

Anthropogene Spurenstoffe im Bodensee und seinen Zuflüssen

Untersuchungen im Freiwasser und in den Zuflüssen 2019

Die IGKB hat sich die Reinhaltung des Bodensees auf die Fahne geschrieben. Sie nimmt sich dem Thema Spurenstoffbelastung an und führt im Zuge dessen regelmäßig Untersuchungen durch. Eine erste umfangreiche Bestandsaufnahme fand 2008 statt, bei der das Freiwasser des Bodensees auf über 600 Einzelstoffe untersucht wurde, von denen 62 in mindestens einer Probe nachgewiesen werden konnten. 2009 folgte daran anlehnend die Untersuchung der 12 größten Bodenseezuflüsse (Bericht IGKB 2011). 2015 wurde eine erneute Untersuchung durchgeführt, wobei sowohl das Freiwasser als auch die 13 größten Zuflüsse auf die 35 Einzelstoffe untersucht wurden, die 2008 als relevant eingestuft worden waren (Faktenblatt IGKB 2017). Im folgenden Beitrag werden die Ergebnisse der neuesten Untersuchung 2019 vorgestellt. Wie 2015 wurden sowohl das Freiwasser als auch die 13 Zuflüsse auf 35 Einzelstoffe untersucht. Folgende Gruppen wurden analysiert: Arzneimittelrückstände (20), Röntgenkontrastmittel (4), perfluorierte Verbindungen (4), Benzotriazole (3) und Süßstoffe (4). Die Untersuchungen wurden vom DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe durchgeführt.

I. Bodensee Freiwasser

Die Freiwasserbeprobung 2019 wurde vom Institut für Seenforschung Langenargen im März und September mit dem Forschungsschiff Kormoran vorgenommen. In den vier Seebecken Bregenzer Bucht (0, 10, 50, 60 m), Seemitte Fischbach-Uttwil (0, 10, 100, 230, 250 m), Zellersee (0, 10, 20 m) und Rheinsee (0, 10, 40 m) wurden insgesamt 30 Proben aus den genannten Tiefenstufen genommen. Von den 35 analysierten Substanzen wurden 22 in mindestens einer Probe in einer Konzentration größer gleich der analytischen Bestimmungsgrenze nachgewiesen. 2015 waren es 25 von 35 untersuchten Stoffen. Im Vergleich zu 2015 wurden die Arzneimittel Hydrochlorothiazid und Sulfamethoxazol, das Röntgenkontrastmittel Iopromid und die perfluorierten Verbindungen Perfluorooctanoat (PFBS) nicht mehr nachgewiesen. Erstmals traten Positivbefunde für Ibuprofen auf.

Aus der Gruppe der **Arzneimittel** wurden von den Antiepileptika Gabapentin und das Abbauprodukt 10,11,-Dihydroxycarbamazepin des Wirkstoffs Carbamazepin, das Antidiabetikum Metformin und sein Transformationsprodukt Guanylharnstoff, sowie die Abbauprodukte N-Acetyl-4-aminantipyrin und N-Formyl-4-aminoantipyrin des Schmerzmittels Metamazol am häufigsten im Freiwasser des Bodensees gefunden. Daneben wurden im Freiwasser Diclofenac, Lamotrigin –letzteres wie bereits 2015 nur im Untersee – und erstmalig Ibuprofen nachgewiesen. Metformin trat, wie 2008 und 2015, mit den höchsten Konzentrationen aller gefundenen Arzneimittel auf. Im Vergleich zur ersten Untersuchung 2008 ist die Konzentration im seeweiten Mittel bereits 2015 auf mehr als das doppelte gestiegen und liegt auch 2019 auf gleich hohem Niveau (Abb.2). Das Abbauprodukt Guanylharnstoff wurde 2008 nicht analysiert, 2015 lag es in vergleichbar hohen Konzentrationen vor wie Metformin selbst, 2019 wurde es in geringerer mittlerer Konzentration nachgewiesen.

Aus den anderen untersuchten Gruppen wurden die Röntgenkontrastmittel Iomeprol, Iohexol und Amidotrizoesäure, die perfluorierten Verbindungen Perfluoroctansulfonat (PFOS), und Perfluorbutanoat (PFBA), Perfluoroctanoat (PFOA) das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und seine Metabolite 4- und 5-Methylbenzotriazol, sowie die Süßstoffe Acesulfam, Cyclamat und Sucralose, Saccharin gefunden.

Von den **Röntgenkontrastmitteln** ist im Bodensee insbesondere Iomeprol von Bedeutung, welches auch 2019 wieder in allen Proben gefunden wurde. Die Konzentrationen liegen zwischen 0,016 µg/L und 0,073 µg/L und damit deutlich über der analytischen Bestimmungsgrenze. Im Mittel kann eine weitere leichte Zunahme seit 2015 beobachtet werden.

Die **perfluorierten Tenside** wurden nur in Spuren, d.h. wenigen ng/l nachgewiesen. Die Verbindung mit den höchsten gefundenen Werten war wie 2008 und 2015 Perfluoroctansulfonat (PFOS) mit Konzentrationen bis 5 ng/L. Insgesamt sind die Konzentrationen von PFOS seit 2015 weiter gesunken.

Das Korrosionsschutzmittel **Benzotriazol** wurde in allen Proben mit Konzentrationen zwischen 0,06 und 0,13 µg/L nachgewiesen. Dabei liegen die gemessenen Werte im März im Bereich von 0,1 bis 0,13 µg/L und damit höher als die im September, die sich im Bereich von 0,059 bis 0,093 µg/L bewegen. Die Konzentration in den Freiwasserproben liegt demnach oberhalb dem vom Umweltbundesamt vorgeschlagenen gesundheitlichen Orientierungswert für Trinkwasser (GOW) von 0,1 µg/L.

Der **Süßstoff** Acesulfam zeigt im seeweiten Mittel mit 0,17 µg/L die höchste gefundene mittlere Konzentration aller gefundenen Substanzen, hat aber im Vergleich zu 2015 (0,22 µg/L) abgenommen. (Abb. 2). Im Gegensatz dazu zeigt Sucralose einen Trend zur Zunahme mit einem seeweiten Mittelwert von 0,01 µg/L (2008), 0,06 µg/L (2015) und 0,08 µg/L (2019).

II. Bodensee Zuflüsse

2019 wurden wie 2015 die 13 größten Zuflüsse beprobt (2009 ohne Goldach): Argen, Schussen, Rotach, Seefelder Aach, Stockacher Aach, Radolfzeller Aach, Leiblach, Alter Rhein, Steinach, Dornbirnerach, Rhein, Bregenzerach, Goldach. Die Proben wurden am 20. März, 18. Juni und 17. September 2019 genommen.

Die Resultate erlauben einen Überblick über die aktuelle Situation. Detaillierte Interpretationen sind nicht zielführend, da es sich bei den Messungen um Einzelproben in sehr tiefen Konzentrationsbereichen handelt. Zudem ist die Dynamik im Fließgewässer höher als im See, auch wenn der Frachteintrag durch Abwasserreinigungsanlagen (ARA) mehr oder weniger konstant sein dürfte (Ausgleich über die Aufenthaltszeit). Trotz dieser Unsicherheiten können einige Erkenntnisse gewonnen werden:

Der Vergleich mit den Jahren 2009 und 2015 zeigt, dass die 2019 gemessenen Konzentrationen in derselben **Größenordnung** liegen. Einige Höchstwerte von 2009 (mehrere in der Steinach) werden wie bereits 2015 auch 2019 nicht mehr erreicht.

Aufgrund der **Verdünnung** sind die Konzentrationen im See eher tiefer als in den Zuflüssen. In beiden Bereichen werden aber ähnliche Tendenzen bei Einzelstoffen festgestellt. Tiefe Konzentrationen in den Zuflüssen können auf geringe Abwasserbelastung (Stockacher Aach, Radolfzeller Aach, Leiblach, Steinach) oder aber hohe Verdünnung (Rhein, Bregenzerach) hinweisen.

Der Vergleich über die drei Messkampagnen zeigt bei zwei Zuflüssen schöne Erfolge aufgrund von Maßnahmen: Bei der **Schussen** (Ausbau ARA Ravensburg mit Spurenstoffbehandlung, Verfahren mit Pulveraktivkohle) und bei der **Steinach** (Ableitung des gereinigten Abwassers der ARA Hofen St. Gallen nach ARA Morgental, welche direkt in den See einleitet).

Die Konzentrationen von **Sulfamethoxazol** und **Carbamazepin** haben in allen Zuflüssen deutlich abgenommen. Das Chronische Qualitätskriterium der Schweiz (CQK = 0.6 bzw. 0.5 µg/L) wird in allen Zuflüssen sehr deutlich unterschritten. Die höchsten Werte liegen bei 0.054 bzw. 0.051 µg/L.

Bei **Diclofenac** können eher tiefere Konzentrationen beobachtet werden als in den früheren Messkampagnen. Das CQK der Schweiz (0.05 µg/L) wird in der Schussen im Herbst erreicht. In der Seefelder Aach ist die Konzentration höher (0.095 µg/L) als das CQK, ebenso im Alten Rhein im Frühjahr (0.097 µg/L) und Sommer (0.055 µg/L) sowie in der Dornbirnerach im Frühjahr (0.085 µg/L), Sommer (0.087 µg/L) und Herbst (0.11 µg/L).

Guanylarnstoff (Metabolit des Antidiabetikums Metformin, 2009 keine Messung) wird wie 2015 als einzige Verbindung verbreitet im µg-Bereich gemessen, und zwar wiederum in den Zuflüssen Schussen, Rotach, Seefelder Aach, Alter Rhein und Dornbirnerach. In der Schussen liegen die Konzentrationen jedoch deutlich tiefer als 2015, während sie in den anderen Zuflüssen vergleichbar mit 2015 sind. Die Konzentrationen von Metformin liegen wiederum um Faktoren tiefer.

Perfluorooctansulfonat (PFOS) wurde in den Zuflüssen Rotach, Alter Rhein und Goldach an allen Probenahmetagen gemessen, in der Argen, Stockacher Aach, Rhein und Bregenzerach an keinem der Probenahmetagen nachgewiesen. Das Bild entspricht praktisch dem von 2015. 2009 waren die Werte um Faktoren höher. Die seit Ende 2018 in der EU anzuwendende Umweltqualitätsnorm (UQN = 0.00065 µg/L) wird aber nach wie vor häufig überschritten und zwar mindestens überall dort, wo PFOS nachgewiesen werden, da die UQN unter der Bestimmungsgrenze von 0.001 µg/L liegt.

Bei den **Süsstoffen** haben die Konzentrationen von **Acesulfam** verglichen mit 2015 mehrheitlich abgenommen, diejenigen von **Sucralose** mehrheitlich zugenommen.

Das Röntgenkontrastmittel **lomeprol** konnte wie 2015 nicht in allen Zuflüssen nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lassen einen recht unterschiedlichen Einsatz des Mittels im Einzugsgebiet des Bodensees vermuten.

III. Fazit Freiwasser und Zuflüsse

Abbildung 2 zeigt vergleichend die mittleren Konzentrationen ausgewählter Substanzen jeder Stoffgruppe an allen Probenahmestellen im Jahr 2019 und Abbildung 3 analog dazu im Jahr 2015.

Im Freiwasser liegen die Konzentrationen für die gezeigten Substanzen auf jeweils ähnlichem Niveau. Acesulfam zeigt dabei die höchsten mittleren Konzentrationen, gefolgt von Metformin und Benzotriazol bis hin zu sehr niedrigen mittleren Konzentrationen an Perfluorooctansulfonat (PFOS).

Im Vergleich dazu zeigen die Zuflüsse erwartungsgemäß eine höhere Varianz. Aufgrund der Verdünnung im See werden in den Zuflüssen höhere Konzentrationen erreicht. Fließgewässer mit geringer Abwasserbelastung oder aber hoher Wasserführung (Verdünnung) weisen auffällig tiefe Konzentrationen auf.

Die positive Wirkung von Gewässerschutzmaßnahmen wird bei zwei Zuflüssen bestätigt. Bei der Schussen wurde die ARA mit einer Spurenstoffbehandlung erweitert, bei der Steinach die ARA-Einleitung aufgehoben.

Die PFOS liegen auch in den Zuflüssen in sehr tiefen Konzentrationen vor oder werden gar nicht nachgewiesen. Da die Umweltqualitätsnorm der EU (UQN) unter der Bestimmungsgrenze liegt, muss dennoch von häufigen Überschreitungen ausgegangen werden. Bei Diclofenac liegen einige Werte über dem Chronischen Qualitätskriterium (CQK) der Schweiz.

Abschließend kann man festhalten, dass die Bestandsaufnahme 2019 die Ergebnisse der Untersuchungen 2008/2009 und 2015 bestätigen. Die durchweg niedrigen Konzentrationen an Spurenstoffen im Freiwasser des Bodensees sprechen weiterhin für eine einwandfreie Wasserqualität. Nationale und internationale Grenzwerte, EU-Umweltqualitätsnormen und weitere Qualitätskriterien werden weitgehend eingehalten. Ausnahmen bilden die Verbindung PFOS, deren Anwendung weitestgehend verboten ist sowie in wenigen Proben das Schmerzmittel Diclofenac.

Spurenstoffuntersuchungen 2019 im Bodensee und in den Zuflüssen

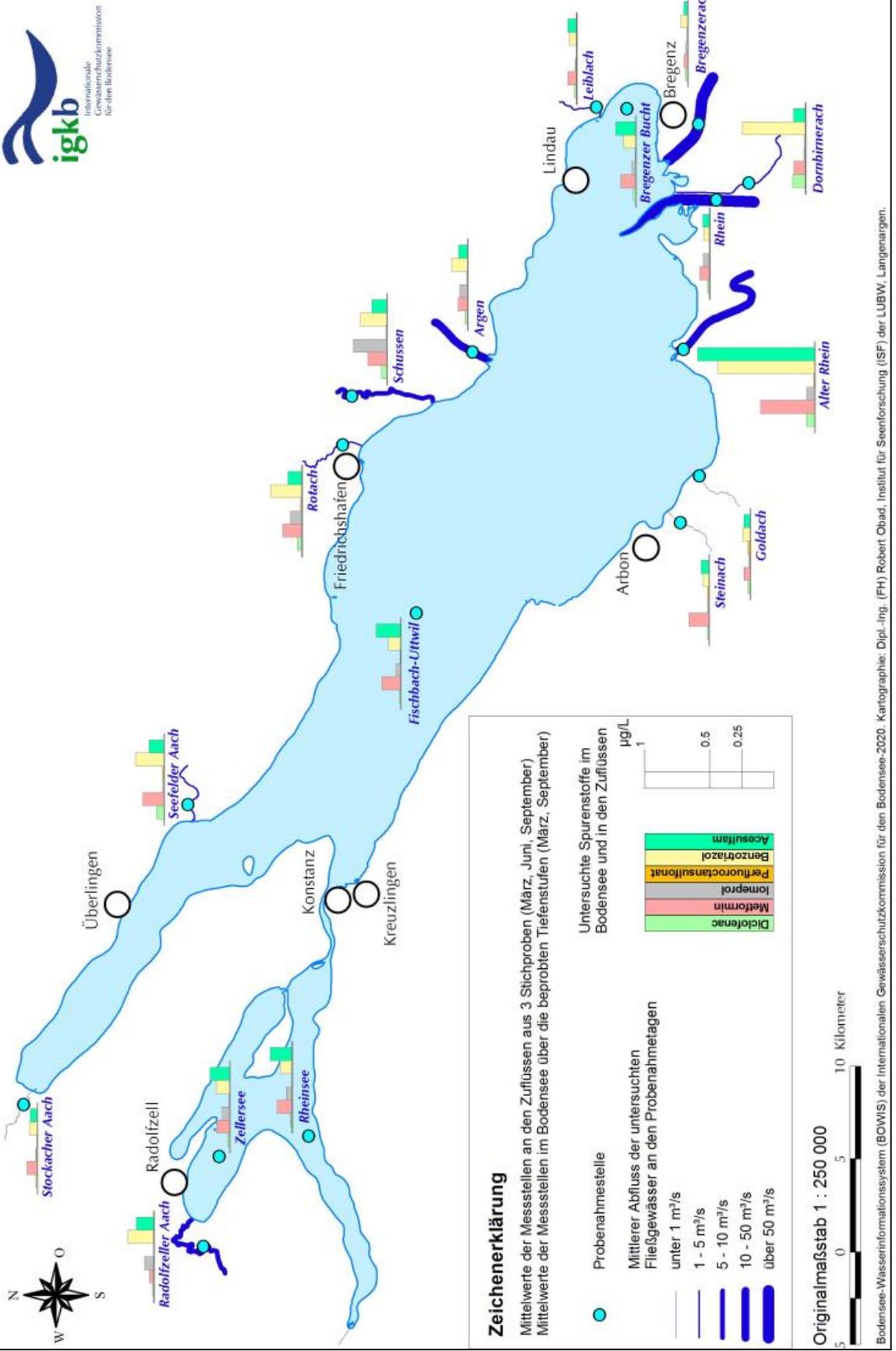


Abb. 2: Mittlere Konzentrationen 2019 im Freiwasser und in den Zuflüssen von Diclofenac, Metformin, Iomeprol, Perfluorocantansulfonat, Benzotriazol, Acesulfam

Spurenstoffuntersuchungen 2015 im Bodensee und in den Zuflüssen

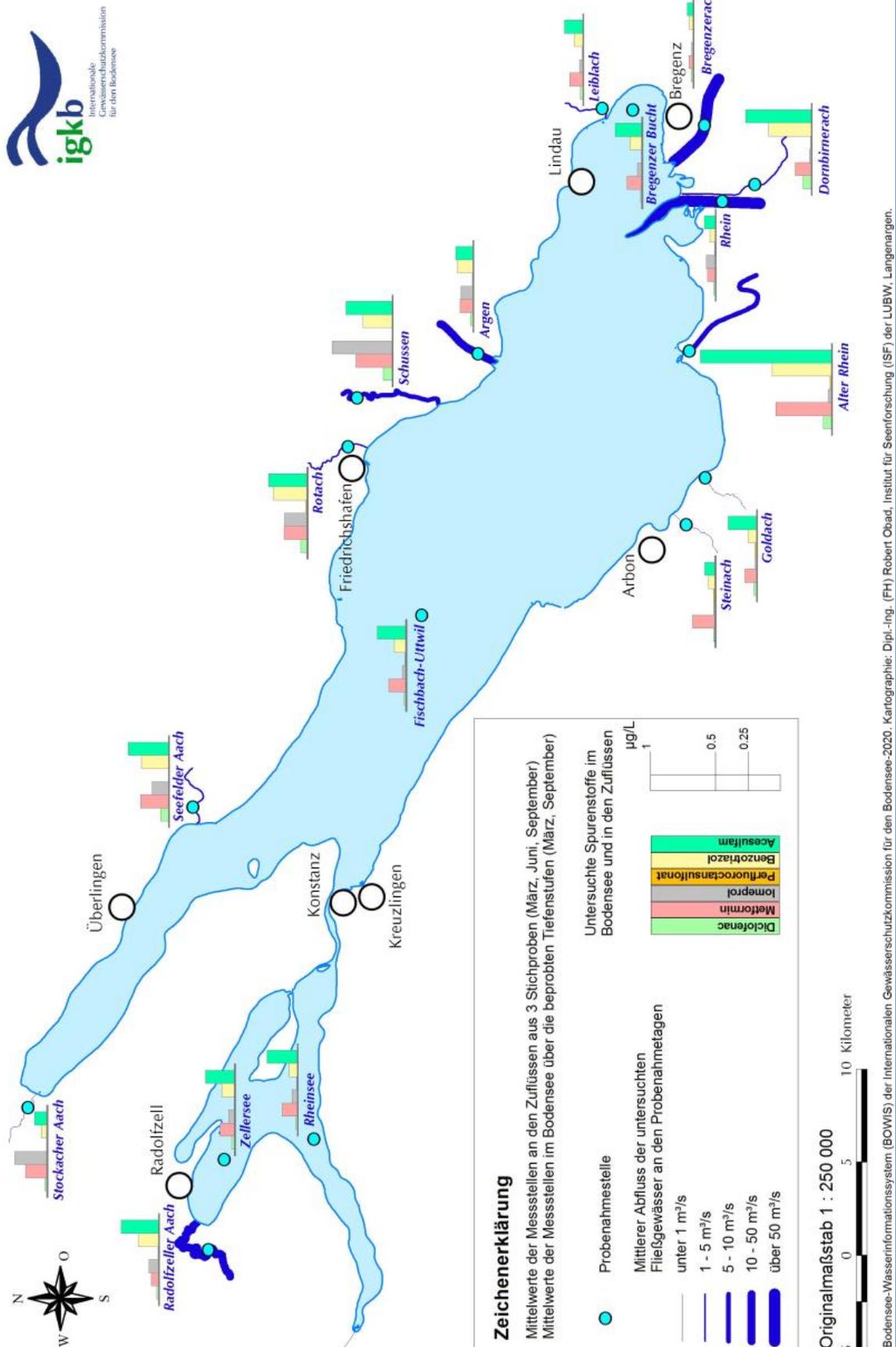


Abb. 3: Mittlere Konzentrationen 2015 im Freiwasser und in den Zuflüssen von Diclofenac, Metformin, Iomeprol, Perfluorooctansulfonat, Benzotriazol, Acesulfam