

Mai 2015

Landesweite Untersuchungen niedersächsischer Oberflächengewässer auf das Biozid Cybutryn (Irgarol®)

1. Allgemeines/Veranlassung

Cybutryn, besser bekannt unter dem Handelsnamen Irgarol®, mit der chemischen Formel N'-tert-Butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin, ist ein Biozid, welches insbesondere nach dem EU-weiten Verbot von Tributylzinn in Antifoulingfarben-Schiffsanstrichen im Jahr 2003 verstärkt als Ersatzstoff verwendet wird. Dieses Biozid findet aber auch in Fassadenfarben und Baumaterialien/Dämmstoffen Verwendung, um die Bildung von Algen bzw. Schimmel zu vermeiden.

Cybutryn hemmt die Photosynthese und ist deshalb als hoch toxisch für höhere Pflanzen, Algen und bestimmte Aufwuchsorganismen anzusehen. Zudem hat sich heraus gestellt, dass es in aquatischen Systemen nur schwer biologisch abbaubar ist. Dieses ist bereits seit längerer Zeit bekannt und wurde auf Fachebene intensiv diskutiert. So hatte der NLWKN bereits in den Jahren 2007 und 2008 erste, orientierende Untersuchungen auf Cybutryn in Oberflächengewässern durchgeführt (siehe NLWKN-Internet, Jahr 2009).

Eine seriöse Bewertung der ermittelten Konzentrationen konnte jedoch, aufgrund fehlender Umweltqualitätsnormen (UQN), bisher nicht durchgeführt werden. Am 12. August 2013 kam jedoch endlich der Durchbruch, in dem das Europäische Parlament und der Rat mit der Richtlinie (RL) 2013/39/EU u.a. neue, mit UQN versehene, prioritäre Stoffe festgelegt und in diese Stoffliste auch Cybutryn integriert hatte. Diese Richtlinie ist zurzeit zwar noch nicht rechtskräftig, da sie noch durch eine Bundesverordnung in nationales Recht umgesetzt werden muss. Dies ist aber nur eine Formalität, die für Ende 2015 erwartete neue Oberflächengewässerverordnung wird in Anlage 7 sicherlich Cybutryn enthalten.

Der NLWKN hat in den Jahren 2010 und 2011 an insgesamt 140 Messstellen landesweit Untersuchungen innerhalb der EG-WRRL durchgeführt (Bestandsaufnahme), in die bereits vorsorglich Cybutryn integriert wurde. Im Folgenden werden neben den angewandten Methoden die Befunde/Bewertungsergebnisse dieser Untersuchungen präsentiert, so dass eine erste Abschätzung über die Belastung der niedersächsischen Oberflächengewässer mit Cybutryn vorgenommen werden kann.



Bild 1: Weser bei Hameln

2. Monitoringkonzept

Messstellen und Untersuchungsfrequenz

An den insgesamt 140 ausgewählten Messstellen wurden entweder im Jahr 2010 oder 2011 quartalsweise Wasserproben entnommen und auf Cybutryn untersucht. Bei den im Tidebereich gelegenen Messstellen erfolgten die Probenahme bei Ebbestrom (ablaufend Wasser), bei den Küsten-(Nordsee-)Messstellen unter Einsatz eines Hubschraubers.

Die untersuchten Gewässer/Messstellen können Tab. 1, die Lage der Messstellen Bild 3 entnommen werden. Es wurden in die Untersuchungen somit Messstellen der Flussgebiete Ems, Elbe, Weser (Bild 1) und Rhein einbezogen, wobei 9 der 140 Messstellen der Kategorie der Übergangs-/Küstengewässer (Bild 2) zuzuordnen sind. Darüber hinaus sind auch ausgesuchte Stillgewässer in die Untersuchungen einbezogen worden, insbesondere der größte niedersächsische See, das Steinhuder Meer.

Gezielte Untersuchungen in Häfen wurden jedoch nicht durchgeführt, da das EG-WRRL-Monitoring die Aufgabe hat, die durchschnittlichen/repräsentativen Immissionen in Gewässern zu ermitteln.



Bild 2: Nordsee bei Norderney

Methodik

Die entsprechenden Wasserproben wurden von den jeweils zuständigen Betriebsstellen des NLWKN entnommen. Die Untersuchungen der Wasserproben erfolgten sowohl durch das Hildesheimer Labor des NLWKN als auch durch ein Privatlabor; selbstverständlich sind beide Laboratorien akkreditiert.

Bei der Analyse kamen die GC-MS-Verfahren DIN EN ISO 10695 (F6) bzw. ISO 11369-F12: 1997-11 zur Anwendung. Die Bestimmungslagen lagen mit $0,001\mu\text{g/l}$ bzw. $0,0005\mu\text{g/l}$ unter den UQN (siehe folgend).

Umweltqualitätsnormen (UQN)

Für Cybutryn sieht die RL 2013/39/EU die folgenden UQN vor:

Jahresdurchschnitts-UQN [$\mu\text{g/l}$]	Jahresdurchschnitts-UQN [$\mu\text{g/l}$]	Zulässige Höchstkonzentrations-UQN [$\mu\text{g/l}$]	Zulässige Höchstkonzentrations-UQN [$\mu\text{g/l}$]
Binnenbereich	Übergangs-/Küstengewässer	Binnenbereich	Übergangs-/Küstengewässer
0,0025	0,0025	0,016	0,016

Während bei der Jahresdurchschnitts-(JD-) UQN das arithmetische Mittel der innerhalb eines Untersuchungsjahres ermittelten Konzentrationen, ggf. unter Verwendung der halben Bestimmungsgrenze, zu berechnen/bewerten ist, wird bei der Bewertung der zulässigen Höchstkonzentrations-(ZHK-)UQN die maximal ermittelte Cybutryn-Jahres-Konzentration verwendet. Nur wenn beide UQN eingehalten werden, gilt der chemische Zustand an der betrachteten Messstelle als gut bzw. unproblematisch.



Bild 3: Lage der 140 untersuchten Messstellen

3. Ergebnisse der Untersuchungen/Bewertungen

Von den im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelten Cybutryn-Konzentrationen wurde je Messstelle der arithmetischer Jahres-Mittelwert und die maximale Jahreskonzentration berechnet und mit den entsprechenden UQN abgeglichen (siehe Tab. 1).

Bei einer Überschreitung der UQN erfolgte eine Kennzeichnung in rot. Wurde die halbe UQN überschritten, so wurden diese Ergebnisse gelb dargestellt.

Resultierend aus diesen Erkenntnissen wurde zudem eine Rankingliste erstellt, in der die auffälligen Befunde/Messstellen – mit abfallenden Belastung – aufgeführt sind (Tab. 2).

Tab. 1: Cybutryn-Konzentrationen, jeweils arithmetischer Mittelwert und maximale Konzentration [$\mu\text{g/l}$]; rot: Überschreitung der UQN; gelb: Überschreitung der halben UQN

Messstellen- Nummer	Gewässer	Messstelle	Mittel $\mu\text{g/l}$	Max. $\mu\text{g/l}$
36332998	Alfsee	Alfsee	0,00076	0,0015
48192024	Aller	Brenneckentrück	<0,001	<0,001
48132055	Aller	Grafhorst	<0,001	<0,001
48932018	Aller	Hodenhagen	<0,0005	0,0009
48332010	Aller	Langlingen	<0,0005	0,0008
48592033	Aller	Oldau	<0,0005	0,0007
48992097	Aller	Verden	0,00068	0,0016
38842189	Aper Tief	Detern	<0,0005	<0,0005
38832017	Barseler Tief	Detern-Scharrel	<0,0005	0,0007
59922055	Bederkesaer See	Bederkesaer See	<0,0005	<0,0005
48942215	Böhme	Uetzingen	<0,0005	0,0005
47962024	Bückener Mühlbach	Bücken	<0,0005	<0,0005
49282155	Delme	Hasbergen	0,0011	0,0035
49282075	Delme	Holzcamp	<0,0005	<0,0005
92862250	Dinkel	Neuenhaus	0,00083	0,0022
49612999	Dümmer	Dümmer	0,00074	0,0022
59992055	Elbe	Cuxhaven	0,00119	0,0018
59392014	Elbe	Geesthacht	0,00093	0,0019
59752051	Elbe	Grauerort	0,00191	0,0036
59152010	Elbe	Schnackenburg	0,00081	0,0011
95102099	Elbe-Ästuar	Scharhörn	<0,0005	0,0009
46652032	Else	Bruchmühlen	0,00249	0,0073
45692064	Emmer	Emmern	< 0,001	0,0014
39512011	Ems	Gandersum	0,00189	0,0038
35102018	Ems	Hanekenfährr	0,00070	0,0013
37712010	Ems	Herbrum	0,00084	0,0016
37372035	Ems	Hilter	0,00088	0,002
37912019	Ems	Papenburg	0,00104	0,0018
33952011	Ems	Salzbergen	0,00114	0,0018
93492099	Ems-Ästuar	Emshörn *)	0,00067	0,0015
59582213	Este	Buxtehude	<0,0005	<0,0005
39462048	Fehntjer Tief	Oldersum	0,00225	0,0046
45722132	Fluthamel	Afferde II	<0,001	0,0013
48452034	Fuhse	Peine	0,00098	0,0024
48492040	Fuhse	Wathlingen	0,00139	0,0027
59162040	Gartower See	Gartower See	0,00056	0,0015

Messstellen- Nummer	Gewässer	Messstelle	Mittel µg/l	Max. µg/l
49922053	Geeste	Bramel	0,00056	0,0015
59422206	Gerdau	Hansen	<0,0005	<0,0005
34372017	Große Aa	Beesten	0,00029	0,0004
47652038	Große Aue	Ströhen	<0,0005	0,0006
36592014	Große Hase	Werwe	0,00058	0,0012
47692123	GroßeAue	Steyerberg	<0,0005	0,0006
49222062	Hache	Steimke	<0,0005	<0,0005
36692203	Hahnenmoorkanal	Aselage	0,00096	0,0022
49482303	Hamme	Tietjens Hütte	0,00206	0,0075
93912880	Harle	Nenndorf	<0,0005	0,0007
36372018	Hase	Bersenbrück	0,00076	0,0014
36912024	Hase	Bokeloh	0,00053	0,001
36152044	Hase	Lüstringen	<0,0005	0,0006
36332013	Hase	Verteiler-Bauwerk RHB	0,00109	0,0021
45362053	Hasselbach	Holzminden	< 0,001	< 0,001
94122175	Hohens Tief	Schöpfwerk Wangerland	<0,0005	0,0005
49612127	Hunte	Bohmte	0,00091	0,0014
49652163	Hunte	Colnrade	<0,0005	0,0005
49632010	Hunte	Hoopen	0,00201	0,0061
49692157	Hunte	Reithörne	0,00134	0,0035
49652470	Hunte	Tungeln	<0,0005	<0,0005
48842265	Ilme	Einbeck	< 0,001	0,0014
59452251	Ilmenau	Bienenbüttel	0,00061	0,0017
59472190	Ilmenau	Schleuse Fahrenholz	<0,0005	0,0007
48862105	Innerste	Langelsheim	< 0,001	< 0,001
48862863	Innerste	Sarstedt	< 0,001	0,0016
48162282	Ise	Gifhorn	<0,001	<0,001
94242144	Jade	Hohenberge	0,00081	0,0025
94292950	Jadebusen	Arngast	<0,0005	0,0009
59292010	Jeetzel	Seerau	<0,0005	<0,0005
59252060	Jeetzel	Teplingen	<0,0005	<0,0005
38892021	Juemme	Nortmoor	<0,0005	0,0007
49262089	Klosterbach	Groß Mackenstedt	<0,0005	<0,0005
39892014	Knockster Tief	Buntelsweg	0,00164	0,0035
48872900	Koldinger Kiessee	Koldinger Kiessee	< 0,001	< 0,001
59362988	Krainke	Besitz	<0,0005	<0,0005
48362328	Lachte	Lachtehausen	<0,0005	<0,0005
36472012	Lager Hase	Uptloh	0,00068	0,0014
38592181	Leda	Amdorf	0,00103	0,0029
38952019	Leda	Leer	0,00151	0,0033
92862410	Lee	Scheerhorn	<0,0005	<0,0005
48892026	Leine	Neustadt	< 0,001	0,0015
48852542	Leine	Poppenburg	< 0,001	< 0,001

Messstellen- Nummer	Gewässer	Messstelle	Mittel µg/l	Max. µg/l
48812210	Leine	Reckershausen	<0,001	0,0017
48812661	Leine	Leineturm	< 0,001	< 0,001
49662123	Lethe	Oberlethe	<0,0005	<0,0005
59482310	Luhe	Roydorf	0,00055	0,0009
59692010	Lühe	Mittelnkirchen	0,00061	0,0017
59652013	Lühe-Aue	Daudiek	<0,0005	0,0006
49872057	Lune	Stotel	<0,0005	<0,0005
48872901	Maschsee	Maschsee	< 0,001	< 0,001
59942126	Medem	Otterndorf	<0,0005	0,0005
48922950	Meiße	Hodenhagen	<0,0005	<0,0005
48862557	Nette	Derneburg	< 0,001	< 0,001
48542230	Neue Aue	Ehlershausen	<0,001	0,0011
93632950	Nieders. Küste	Norderney	0,00050	0,001
93852950	Nieders. Küste	Otzumer Balje	<0,0005	0,0006
37232105	Nordradde	Pegel Apeldorn	0,00118	0,003
49232011	Ochtum	Dreye	<0,0005	0,0005
48822552	Oder	Auekrug	< 0,001	< 0,001
48292018	Oker	Groß Schwülper	< 0,001	0,0011
48252090	Oker	Ohrum	<0,001	<0,001
48212100	Oker	Probsteiburg	<0,001	<0,001
48692093	Örtze	Stedden	<0,0005	<0,0005
59832208	Oste	Bremervörde	<0,0005	<0,0005
59872220	Oste	Oberndorf	<0,0005	0,0007
59812200	Oste	Weertzen	<0,0005	0,0006
48822315	Rhume	Lindau I	< 0,001	0,0012
48822869	Rhume	Northeim	< 0,001	< 0,001
48282207	Schunter	Glentorf	< 0,001	0,0011
48282500	Schunter	Harxbüttel	< 0,001	< 0,001
59722130	Schwinge	Symphonie	0,00184	0,0042
43692019	Schwülme	Vernawahlshausen	<0,001	<0,001
48822555	Seeburger See	Seeburger See	< 0,001	< 0,001
59162080	Seege	Meetschow	<0,0005	<0,0005
59522280	Seeve	Hörsten	<0,0005	<0,0005
47682141	Siede	Voigtei	0,00061	0,0017
38812133	Soeste	Schwaneburg	0,00101	0,0017
48822858	Söse	Berka	< 0,001	0,0017
34492030	Speller Aa	Hesselte	0,00079	0,0011
47812999	Steinhuder Meer	Seemitte	0,00105	0,0021
47812098	Steinhuder Meerbach	Hütten	<0,0005	0,0009
47672046	Sule	Barenburg II	0,00059	0,0016
92862534	Vechte	Laar	<0,0005	0,0007
92862013	Vechte	Samern	<0,0005	0,0008
45312020	Weser	Boffzen	< 0,001	< 0,001

Messstellen- Nummer	Gewässer	Messstelle	Mittel µg/l	Max. µg/l
49752022	Weser	Brake	0,00136	0,0026
47912026	Weser	Drakenburg	<0,0005	0,0011
49572011	Weser	Farge	0,01188	0,043
45512030	Weser	Hajen	< 0,001	0,0005
43352010	Weser	Hemeln	<0,001	0,0012
45752064	Weser	Hessisch Oldendorf	<0,001	0,0012
49152502	Weser	Uesen	0,00060	0,0010
94502099	Weser-Ästuar	Alte Weser	<0,0005	0,0007
48882397	Westaue	Liethe	0,00108	0,0028
49442750	Wiedau	Rotenburg	<0,0005	0,0005
48722285	Wietze	Wieckenberg	0,00179	0,0030
48962980	Wölpe	Rethem	<0,0005	<0,0005
49462102	Wörpe	Mündung Wörpe	<0,0005	0,0005
49412192	Wümme	Scheeßel	<0,0005	<0,0005
49472037	Wümme	Truperdeich	<0,0005	<0,0005
49452244	Wümme-Nordarm	Ottersberg	<0,0005	<0,0005
38822045	Zwischenahner Meer	Süd (vor Ablauf Aue)	0,00068	0,0015

*) neue Bezeichnung: Westerems, Emshörn Rinne

Aus Tab. 1 geht hervor, dass hinsichtlich der Mittelwerte an 54 (entsprechend 39 %) der 140 betrachteten Messstellen die Bestimmungsgrenze überschritten wurde, bei den maximalen Gehalten waren es 96 (69 %). Die einzigen UQN-Überschreitungen konnte an der Weser-Messstelle Farge festgestellt werden, mit einem Gehalt von im Mittel 0,012 µg/l (JD-UQN: 0,0025 µg/l) und maximalem Wert von 0,043 µg/l . ZHK-UQN: 0,016 µg/l). An den übrigen 139 betrachteten Messstellen wurden die UQN ausnahmslos eingehalten. Bemerkenswert sind jedoch 13 Messstellen, an denen die halbe JD-UQN überschritten wurde (Tab. 2, gelb hinterlegt). So konnte bei der Else/Bruchmühlen die JD-UQN mit einem Mittelwert von 0,00249 µg/l nur äußerst knapp eingehalten werden, gefolgt von dem Fehntjer Tief/Oldersum, der Hamme/Tietjens Hütte und, schon wesentlich entspannter, der Hunte/Hoopen. Die halb UQN ist deshalb von Bedeutung, weil eine Konvention der LAWA besagt, dass bei Gewässer/Messstellen, bei denen bereits die halbe UQN überschritten wurde, ein weiterhin bevorzugter Untersuchungsbedarf besteht. Anders herum betrachtet ist festzuhalten, dass bei 126 (entsprechend 90 %) der insgesamt 140 untersuchten Messstellen keine besonderen Auffälligkeiten festzustellen waren.

Rang	Gewässer	Messstelle	Mittel µg/l	Max. µg/l
1	Weser	Farge	0,01188	0,043
2	Else	Bruchmühlen	0,00249	0,0073
3	Fehntjer Tief	Oldersum	0,00225	0,0046
4	Hamme	Tietjens Hütte	0,00206	0,0075

Rang	Gewässer	Messstelle	Mittel µg/l	Max. µg/l
5	Hunte	Hoopen	0,00201	0,0061
6	Elbe	Grauerort	0,00191	0,0036
7	Ems	Gandersum	0,00189	0,0038
8	Schwinge	Symphonie	0,00184	0,0042
9	Wietze	Wieckenberg	0,00179	0,0030
10	Knockster Tief	Buntelsweg	0,00164	0,0035
11	Leda	Leer	0,00151	0,0033
12	Fuhse	Wathlingen	0,00139	0,0027
13	Weser	Brake	0,00136	0,0026
14	Hunte	Reithörne	0,00134	0,0035

Tab. 2: Rankingliste der Messstellen mit auffälligen Cybutryn-Ergebnissen

4. Zusammenfassung der Bewertungsergebnisse

Vom NLWKN wurde im Rahmen der niedersachsenweiten Bestandsaufnahme zur EG-WRRL in den Jahren 2010 und 2011 an insgesamt 140 Messstellen quartalsweise Cybutryn mit gemessen und bereits nach den UQN der RL 2013/39/EU (Jahres-Mittelwerte und maximale Konzentrationen) bewertet.

Dabei zeigte sich, dass an lediglich einer Messstelle, nämlich der Weser bei Farge, die UQN nicht einhalten konnten: mit einem Gehalt von im Mittel 0,012 µg/l (JD-UQN: 0,0025 µg/l) und maximalem Wert von 0,043 µg/l (ZHK-UQN: 0,016 µg/l). An den übrigen 139 betrachteten Messstellen wurden die UQN ausnahmslos eingehalten.

Als beachtenswert haben sich jedoch 13 weitere Messstellen herauskristallisiert, bei denen die halbe JD-UQN überschritten wurde. An 126 (entsprechend 90 %) der insgesamt betrachteten 140 Messstellen konnten keine Auffälligkeiten festgestellt werden.

Bei den vorliegenden Ergebnissen ist jedoch zu beachten, dass quartalsweise Untersuchungen (4 mal pro Jahr) durchgeführt wurden. Bei Cybutryn, als einem künftigen Vertreter der prioritären Stoffe, sind jedoch monatliche Untersuchungen verpflichtend. Aufgrund einer dann wesentlich intensiveren Auflösung können die Ergebnisse somit durchaus von den vorliegenden abweichen. Dies werden die in Niedersachsen durchzuführenden Bestandsaufnahmen, die in den Jahren 2016 bis 2018 vorgesehen sind, zeigen. Es kann somit also bezüglich des Cybutryns keineswegs eine pauschale Entwarnung gegeben werden. Beachtenswert und in gewisser Weise beunruhigend sind die in den Nordsee-Küstengewässern und Stillgewässern ermittelten Gehalte: zwar wurden keine Überschreitungen der halben geschweige UQN festgestellt, Cybutryn konnte jedoch auch in diesen Gewässerregionen mit nicht wenigen Positivbefunden nachgewiesen werden. Cybutryn, als Antifoulingmittel in Schiffsanstrichen verwendet, scheint hier seine Spuren hinterlassen zu haben.

Danksagung

Den an diesen Untersuchungen (direkt oder indirekt) beteiligten Kolleginnen und Kollegen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Verfasser:

Dr. Dieter Steffen
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

Internet: www.nlwkn.niedersachsen.de

Fotos: D. Steffen