

3

SONDERUNTERSUCHUNGEN AUF ORGANISCHE SPURENSTOFFE IM LÄNGSPROFIL DES MAINS

Michael Fleig und Heinz-Jürgen Brauch

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)

Karlsruher Strasse 84

76139 Karlsruhe

Martina Steinbach und Bernhard Post

Hessenwasser GmbH & Co. KG

Taunusstraße 100

64521 Groß-Gerau

3.1 Einleitung

Der Main ist mit 527 km Fließstrecke ein wichtiger Nebenfluss des Rheins. Entlang des Mains wird in ufernahen Brunnengalerien auch Rohwasser zur Trinkwassergewinnung oder direkt aus der fließenden Welle zur Grundwasseranreicherung entnommen und aufbereitet. Die Wasserbeschaffenheit des Mains wird wie bei vielen anderen Fließgewässern durch Stoffeinträge aus kommunalen und industriellen Kläranlagen sowie durch diffuse Einträge aus der Landwirtschaft sowie von befestigten und unbefestigten Flächen maßgeblich beeinflusst. Vor allem am Untermain dient der Fluss als Vorfluter für zahlreiche Abwassereinleitungen in einer dicht besiedelten und industriell stark genutzten Region.

Die mittleren Abflüsse des Mains betragen bei Frankfurt etwa 200 m³/s und unterliegen im Jahresverlauf stärkeren Schwankungen. Die höchsten Abflüsse werden üblicherweise im Frühjahr erreicht, die niedrigsten am Ende des Sommers. An der Mündung des Mains in den Rhein (Messstation Bischofsheim der Hessischen Landesanstalt für Naturschutz, Umwelt und Geologie - HLNUG) werden in der Regel die höchsten Stoffkonzentrationen gemessen. Wegen der deutlich geringeren Abflüsse des Untermaines im Vergleich zu Ober- und Mittelrhein sind aufgrund des höheren Abwasseranteils die Stoffkonzentrationen zahlreicher Wasserqualitätsparameter im Main deutlich erhöht, wie den Jahresberichten der ARW in den letzten Jahren zu entnehmen ist.

Ziel der im August 2015 durchgeführten Untersuchungskampagne war es, einen aktuellen Überblick über die Wasserbeschaffenheit des Mains im Längsprofil zu erhalten und Einleitungsschwerpunkte für besonders auffällige organische Spurenstoffe, die in den letzten Jahren in erhöhten Konzentrationen aufgetreten sind, zu identifizieren. Im Zeitraum 19./20.08.2015 wurden an insgesamt 20 Stellen Proben entnommen und auf eine Vielzahl von organischen Parametern untersucht:

- Summarische organische Parameter (TOC)
- Synthetische Komplexbildner
- Arzneimittel-Wirkstoffe (AMW) und Metaboliten (54 Einzelstoffe)
- Iodierte Röntgenkontrastmittel (RKM)
- Pflanzenschutzmittel (PSM) und Metaboliten

- N-Nitrosamine
- Per- und polyfluorierte Verbindungen (PFC)
- Künstliche Süßstoffe
- Industriechemikalien (Benzotriazole, DCD, Melamin, Pyrazol)

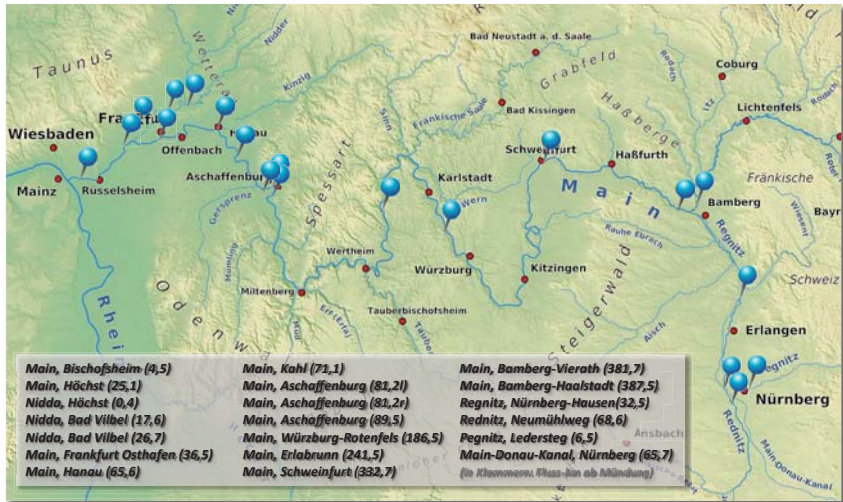


Bild 3.1: Untersuchungsstellen am Main und den Nebengewässern
(19./20.08.2015)

Das Untersuchungsgebiet umfasste den Main ab der Mündung stromaufwärts bis in den Raum Nürnberg, wobei auch die Nebenflüsse (in der Regel an der Mündung) Nidda, Rednitz, Regnitz, Pegnitz sowie der Main-Donau-Kanal beprobt wurden. Von der Hessenwasser GmbH & Co. KG werden zudem regelmäßig verschiedene weitere Messstellen im Bereich der Stadt Frankfurt (km 16,5 bis km 48) untersucht, um in diesem hochindustrialisierten Bereich zwischen verschiedenen Einleitern differenzieren zu können (Bild 3.1).

3.2 Ergebnisse der ARW-Untersuchungen (2013 - 2015) an der Messstelle Frankfurt/Main

Neben den zahlreichen Messstellen an Mittel- und Niederrhein, die von den ARW-Mitgliedswerken betrieben werden, wird seit vielen Jahren auch die Messstelle Frankfurt/Main von der Hessenwasser GmbH & Co. KG beprobt. Es liegen somit umfangreiche Datenreihen von vielen Wasserqualitätsparametern vor. Nachfolgend werden die Ergebnisse (2013 - 2015) der für die ARW wichtigen Spurenstoffe vorgestellt und nach den Kriterien des Europäischen Fließgewässersmemorandums (ERM) bewertet.

Wie in Tabelle 3.1 zu erkennen ist, wird im Main bei Frankfurt für viele pharmazeutische Wirkstoffe und Metaboliten der IAWR-Zielwert von 0,1 µg/L zum Teil deutlich überschritten. Die höchsten Konzentrationen wurden für das Antidiabetikum **Metformin** und den zugehörigen Metaboliten **Guanylharnstoff** gefunden. Metformin und Guanylharnstoff weisen auch in vielen anderen Fließgewässern die höchsten Konzentrationen auf. Aufgrund ihres kationischen Charakters bei pH 7 bis 9 sind beide Stoffe im Untergrund nicht mobil und werden daher auch nicht in ufernahen Brunnen nachgewiesen. Weitere Wirkstoffe wie **Gabapentin** (Antiepileptikum), **Hydrochlorothiazid** (Diuretikum) und **Diclofenac** (Analgetikum) überschreiten bereits im Mittel den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L. Für die meisten der in Tabelle 3.1 aufgeführten Wirkstoffe und Metaboliten liegen die Maximalwerte zum Teil deutlich oberhalb des ERM-Zielwertes.

Neben den eigentlichen Wirkstoffen werden zunehmend stabile Pharmaka-Metaboliten in den Gewässern gefunden, die zum Teil in höheren Konzentrationen als die Wirkstoffe selbst vorliegen. Dies gilt insbesondere für den Metabolit **Guanylharnstoff** (Wirkstoff Metformin) und für **10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin** (Wirkstoff Carbamazepin). Die beiden Metaboliten **N-Acetyl-4-aminoantipyrin** (AAA) und **N-Formyl-4-aminoantipyrin** (FAA) wurden regelmäßig in erhöhten Konzentrationen gefunden, während der Wirkstoff Metamizol aufgrund seiner leichten mikrobiellen Abbaubarkeit nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Konzentrationen von iodierten Röntgenkontrastmitteln (RKM) sind in deutschen Fließgewässern, wie hier im Main, schon seit vielen Jahren deutlich erhöht, was vor allem auf die fehlende mikrobielle Abbaubarkeit und den geringen Rückhalt in kommunalen Kläranlagen zurückzuführen ist. Im Vergleich zu den

ARW-Messstellen am Rhein sind die RKM-Konzentrationen im Main aufgrund der geringen Abflüsse noch deutlich höher. Aktuelle Daten für die fünf wichtigsten RKM (**Amidotrizoesäure**, **lohexol**, **lomeprol**, **lopamidol** und **lopromid**) sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Mittel und Maximalwerte von Arzneimittelwirkstoffen und Metaboliten (2013 - 2015) im Main bei Frankfurt

Konzentrationen in µg/L	2013		2014		2015	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Bezafibrat	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03
Carbamazepin	0,05	0,13	0,08	0,11	0,08	0,14
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (M)	0,14	0,53	0,23	0,47	0,14	0,24
Diclofenac	0,10	0,42	0,12	0,35	0,09	0,16
Metoprolol	0,09	0,21	0,14	0,19	0,11	0,20
Sotalol	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,03
Sulfamethoxazol	0,05	0,06	0,06	0,08	0,06	0,20
N-Acetyl-Sulfamethoxazol (M)	0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	0,01	0,02
Metformin	1,4	2,2	0,91	1,1	0,75	1,3
Guanylharnstoff (M)	2,4	4,8	2,3	6,3	1,6	2,9
Gabapentin	0,34	0,66	0,57	0,81	0,42	0,60
Lamotrigin	0,05	0,11	0,08	0,13	0,09	0,17
Hydrochlorothiazid	0,11	0,34	0,14	0,40	0,12	0,31
N-Acetyl-4-aminoantipyrin (AAA) (M)	0,24	0,72	0,26	0,46	0,27	0,44
N-Formyl-4-aminoantipyrin (FAA) (M)	0,14	0,29	0,31	0,53	0,53	1,9
ERM-Zielwert: 0,1 µg/L, (M) = Metabolit						

Tabelle 3.2: Mittel- und Maximalwerte von Röntgenkontrastmitteln (2013 - 2015) im Main bei Frankfurt.

Konzentrationen in µg/L	2013		2014		2015	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Amidotrizoesäure	0,34	0,69	0,81	2,1	0,51	0,90
Iohexol	0,13	0,23	0,18	0,35	0,16	0,26
Iomeprol	0,19	0,38	0,32	0,60	0,39	0,73
Iopamidol	0,23	0,51	0,40	0,58	0,31	0,57
Iopromid	0,24	0,52	0,25	0,66	0,14	0,23
ERM-Zielwert: 0,1 µg/L						

Auch die Konzentrationen von verschiedenen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen (PSM) und ihren Metaboliten (PSM-Metaboliten) sind im Main bei Frankfurt erhöht (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Mittel- und Maximalwerte von PSM-Metaboliten (2013 - 2015) im Main bei Frankfurt

Konzentration in µg/L	2013		2014		2015	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Isoproturon	< 0,03	0,11	<0,03	0,14	< 0,03	0,19
Glyphosat	< 0,07	0,15	<0,07	0,11	< 0,05	0,10
AMPA (Aminomethylphosphonsäure)	0,31	0,73	0,46	0,80	0,52	1,72
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05
Desphenylchloridazon (DPC, Metabolit B)	0,29	0,35	0,27	0,37	0,22	0,29
Methyldesphenylchloridazon (Metabolit B1)	0,09	0,14	0,07	0,14	0,04	0,09
Metazachlor-C-Metabolit	0,10	0,19	0,04	0,09	0,05	0,19
Metazachlor-S-Metabolit	0,16	0,25	0,11	0,16	0,13	0,25
S-Metolachlor-C-Metabolit	0,02	0,02	0,01	0,09	0,01	0,03
S-Metolachlor-S-Metabolit	0,04	0,06	0,02	0,04	0,03	0,06
ERM-Zielwert: 0,1 µg/L						

Erhöhte Konzentrationen weisen die beiden Herbizid-Wirkstoffe **Isoproturon** und **Glyphosat** sowie die Metaboliten **AMPA**, **Desphenylchloridazon** und **Methyl-desphenylchloridazon** (Wirkstoff Chloridazon) auf. Ursache für die erhöhten Gehalte der Chloridazon-Metaboliten ist vor allem der im bayerischen Maineingzugsgebiet noch verbreitete Anbau von Zuckerrüben, bei dem der Wirkstoff Chloridazon als Herbizid eingesetzt wird. Beide Metaboliten sind als relativ stabil und gut wasserlöslich einzustufen, so dass ein Rückhalt im Boden eher gering ist. Des Weiteren sind die Konzentrationen der beiden Metaboliten von **Metazachlor** (C-Metabolit und S-Metabolit) im Vergleich zum Rhein ebenfalls erhöht. Metazachlor wird häufig als selektives Vorlaufherbizid gegen Ungräser im Kohl-, Raps- und Kartoffelanbau verwendet. Beide Metaboliten werden ebenfalls als mobil und gut wasserlöslich bewertet. AMPA gilt primär als Metabolit des weit verbreiteten Totalherbizids Glyphosat, kann allerdings auch aus anderen Quellen wie z. B. dem Abbau von Phosphonaten stammen, die in großen Mengen als Härte- und Bleichmittelstabilisatoren eingesetzt werden.

Auch für einige der seit Jahren untersuchten Industriechemikalien wie zum Beispiel **Benzotriazole**, synthetische Komplexbildner (**EDTA**, **DTPA**) und **Melamin** wurden deutlich erhöhte Konzentrationen gemessen. Während Benzotriazole in der Regel als Korrosionsinhibitoren in vielfältigen Anwendungsbereichen eingesetzt werden, wird die Verbindung Melamin in Folge der weit verbreiteten Verwendung von melaminbasierten Werkstoffen über Kläranlagenabläufe in die Gewässer eingetragen. Dies gilt ebenfalls für die schon seit vielen Jahren analysierten synthetischen Komplexbildner EDTA und DTPA. Nach den bisherigen Erfahrungen sind die genannten Stoffe selbst bei kombinierten Aufbereitungsverfahren nicht vollständig entfernbar.

Wie die Daten in Tabelle 3.4 zeigen, weisen die beiden Biozid-Wirkstoffe **Carbendazim** und **Terbutryn** sowie die perfluorierten Verbindungen (**PFBA**, **PFOA**, **PFBS** und **PFOS**) keine Bedeutung für die Wasserbeschaffenheit im Main auf.

Tabelle 3.4: Mittel- und Maximalwerte von ausgewählten Industriechemikalien (2013 – 2015) im Main bei Frankfurt

Konzentrationen in µg/L	2013		2014		2015	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
NTA	< 0,5	0,6	5,1	11	2,6	4,4
EDTA	0,7	2,4	6,0	7,5	4,2	8,8
DTPA	<0,5	0,7	6,8	10	6,4	15
Benzotriazol	0,76	1,5	0,94	1,3	0,88	1,3
4-Methylbenzotriazol	0,25	0,57	0,37	0,52	0,33	0,56
5-Methylbenzotriazol	0,11	0,23	0,15	0,21	0,13	0,20
Carbendazim	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Terbutryn	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Melamin	1,1	2,2	1,4	2,5	1,6	2,8
PFBA	< 0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003
PFOA	0,002	0,003	0,002	0,004	0,003	0,003
PFBS	< 0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003
PFOS	0,004	0,007	0,004	0,005	0,003	0,004
ERM-Zielwert: 0,1 µg/L, für NTA, EDTA, DTPA und Melamin 1 µg/L						

3.3 Ergebnisse der Untersuchungskampagne 2015

Wegen der spezifischen Stoffeigenschaften (kaum abbaubar, gut wasserlöslich, mobil), der verbreiteten Anwendung in wässrigen Lösungen und der geringen Entfernbareit in natürlichen und technischen Systemen sind die Konzentrationen von **EDTA** (Ethylendinitrilotetraacetat) in Fließgewässern vergleichsweise hoch. Wie in Bild 3.2 ersichtlich ist, lagen die EDTA-Gehalte an den Main-Messstellen (blau) zum Teil deutlich > 5 µg/L, wohingegen sie an den Mündungen der Nebenflüsse zum Teil noch deutlich höhere Zahlenwerte erreichten. Im Längsprofil des Mains ist eine leichte Tendenz zu höheren EDTA-Konzentrationen bis zur Mündung (Messstelle Bischofsheim) zu erkennen. Der ERM-Zielwert von 1 µg/L wird somit deutlich überschritten.

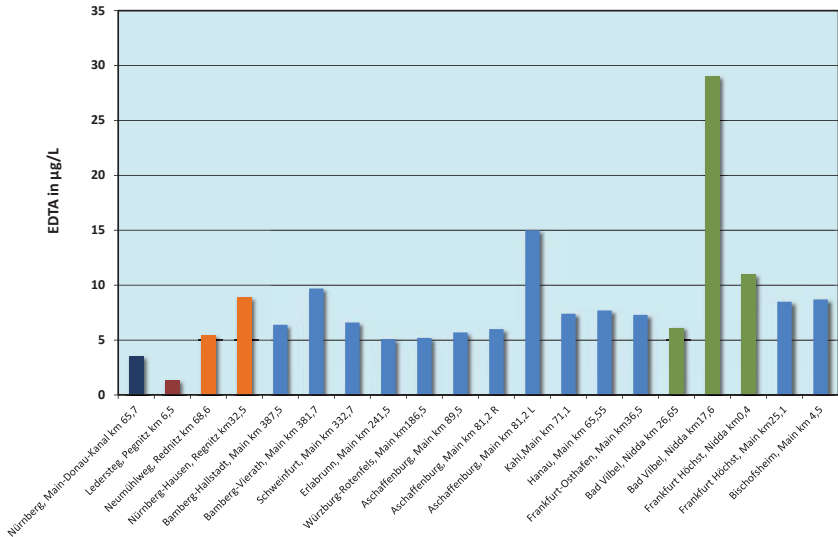


Bild 3.2: Konzentrationen von EDTA im Main-Längsprofil (August 2015)

Deutlich anders stellt sich die Situation für den Komplexbildner **DTPA** (Diethyltrinitrilopentaacetat) dar, der fast ausschließlich in der Papier- und Zellstoffindustrie eingesetzt wird, um ausreichende Produktqualitäten insbesondere im Hinblick auf den Weißgrad zu erreichen. Die Belastung des Mains wird zum Zeitpunkt der Untersuchungskampagne fast ausschließlich durch einen Betrieb im Raum Aschaffenburg verursacht, wobei unterhalb der Einleitungsstelle Konzentrationen bis 240 µg/L DTPA gemessen wurden (Bild 3.3). Selbst nach vollständiger Durchmischung wurden im Unterrhein noch Konzentrationen zwischen 10 und 30 µg/L DTPA gefunden, die, wie bereits erwähnt, aus einem einzigen Industriebetrieb stammen (Bild 3.4). Die rechnerisch ermittelten und gemessenen DTPA-Konzentrationen am Niederrhein (Köln, Düsseldorf) liegen im Bereich bei ca. 1 µg/L. DTPA wird im Vergleich zu EDTA im Boden und bei der Uferfiltration besser entfernt. Die hohen Einträge von DTPA in den Main und die daraus folgende Belastung sind den zuständigen Behörden schon seit Jahren bekannt. Während am Oberrhein vor etwa 10 Jahren durch entsprechende Auflagen des RP Karlsruhe die DTPA-Emissionen deutlich gesenkt werden konnten, sind nach aktuellem Kenntnisstand die Bayerischen Behörden bislang nicht aktiv geworden.

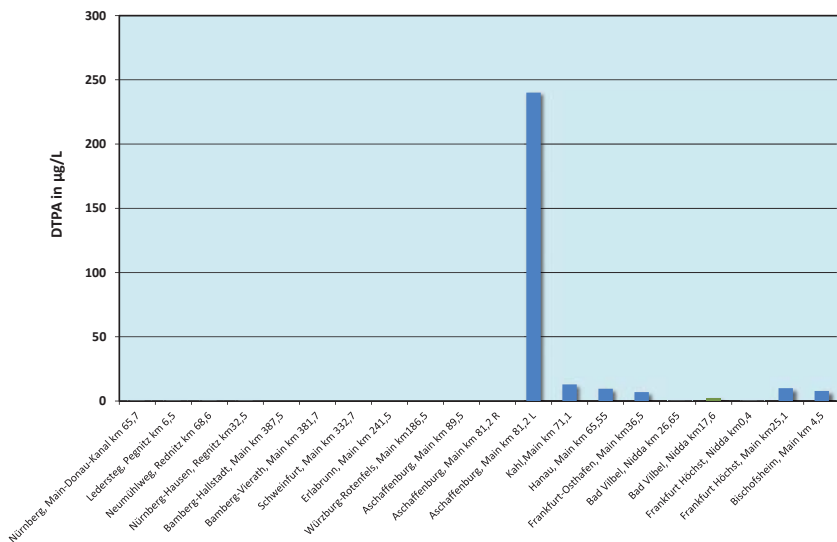


Bild 3.3: Konzentrationen von DTPA im Main-Längsprofil (August 2015)

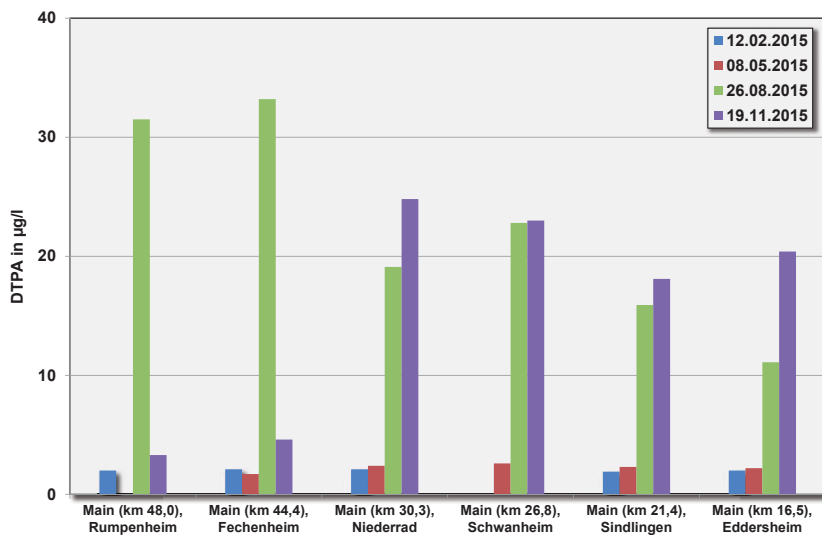


Bild 3.4: Konzentrationen von DTPA im Main-Längsprofil bei Frankfurt

Die zeitlichen Schwankungen werden auch deutlich in Bild 3.5, welches die aus den DTPA-Konzentrationen ermittelten Jahresfrachten im Zeitraum 1992 - 2015 darstellt.

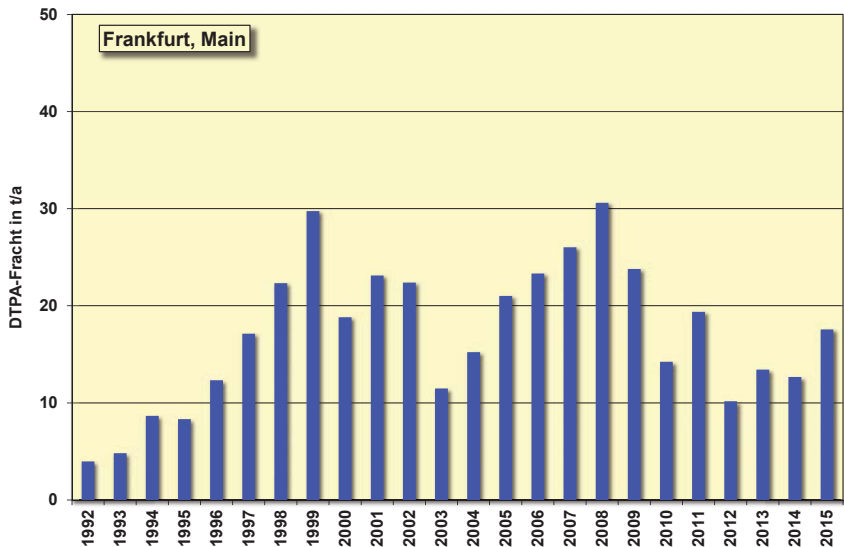


Bild 3.5: DTPA-Frachten im Main bei Frankfurt (1992 - 2015)

Während in den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts die DTPA-Frachten im Main bei Frankfurt deutlich angestiegen sind, schwanken sie seitdem, abhängig von Produktionszyklen, zum Teil recht stark. Eine deutliche Verringerung der DTPA-Einträge in den Main kann sicherlich durch technische Maßnahmen erreicht werden. Aktuell stammen mehr als 50 % der DTPA-Transporte und Frachten an der Messstelle Koblenz (Rhein) aus dem Main.

Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, sind die Rückstände von Arzneimitteln und Metaboliten im Main zum Teil recht hoch. Ein weit verbreiteter Wirkstoff ist **Diclofenac**, das bei leichten und mittleren Schmerzen und Entzündungen eingesetzt wird. Diclofenac wird seit einiger Zeit auch als ökologisch kritisch bewertet und ist inzwischen auf der Watch List der EU mit einer vorläufigen Umweltqualitätsnorm (UQN) von 0,1 µg/L aufgeführt. Der Zielwert des ERM liegt in gleicher Höhe. Im Bereich der ARW (Mittel- und Niederrhein) wird der Wert von 0,1 µg/L

häufiger überschritten. In Bild 3.6 sind Diclofenac-Konzentrationen im Längsprofil des Mains (August 2015 dargestellt).

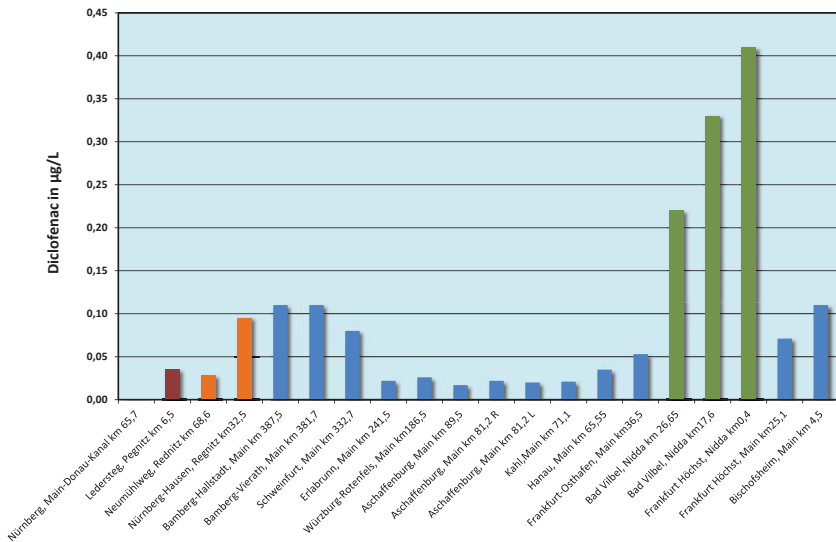


Bild 3.6: Konzentrationen von Diclofenac im Main-Längsprofil (August 2015)

An den Mainmessstellen (blau) wird der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L häufiger unterschritten. Erhöhte Konzentrationen bis zu 0,4 µg/L wurden vor allem in der Nidda gemessen, die stark abwasserbelastet ist. Wie verschiedene Untersuchungen im Rheineinzugsgebiet gezeigt haben, sind die Diclofenac-Konzentrationen in den Wintermonaten im Vergleich zum Sommer deutlich erhöht.

Auch die Konzentrationen von **Carbamazepin** (Antikonvulsivum bzw. Antiepileptikum) und seines stabilen Metaboliten **10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin** sind in den Main- und Nebengewässerproben (z. B. Nidda) zum Teil deutlich erhöht.

Während Carbamazepin schon seit vielen Jahren in Gewässern gefunden wird und zudem als guter Indikator für anthropogene Belastungen gilt, sind die erst seit kurzem gemessenen Gehalte von 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin erstaunlich hoch, zumal Carbamazepin als weitgehend persistent bewertet wird

und lediglich mit Ozon und/oder Aktivkohle entfernt werden kann (Bild 3.7). Gemäß den Literaturangaben wird der Carbamazepin-Metabolit nach Einnahme im Körper gebildet, nicht jedoch in der Umwelt.

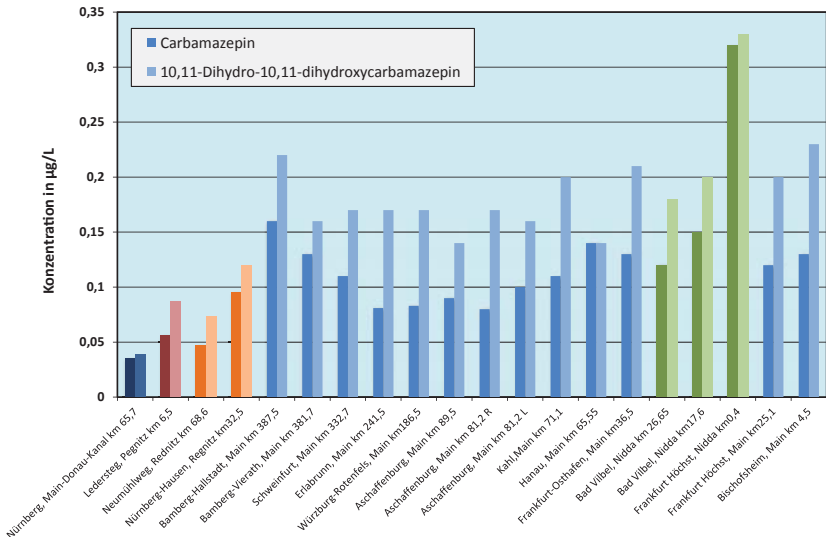


Bild 3.7: Konzentrationen von Carbamazepin und seines Metaboliten im Main-Längsprofil (August 2015)

Erhöhte Konzentrationen wurden im Jahr 2015 auch von dem Wirkstoff **Oxipurinol** beobachtet, der der reaktive Metabolit des Arzneimittels Allopurinol ist, weltweit gegen Gicht eingesetzt wird und von der WHO als unentbehrliches Arzneimittel eingestuft wurde. Die Verordnungsmengen von Allopurinol liegen in der Bundesrepublik Deutschland bei ca. 130 t/a. Auf Basis der Verordnungsmengen, der stöchiometrischen Umrechnung von Allopurinol (Molmasse 136,11 g/mol) auf Oxipurinol (Molmasse 152,11 g/mol) und anhand der Bevölkerungszahlen im Rheineinzugsgebiet können an der deutsch-niederländischen Grenze eine mittlere Konzentration von maximal 1,3 µg/L und ein Transport von 2,9 g/s abgeschätzt werden. In Bild 3.8 sind die Mittelwerte von Konzentration und Transport von Oxipurinol in Rhein und Main auf Grundlage der vorliegenden Analysendaten dargestellt. In Bild 3.9 sind die Oxipurinol-Konzentrationen im Längsprofil des Mains (August 2015) wiedergegeben.

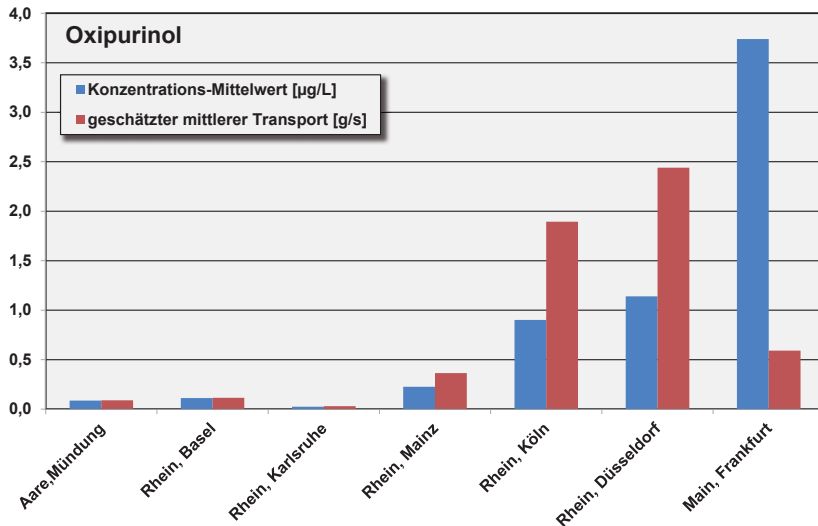


Bild 3.8: Mittelwerte von Konzentration und Transport von Oxipurinol in Rhein und Main auf Grundlage von Analysendaten (2015)

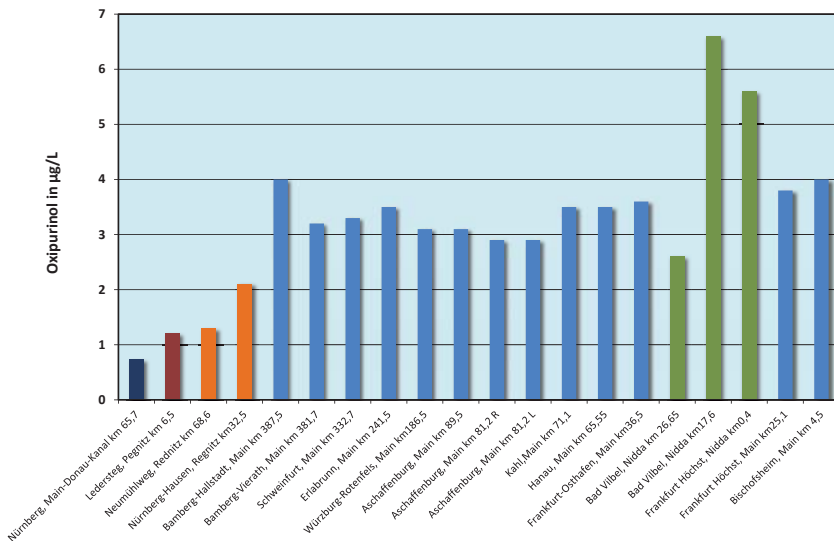


Bild 3.9: Konzentrationen von Oxipurinol im Main-Längsprofil (August 2015)

Auffällig sind die sehr hohen Gehalte von Oxipurinol in allen untersuchten Wasserproben, die zum Teil deutlich $> 1 \mu\text{g/L}$ lagen. Die höchsten Konzentrationen wurden erwartungsgemäß wie bei vielen anderen Arzneimittelwirkstoffen und Metaboliten in den Wasserproben der Nidda gemessen. Im Main-Längsprofil steigen die Konzentrationen von Oxipurinol wie bei vielen anderen Wirkstoffen leicht an, was vor allem auf zahlreiche Abwassereinleitungen aus kommunalen Kläranlagen zurückzuführen ist. Über das Verhalten von Oxipurinol bei der Uferfiltration und bei technischen Aufbereitungsverfahren liegen noch keine abschließenden Erkenntnisse vor.

Vergleichsweise hohe Konzentrationen wurden erwartungsgemäß für den Wirkstoff **Metformin** gefunden (Bild 3.10). Die Gehalte in den Nidda-Wasserproben lagen zum deutlich $> 1 \mu\text{g/L}$. Wie bereits erwähnt, sind sowohl Metformin als auch der Metabolit **Guanylharnstoff** im Untergrund nicht mobil, so dass beide Stoffe in der Regel nicht im Trinkwasser nachgewiesen werden.

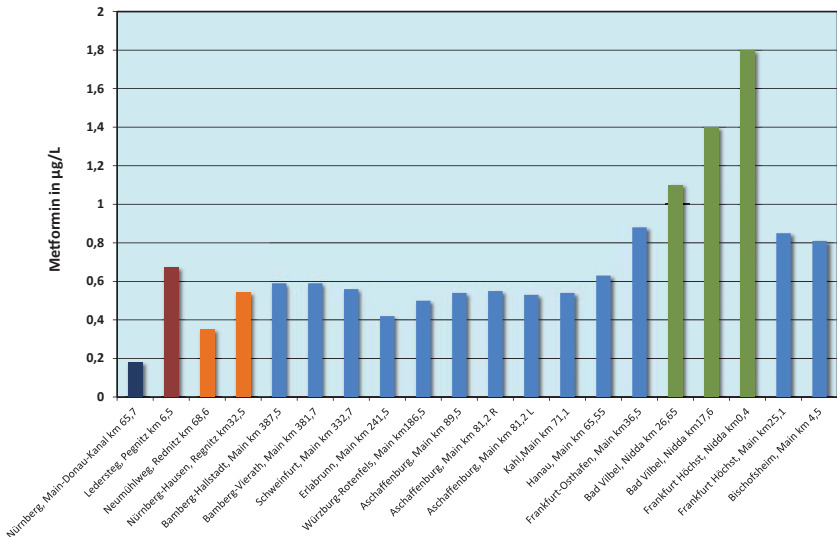


Bild 3.10: Konzentrationen von Metformin im Main-Längsprofil (August 2015)

Erstmals wurden bei dieser Untersuchungskampagne verschiedene neuere Wirkstoffe und Metaboliten bestimmt, die bislang zum Teil noch nicht in den Monitoring-Programmen von ARW, AWBR und IAWR enthalten waren. Dazu zäh-

len die Arzneimittelwirkstoffe Gabapentin (Antikonvulsivum), Hydrochlorothiazid (Antidiuretikum) und Lamotrigin (Antiepileptikum) sowie weitere Wirkstoffe und Metaboliten (s. unten), deren Konzentrationen im Main häufiger $> 0,1 \mu\text{g/L}$ lagen. Beispielhaft sind in Bild 3.11 die Konzentrationen von **Gabapentin** im Main-Längsprofil dargestellt. Die höchsten Gehalte bis zu $1,6 \mu\text{g/L}$ wiesen wiederum die Nidda-Proben auf.

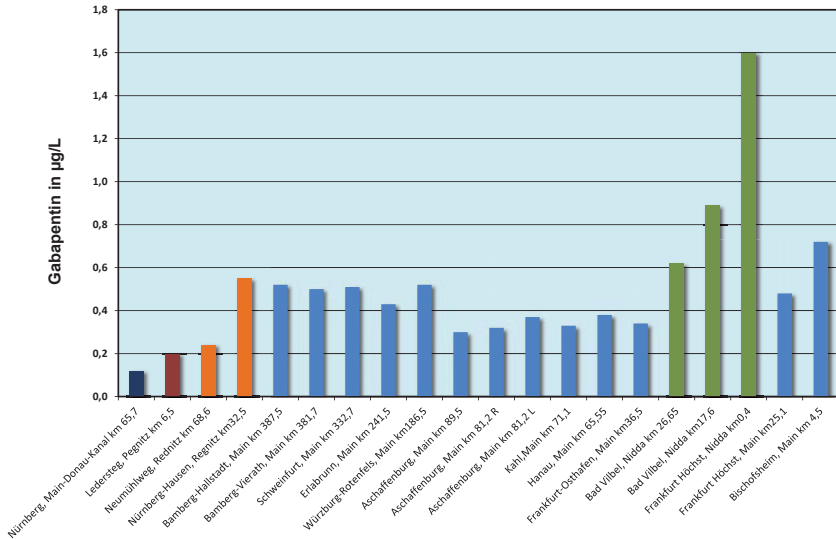


Bild 3.11: Konzentrationen von Gabapentin im Main-Längsprofil (August 2015)

Gabapentin ist kaum mikrobiell abbaubar, gut wasserlöslich und mobil. Vom Umweltbundesamt (UBA) wurde ein gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) von $1 \mu\text{g/L}$ im Trinkwasser festgelegt. Dagegen waren die Konzentrationen von **Hydrochlorothiazid** und **Lamotrigin** (Bild 3.12) deutlich geringer, lagen aber ebenfalls häufig $> 0,1 \mu\text{g/L}$.

Sartane sind eine häufig verabreichte Wirkstoffklasse, die zur Behandlung von Bluthochdruck oder Herzinsuffizienz eingesetzt wird. Wichtige Vertreter sind **Candesartan**, **Telmisartan** und **Valsartan**. Auch der Metabolit **Valsartansäure** wurde mitbestimmt. (Bild 3.13 und 3.14).

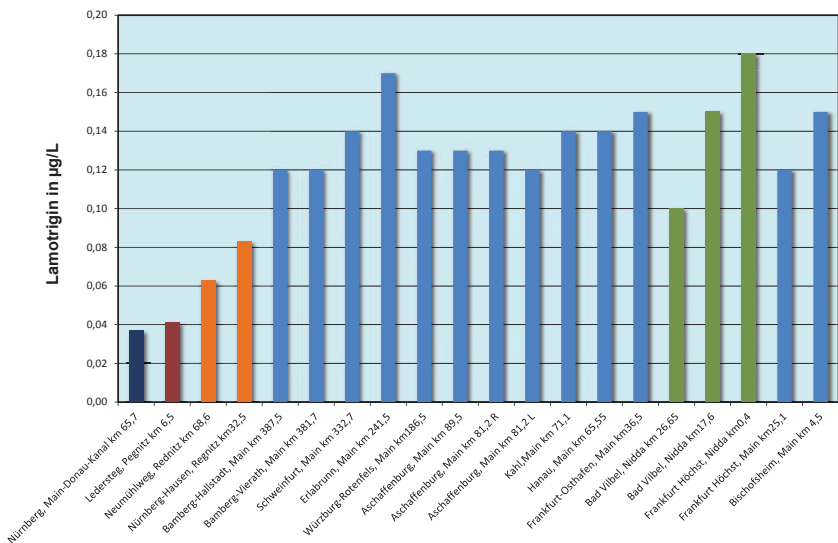


Bild 3.12: Konzentrationen von Lamotrigin im Main-Längsprofil (August 2015)

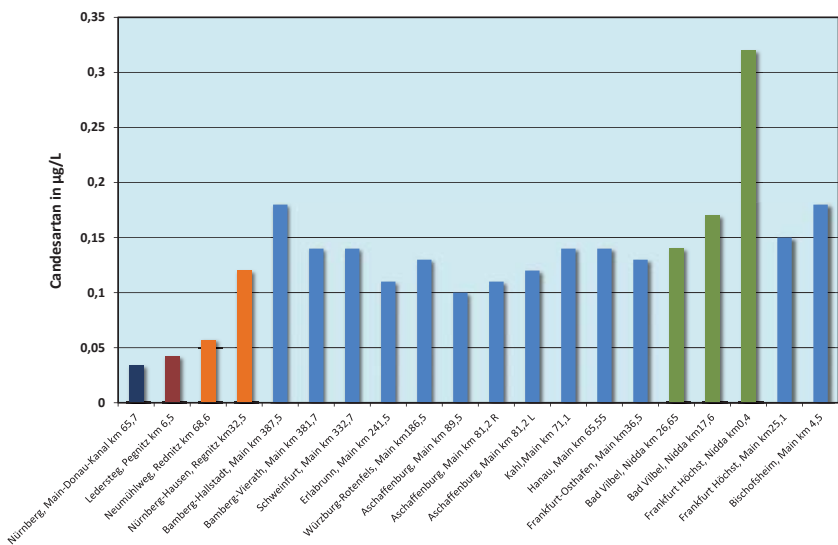


Bild 3.13: Konzentrationen von Candesartan im Main-Längsprofil (August 2015)

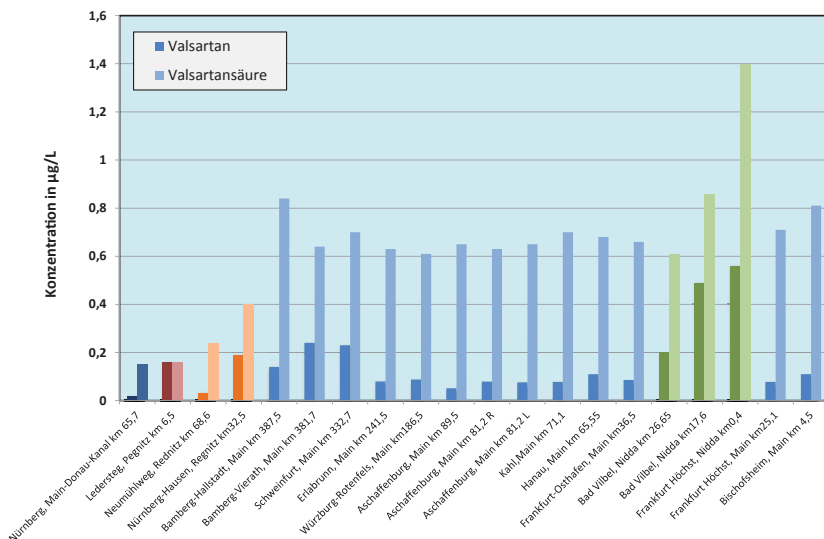


Bild 3.14: Konzentrationen von Valsartan und Valsartansäure im Main-Längsprofil (August 2015)

Wie den beiden Bildern zu entnehmen ist, lagen die gemessenen Gehalte von Candesartan und Valsartansäure durchweg $> 0,1 \mu\text{g/L}$. Die Konzentrationen von Valsartansäure erreichten bis zu $0,8 \mu\text{g/L}$ in Main-Wasserproben und bis zu $1,4 \mu\text{g/L}$ in der Nidda. Überraschenderweise waren sie damit im Mittel noch höher als z. B. die Konzentrationen der bekannten Röntgenkontrastmittel Iomeprol, Iopamidol und Iopromid.

Weitere Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten, die den ERM-Zielwert von $0,1 \text{ g/L}$ zumindest in einer Main-Wasserprobe überschritten, sind der Metabolit **O-Des-methylvenlafaxin** des Wirkstoffes **Venlafaxin** (Antidepressivum) (Bild 3.15) sowie **Sitagliptin** (Blutzuckersenkter) (Bild 3.16), Sulfamethoxazol (Antibiotikum) und Tramadol (Analgetikum).

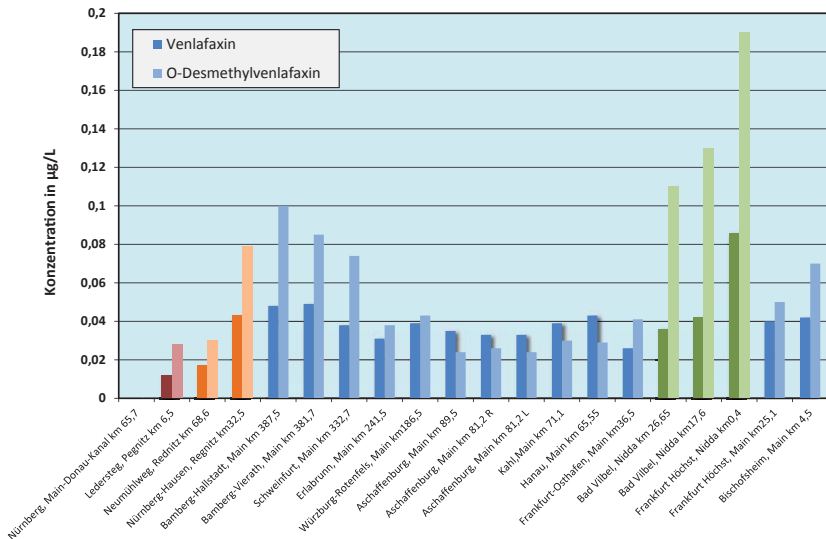


Bild 3.15: Konzentrationen von Venlafaxin und des Metaboliten (O-Desmethylenlafaxin) im Main-Längsprofil (August 2015)

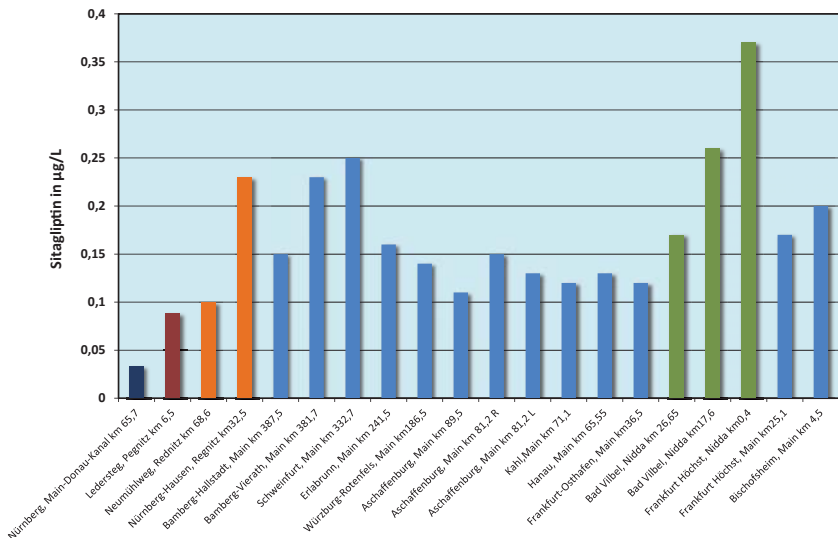


Bild 3.16: Konzentrationen von Sitagliptin im Main-Längsprofil (August 2015)

Insbesondere die Konzentrationen von **Sitagliptin** erscheinen vergleichsweise hoch, da dieser Wirkstoff relativ neu ist (Zulassung im Jahr 2008) und häufig als Kombipräparat zusammen mit Metformin zur Senkung des Blutzuckers eingesetzt wird. Die zunehmende Bedeutung von stabilen Metaboliten von Arzneimittelwirkstoffen zeigt sich unter anderem in der Tatsache, dass die Konzentrationen in den Gewässern häufig deutlich höher als die der eigentlichen Wirkstoffe sind, wie beispielhaft in den Bildern 3.17 bis 3.19 dargestellt ist.

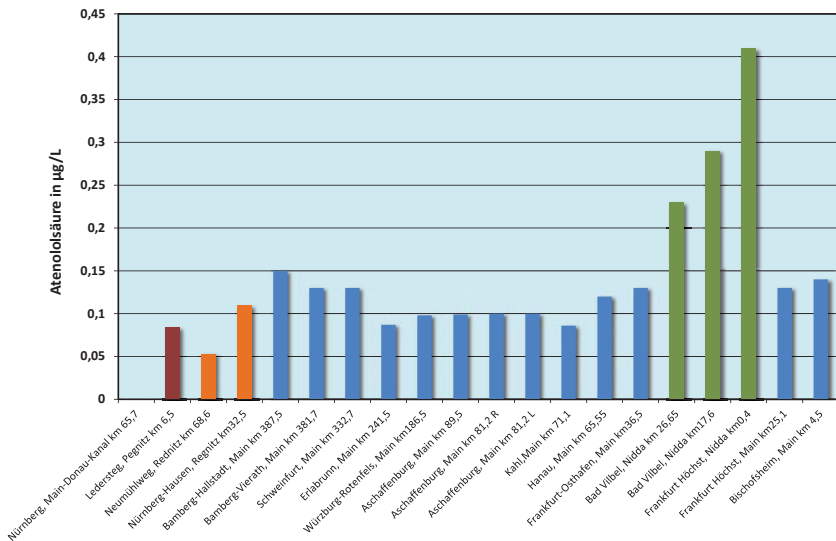


Bild 3.17: Konzentrationen von Atenololsäure im Main-Längsprofil (August 2015)

Atenololsäure ist der bekannte Metabolit von Atenolol (Betablocker) und liegt im Main Einzugsgebiet fast durchweg > 0,1 µg/L vor, während Gehalte von Atenolol in der Regel unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/L gemessen werden. Schon seit Jahren sind die Konzentrationen der beiden Metaboliten **N-Acetylaminoantipyrin (AAA)** und **N-Formyl-aminoantipyrin (FAA)** in Fließgewässern relativ hoch. Die Muttersubstanz, das Analgetikum Metamizol, tritt dagegen aufgrund der leichten Abbaubarkeit im Gegensatz zu den beiden stabilen Metaboliten AAA und FAA nicht in der aquatischen Umwelt auf.

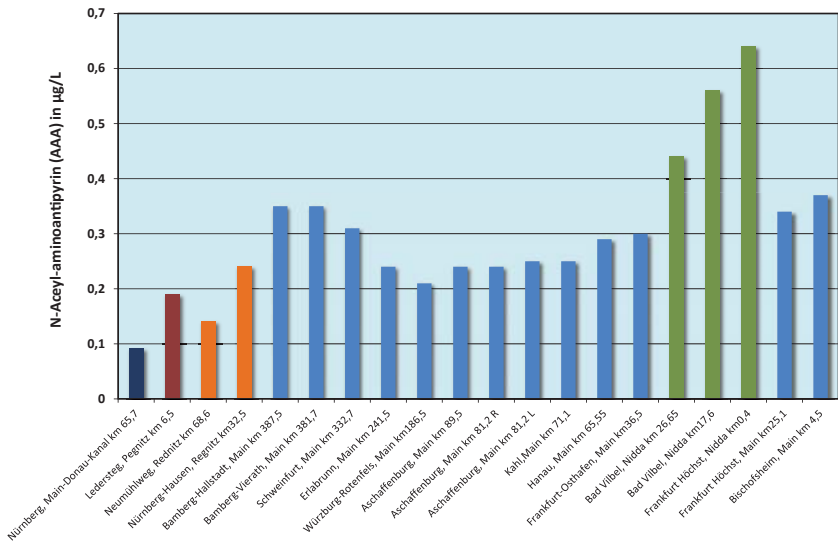


Bild 3.18: Konzentrationen von N-Acetyl-aminopiridin (AAA) im Main-Längsprofil (August 2015)

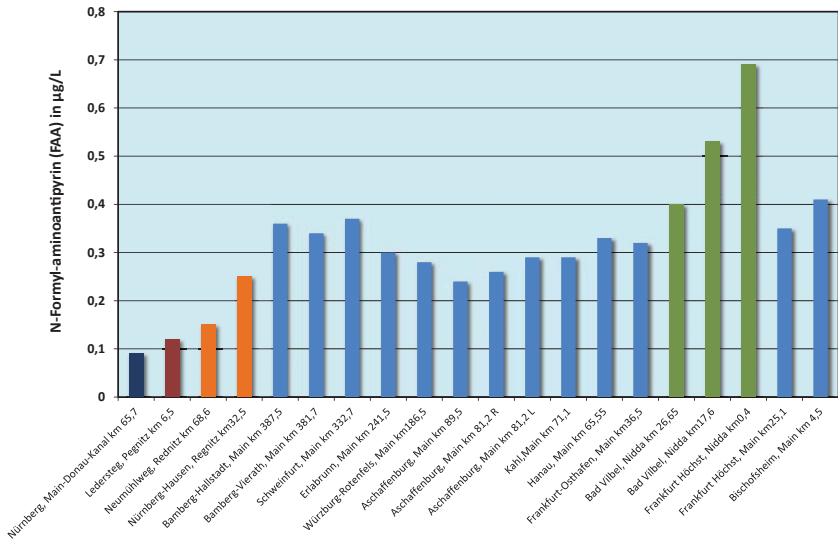


Bild 3.19: Konzentrationen von N-Formyl-aminopiridin (FAA) im Main-Längsprofil (August 2015)

Es wird immer offensichtlicher, dass die Anzahl der Wirkstoffe und Metaboliten zukünftig aus den bekannten Gründen (demografische Entwicklung, erhöhte Verordnungsmengen, zum Teil schlechte Entfernbarkeit und Rückhalt in Kläranlagen etc.) zunehmen wird und gleichzeitig die gemessenen Konzentrationen immer häufiger den Vorsorgewert des ERM von 0,1 µg/L überschreiten werden, so dass aus Sicht der ARW Handlungsbedarf besteht. Erforderlich sind zudem Erkenntnisse über das Verhalten der Wirkstoffe und Metaboliten in natürlichen (Uferfiltration) und technischen Systemen (z. B. Aktivkohlefiltration), um eine erste Einschätzung und Bewertung der Befunde vornehmen zu können.

Als typisches Beispiel für bislang wenig erfolgreiche Maßnahmen im Sinne eines vorsorgenden Gewässerschutzes wird die seit Jahren unveränderte Belastung der Oberflächengewässer mit iodierten Röntgenkontrastmitteln (RKM) beurteilt. Wie in Bild 3.20 ersichtlich ist, sind die RKM-Konzentrationen der vier wichtigsten Stoffe **Amidotrizoesäure**, **Iopamidol**, **Iomeprol** und **Iopromid** vergleichsweise hoch. Die höchsten Gehalte in der Bundesrepublik Deutschland weist die Verbindung Amidotrizoesäure auf, obwohl bereits im Jahr 2000 eine freiwillige Vereinbarung abgeschlossen wurde, zukünftig auf den Einsatz von ionogenen RKM zu verzichten. Amidotrizoesäure ist chemisch das einfachste und am billigsten herzustellende RKM und wird daher aus Kostengründen nach wie vor verwendet, wohingegen andere Länder wie beispielsweise Schweiz und Dänemark die Verwendung nicht mehr erlauben. Amidotrizoesäure ist sehr persistent, mobil und kann selbst mit Aktivkohlefiltration nicht vollständig entfernt werden.

Ergänzend wurden noch einige weitere Indikatorsubstanzen wie z. B. Coffein, Chloridazon-Desphenyl (DPC) und Dicyandiamid (DCD) sowie Acesulfam und Melamin mitbestimmt.

Coffein ist ein typischer Abwassermarker, der mikrobiell sehr leicht abbaubar ist, so dass die Konzentrationen im Gewässer relativ niedrig sind. Umgekehrt gilt, dass bei erhöhten Gewässerkonzentrationen auf merkliche Einflüsse von Abwassereinleitungen zu schließen ist. In Bild 3.21 ist zu erkennen, dass an der Messstelle Frankfurt-Höchst (km 25,1) die höchsten Coffein-Konzentrationen bis zu 1,2 µg/L gemessen wurden, was auf Abwassereinflüsse zurückzuführen ist.

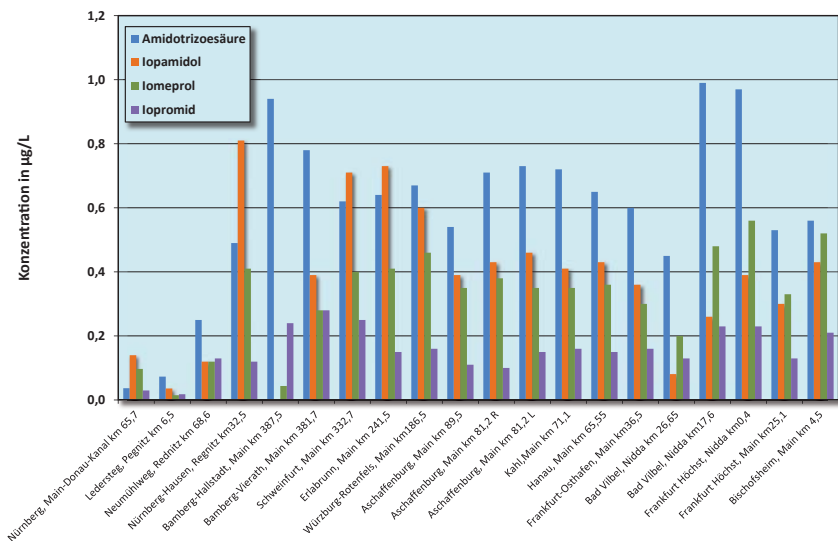


Bild 3.20: Konzentrationen von RKM im Main-Längsprofil (August 2015)

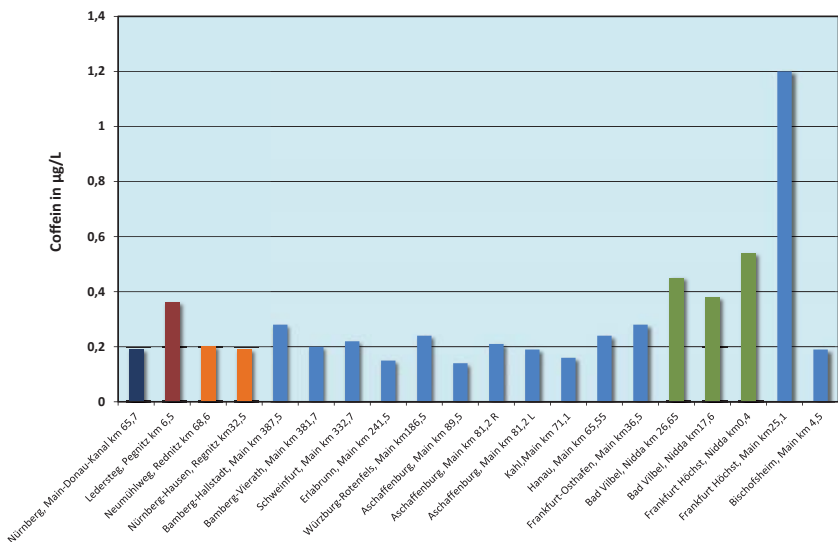


Bild 3.21: Konzentrationen von Coffein im Main-Längsprofil (August 2015)

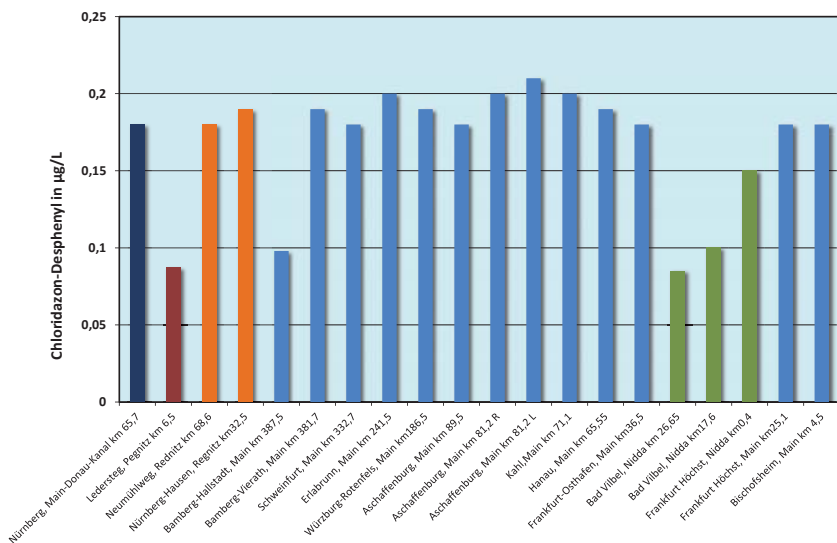


Bild 3.22: Konzentrationen von Chloridazon-Desphenyl (DPC) im Main-Längsprofil (August 2015)

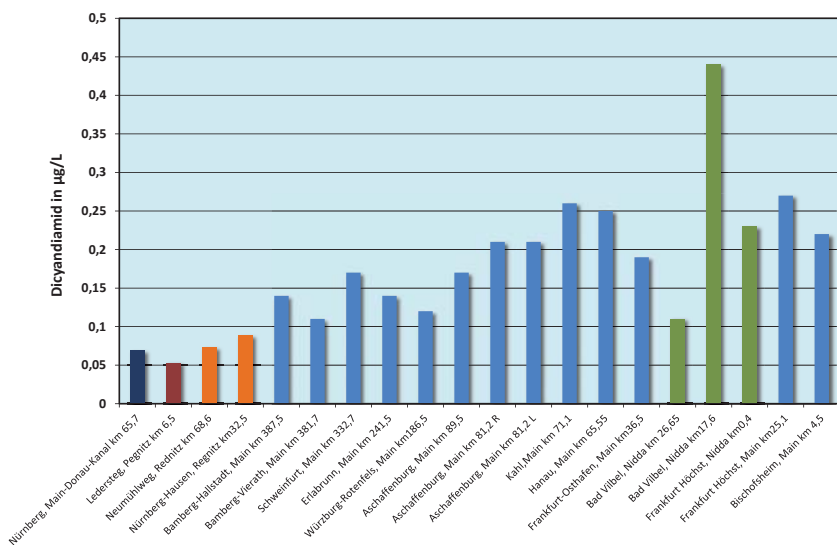


Bild 3.23: Konzentrationen von Dicyandiamid (DCD) im Main-Längsprofil (August 2015)

In Bild 3.22 ist ersichtlich, dass sich die **DPC**-Konzentrationen im Main-Längsprofil kaum verändern, was mit diffusen Einträgen des Chloridazon-Metaboliten zu erklären ist, da der Anwendungszeitraum von Chloridazon schon einige Monate zurücklag. Wie bekannt, wird Chloridazon, welches als Herbizid im Zuckerrübenanbau eingesetzt wird, selbst nicht gefunden, sondern lediglich die stabilen Metaboliten Chloridazon-Desphenyl (DPC) und der Metabolit B1 (Chloridazon-methyldesphenyl).

Eine relativ neue Kontaminante in der aquatischen Umwelt ist der Nitrifikationshemmer Dicyandiamid (**DCD**). Die Gewässerkonzentrationen liegen häufig $> 0,1 \mu\text{g/L}$ und zeigen in der Regel keine saisonale Abhängigkeiten. Da DCD auch als Ausgangsprodukt für chemische Synthesen oder für andere Anwendungsbereiche eingesetzt werden kann, ist auch mit gewissen Einträgen über kommunale und industrielle Kläranlagen zu rechnen. Dies zeigt sich in Bild 3.23 mit der Zunahme der DCD-Gehalte im Main-Längsprofil.

Der künstliche Süßstoff mit den höchsten Konzentrationen in den Gewässern ist seit Jahren **Acesulfam**, auch wenn die Gehalte in den letzten Jahren zum Teil deutlich zurückgegangen sind. Dagegen nehmen tendenziell die Konzentrationen von **Sucralose** zu (Bild 3.24). Beide Stoffe werden als nicht leicht abbaubar eingestuft und vor allem Acesulfam wird häufiger als Abwassertracer verwendet. Im Gegensatz dazu sind die Süßstoffe **Saccharin** und **Cyclamat** mikrobiell leicht abbaubar, so dass die bekannten Gewässerkonzentrationen deutlich niedriger sind. Insgesamt ist für alle genannten künstlichen Süßstoffe im Längsprofil des Mains ein gewisser Konzentrationsanstieg bis zur Mündung zu erkennen, was vor allem auf Einträge aus kommunalen Kläranlagen zurückzuführen ist.

Melamin ist eine typische Industriechemikalie, die in sehr hohen Tonnagen produziert wird. Aufgrund der weit verbreiteten Anwendung von Melamin bzw. Melamin-basierten Werkstoffen und der vergleichsweise ungünstigen Stoffeigenschaften (nicht leicht abbaubar, mobil und gut wasserlöslich) wird Melamin in praktisch allen Oberflächengewässern nachgewiesen. Die Konzentrationen sind typischerweise vom prozentualen Abwasseranteil abhängig. Melamin wird inzwischen als ubiquitäre Verbindung eingestuft. Die Melamin-Konzentrationen im Main-Längsprofil schwanken um $1 \mu\text{g/L}$ und nehmen in Richtung Main-Mündung zu (Bild 3.25). Im Übrigen wird auf Kapitel 2 dieses Jahresberichts hingewiesen,

in dem Melamin im Bericht über den Warn- und Alarmplan Rhein ebenfalls thematisiert wird.

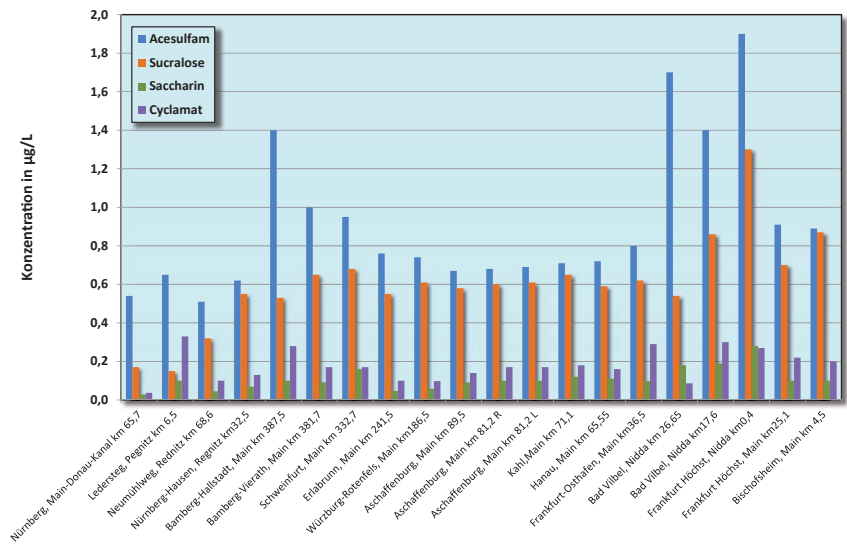


Bild 3.24: Konzentrationen von künstlichen Süßstoffen im Main-Längsprofil (August 2015)

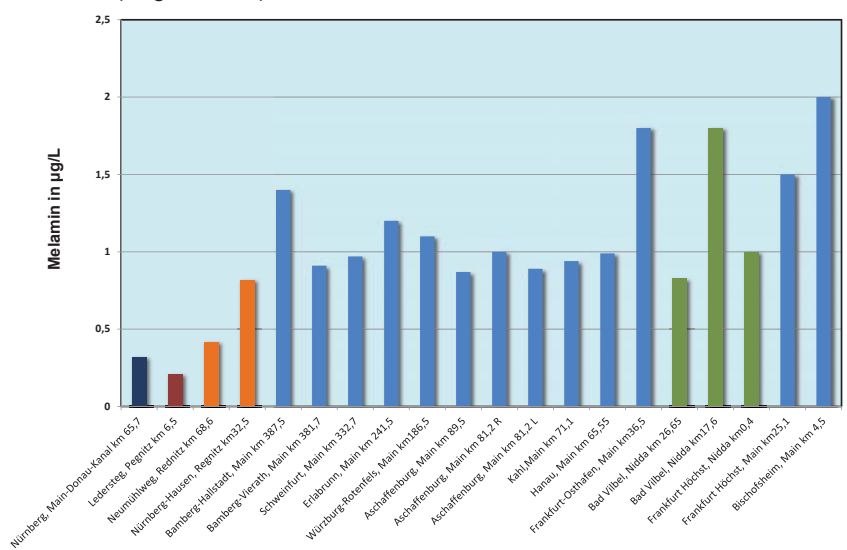


Bild 3.25: Konzentrationen von Melamin im Main-Längsprofil (August 2015)

Erfreulicherweise ist die Belastung mit N-Nitrosomorpholin (**NMOR**) in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen; die Konzentrationen in den letzten Jahren lagen durchweg unter 10 ng/L. Kein Trend dagegen ist für N-Nitrosodimethylamin (**NDMA**) und N-Nitrosodiethylamin (**NEMA**) feststellbar. Auch diese Stoffe entstehen häufig im Zuge der Mischung verschiedener Chemikalien in der Abwasserreinigung und werden in der Regel erst ab Main-km 44 durch verschiedene Industriebetriebe im Bereich Frankfurt eingetragen. Die Konzentrationen schwanken zeitlich und räumlich erheblich (Bild 3.26 bis 3.28). Insbesondere die Konzentrationen für NDMA können Maximalwerte über 200 ng/L erreichen.

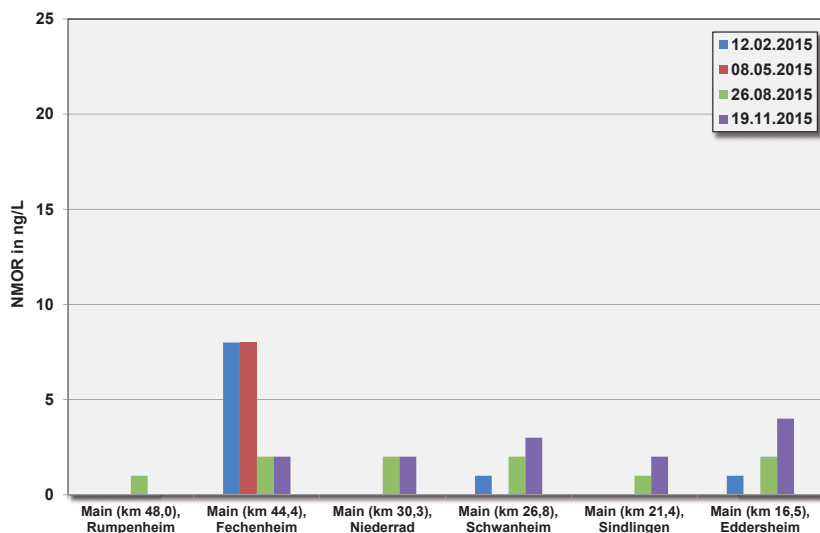


Bild 3.26: Konzentrationen von NMOR im Main-Längsprofil bei Frankfurt

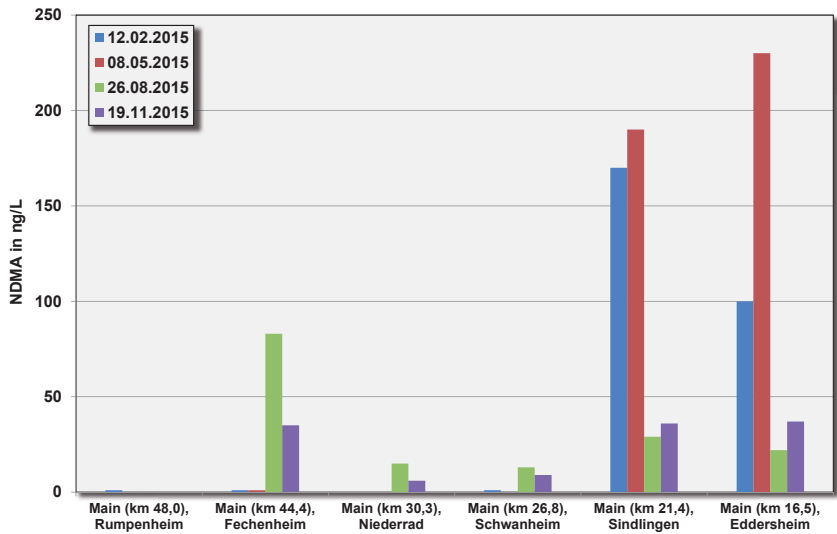


Bild 3.27: Konzentrationen von NDMA im Main-Längsprofil bei Frankfurt

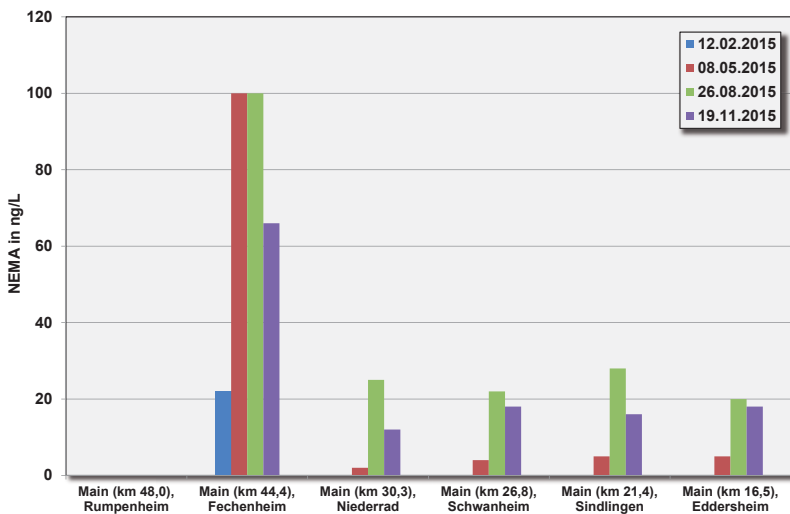


Bild 3.28: Konzentrationen von NEMA im Main-Längsprofil bei Frankfurt

3.4 Schlussbemerkungen

Im Rahmen der Beprobungskampagne im August 2015 wurden viele interessante und für die ARW wichtige Erkenntnisse erhalten. Zum einen konnten die bisherigen Ergebnisse für einzelne Stoffe (z. B. DTPA, RKM und DPC) bestätigt werden, zum anderen wurden durch die Erweiterung auf neue Wirkstoffe und Metaboliten von Arzneimitteln neue Erkenntnisse gewonnen, die aus demografischen, ökonomischen und chemisch-analytischen Gründen vermutet wurden. Aus der Fülle der gewonnenen Messdaten können daher kurzfristig Änderungen und Modifikationen für das ARW-Untersuchungsprogramm resultieren.

