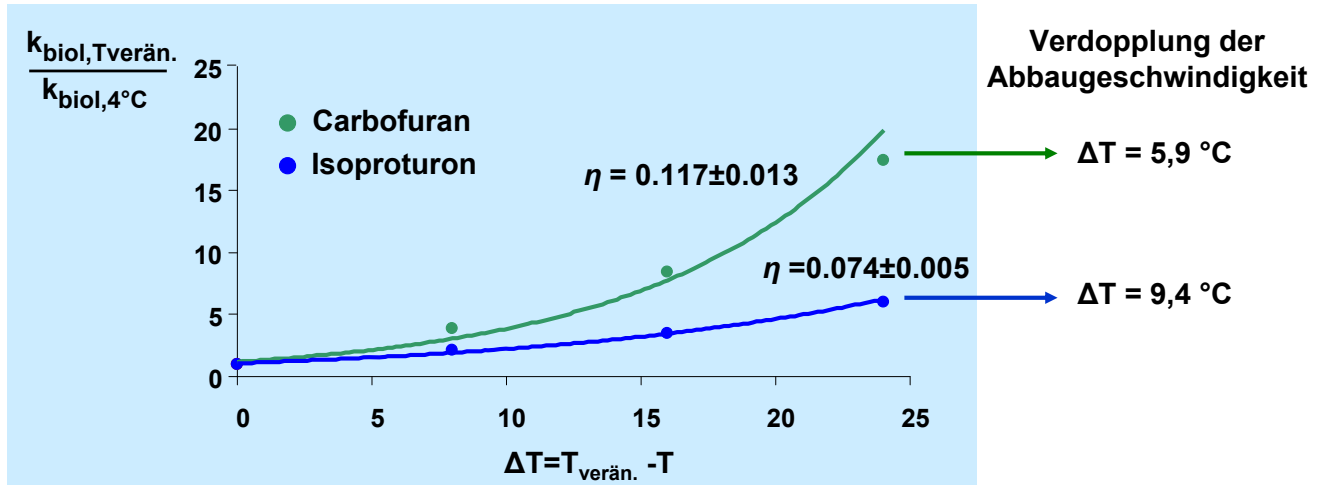
3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin



3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

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

$k_{biol, T}$: Geschwindigkeitskonstante bei der Temperatur T [d⁻¹]
 T: Ausgangstemperatur [°C]
 η : Temperaturkoeffizient [-], $\eta = 0,01-0,15$



3. KLIWAS Statuskonferenz 2013, 12./13.11.2013, Berlin

Einfluss der Temperatur auf das Abbauverhalten Wasser/Sediment-System (OECD 308)

T [°C]	DT50 in Tagen					
	Irgarol	Terbutryn	Simazin	DEET	Isoproturon	Monuron
4	27	15	60	53	74	40
12	21	18	32	34	35	26
20	5,2	7,9	13	7,0	21	13
28	11	9,2	38	6,0	12	24
Salzwasser 20°C	4,7	5,9	18	23	--	18

DT50: 50% der Ausgangsverbindung sind nicht mehr nachweisbar

Pharmaka (3)

Antiepileptika: Primidon, Carbamazepin

Analgetika: Tramadol

Biozide/Pestizide (23)

Herbizide: Propazin, Atrazin, Simazin, Terbutylazine, Irgarol, Terbutryn, Monuron, Diuron, Chloroxuron, Isoproturon

Repellent: DEET

Antibakterieller Wirkstoff: Triclosan, Triclocarban

Fungizide: Thiabendazole, Tebuconazole, Propiconazole, Climbazole, Tridemorph, Fenpropimorph, Imazalil

Insektizide: Carbofuran, Indoxacarb, Allethrin