

Juli 2009

Untersuchung niedersächsischer Oberflächengewässer auf den Tributylzinn-Ersatzstoff Irgarol

Allgemeine Stoffinformationen/Verwendung ^{1/2}

Bekannte Handelsnamen für Irgarol sind Irgarol 1051[®], Irgarol 1071[®] oder Irgaguard D 1071[®], die chemische Bezeichnung lautet: N'-tert-Butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin. Dieser Wirkstoff wird chemisch als Cybutryn mit der CAS-Nummer 28159-98-0 bezeichnet, die Strukturformel ist in Abb.1 aufgeführt.

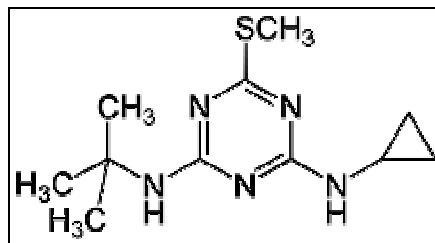


Abb. 1: Strukturformel von Irgarol

Irgarol gehört, wie beispielsweise Atrazin und Simazin, zu der Gruppe der Triazine und weist eine herbizide Wirkung auf.

Außerhalb der EU wird Irgarol als Pflanzenschutzmittel eingesetzt, national und EU-weit findet es als Biozid Verwendung. Seit Mitte der 1980er Jahre wird Irgarol als Aufwuchshemmer bei Antifouling-Farbanstrichen von Bootsrümpfen eingesetzt. Seit Tributylzinn aufgrund seiner negativen Umwelteigenschaften in die Kritik gekommen ist und deren Einsatz in der EU im Jahr 2003 schließlich verboten wurde, wird vermehrt Irgarol als Antifouling sowohl im marinen als auch Binnengewässerbereich eingesetzt. Zudem findet es Verwendung in Bauelementen, Farbanstrichen und im Außenbereich von Häusern.

Irgarol, somit als Ersatzstoff für Tributylzinn gedacht, weist aber ebenfalls negative Umwelteigenschaften auf. Es hemmt die Photosynthese und ist deshalb als hoch toxisch für höhere Pflanzen, Phytoplankton und pflanzliche Aufwuchsorganismen anzusehen. Zudem gibt es Hinweise, dass Irgarol ebenfalls hormonelle Wirkungen aufweist.

Irgarol reichert sich bevorzugt in Gewässersedimenten und in pflanzlichen Materialien an und ist in aquatischen Systemen nur schwer biologisch abbaubar (sehr persistent). Das inzwischen nachgewiesene Metabolit des Irgarol, mit der

¹ LAWA-AO-Expertenkreis „Stoffe“: Stoffdatenblatt Irgarol (Stand: 20.03.2007), Schudoma, D., et al.

² Umweltbundesamt (August 2008): Vom Ersatzstoff zum Problemfall? Der Antifouling-Wirkstoff Irgarol

Bezeichnung M1, weist sogar noch eine höhere Persistenz als die Muttersubstanz auf. Unter Berücksichtigung der Eigenschaften von Irgarol und auf der Basis von ökotoxikologischen Daten wurde von Seiten des LAWA-AO-Expertenkreises „Stoffe“ eine spezifische Umweltqualitätsnorm (UQN) von 0,002 µg/l (als Jahresdurchschnittswert) vorgeschlagen.

Um die Belastung der niedersächsischen Gewässer mit Irgarol abschätzen zu können, sind in den Jahren 2007 und 2008 vom NLWKN Wasseruntersuchungen durchgeführt worden. Dies ist insofern von besonderer Bedeutung, weil zur Diskussion steht, Irgarol in die Stoffliste der Bundes-Verordnung zur Umsetzung der EU-Richtlinie 2008/105/EG (Einstufung des ökologischen Zustands) zu integrieren.

Monitoringkonzept und Methodik

Die Untersuchungen auf Irgarol wurden innerhalb bestehender Monitoringprogramme durchgeführt, wie z.B. zur Umsetzung der EG-WRRL (Überblicksmessstellen) und des FGG-Elbe-Messprogramms, so dass die Auswahl der Messstellen hierdurch einerseits vorgegeben aber andererseits kein zusätzlicher Probenahmeaufwand erforderlich war.

Die untersuchten Gewässer sind mit den dazugehörigen Messstellen in Tab. 1 aufgeführt.

Die Probenahmen erfolgten mittels eines Edelstahl-Eimers, in den Übergangs- und Küstengewässern bei ablaufend Wasser (Ebbestrom). Im Küstenbereich wurde zur Entnahme der Proben ein Helicopter eingesetzt (Abb. 2).



Abb. 2: Probenahme im Küstenbereich mittels eines Helicopters

Die Wasserproben wurden in 2L-Glasflaschen abgefüllt und gekühlt zum Labor transportiert. Die Extraktion der Wasserproben erfolgte im Labor innerhalb von 24 Stunden nach deren Eintreffen, die Analyse erfolgte mittels GC/Massenspektrometrie entsprechend DIN EN ISO 10695 (F6).

Ergebnisse der Untersuchungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen können der Tab. 1 entnommen werden, geordnet nach Fließ-/Übergangs und Küstengewässern. Bei einer Unterschreitung der Bestimmungsgrenze wurde der Jahresmittelwert näherungsweise mit der Konzentration der halben Bestimmungsgrenze errechnet; bei lediglich 2 Befunden pro Jahr erfolgte keine Mittelwertbildung.

Tab. 1: Irgarol-Konzentrationen in $[\mu\text{g/l}]$, mit N = Anzahl der Messwerte pro Jahr, unterteilt in Fließ-/Übergangsgewässer und Küstengewässer, alphabetisch nach Gewässern geordnet

Messstelle	Gewässer	Jahr	N	Mittelwert	Min.	Max.
Fließ- und Übergangsgewässer						
Grafhorst	Aller	2007	2		< 0,001	< 0,001
Langlingen	Aller	2007	2		< 0,001	< 0,001
Verden	Aller	2007	2		< 0,001	< 0,001
Holzcamp	Delme	2007	2		< 0,001	< 0,001
Cuxhaven	Elbe	2008	11	< 0,0010	< 0,0010	0,0028
Grauerort	Elbe	2007	2		0,003	0,007
Grauerort	Elbe	2008	12	0,0028	< 0,0010	0,009
Schnackenburg	Elbe	2007	2		0,002	0,003
Schnackenburg	Elbe	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	0,0034
Gandersum	Ems	2007	2		0,002	0,003
Herbrum	Ems	2007	2		< 0,001	0,002
Wathlingen	Fuhse	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
Steyerberg	Gr. Aue	2007	2		< 0,001	0,002
Tietjens Hütte	Hamme	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
Bokeloh	Hase	2007	2		< 0,001	< 0,001
Colnrade	Hunte	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
Reithörne	Hunte	2007	2		< 0,001	< 0,001
Bienenbüttel	Ilmenau	2007	2		< 0,001	0,002
Seerau	Jeetzel	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
Neustadt	Leine	2007	2		< 0,001	0,002
Poppenburg	Leine	2007	2		< 0,001	< 0,001
Reckershausen	Leine	2007	2		< 0,001	< 0,001
Daudieck	Lühe-Aue	2007	2		< 0,001	< 0,001
Gr. Schwülper	Oker	2007	2		< 0,001	< 0,001
Oberndorf	Oste	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
Laar	Vechte	2007	2		< 0,001	< 0,001
Brake	Weser	2007	2		< 0,001	0,006
Drakenburg	Weser	2007	2		< 0,001	0,002
Farge	Weser	2007	2		0,001	0,003
Hemeln	Weser	2007	2		< 0,001	< 0,001
Hess. Oldendorf	Weser	2007	2		< 0,001	< 0,001
Ottersberg	Wümme	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
Küstengewässer						
Scharhörn	Elbe-Ästuar	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	0,0011
Emshörn	Ems-Ästuar	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	0,0021
Leuchtturm Arngast	Jadebusen	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
Norderney	Küste	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	0,0017
Otzumer Balje	Küste	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	0,0019
Alte Weser	Weser-Ästuar	2008	12	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010

Aus den in Tab. 1 aufgeführten Irgarol-Befunden geht hervor, dass die empfohlene UQN von 0,002 µg/l größtenteils nicht überschritten wurde. Bei Betrachtung der maximal gemessenen Gehalte zeigen sich in folgenden Gewässern Überschreitungen der UQN: die höchsten Max.-Gehalte von 0,007 µg/l (Jahr 2007) und 0,009 µg/l (Jahr 2008) wurden in der Elbe bei Grauerort ermittelt, gefolgt von Brake (Weser), Schnackenburg (Elbe), Gandersum (Ems), Farge (Weser), Cuxhaven (Elbe) und Emshörn (Ems-Ästuar) mit Gehalten von 0,006 µg/l bis 0,0021 µg/l.

Betrachtet man dagegen die Jahresmittelwerte, wie von der Konzeption der UQN her vorgesehen, so ergibt sich in der Elbe bei Grauerort mit einer mittleren Konzentration von 0,0028 µg/l eine Überschreitung der UQN von 0,002 µg/l.

Fazit

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse zeigen, dass auf der einen Seite die betrachteten Gewässer in der Fläche - nach dem derzeitigen Kenntnisstand - nicht gravierend mit Irgarol belastet sind. Lediglich in der Elbe bei Grauerort ist eine Überschreitung der empfohlenen Jahresmittel-UQN von 0,002 µg/l zu verzeichnen: mit einem im Jahr 2008 in der Elbe bei Grauerort ermittelten Jahresmittelwert von 0,0028 µg/l wird die UQN um 0,0008 µg/l überschritten.

Auf der anderen Seite sind bei 7 von den insgesamt 36 erfassten Messstellen, bei Betrachtung der maximalen Gehalte, Überschreitungen der UQN zu verzeichnen. Es zeigt sich somit durchaus die Relevanz von Irgarol in den niedersächsischen Gewässern, so dass empfohlen wird diesen Stoff auch weiterhin zu beobachten. Auch unter dem Aspekt einer möglichen Einbeziehung von Irgarol in die Bundesverordnung zur Umsetzung der EU-Richtlinie 2008/105/EG.

Dr. Dieter Steffen und Dipl.-Ing. Birgit Bülow
Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,
Küsten- und Naturschutz (NLWKN)
Betriebsstelle Hannover-Hildesheim
An der Scharlake 39
31135 Hildesheim
e-Mail: Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de
e-Mail: Birgit.Buelow@nlwkn-hi.niedersachsen.de
Internet: www.nlwkn.de