

Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie

**Hessisches Programm nach § 3 der Qualitätszielverordnung
und Artikel 7 der
Richtlinie 76/464/EWG**

zur Verringerung der Gewässerbelastung durch gefährliche
Stoffe und Gruppen von Stoffen nach Liste II der Richtlinie

(Richtlinie des Rates vom 4. Mai 1976 betreffend die
Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher
Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft)

Jahresbericht 2003

**Hessisches Gewässerschutzprogramm gefährlicher Stoffe
HGSPGS**

Inhalt

<u>1. Messprogramm und Untersuchungen</u>	1
<u>1.1 Parameter</u>	1
<u>1.2 Messprogramm</u>	2
<u>2. Bewertung der Überwachungsergebnisse</u>	3
<u>2.1 Vorgaben</u>	3
<u>2.2 Auswertung</u>	4
<u>2.2.1 Fall e: $MW \geq QN$</u>	4
<u>2.2.2 Fall d: $MW > 0,5 QN$ und $MW < QN$</u>	5
<u>2.2.3 Fall a und b: $MW < 0,5 QN$; $MW < BG$ und $BG < 0,5 QN$</u>	8
<u>2.2.4 Erläuterungen zu den einzelnen Gewässern</u>	8
<u>3. Ursachen der Qualitätszielüberschreitungen</u>	9
<u>3.1 Schwermetalle</u>	9
<u>3.2 PAK</u>	10
<u>3.3 PCB</u>	10
<u>3.4 Zinnorganische Verbindungen</u>	10
<u>3.5 Nährstoffe</u>	11
<u>3.6 Pflanzenschutzmittel</u>	11
<u>4. Maßnahmen zur Verminderung/Vermeidung der Belastungen</u>	11
<u>5. Planungen für 2004</u>	12

Verzeichnis der Anlagen

Anlage 1: Auswertung 2003: Jahresmittelwerte

Anlage 2: Messprogramm 2004

1. Messprogramm und Untersuchungen

1.1 Parameter

Im Jahr 2003 wurden im Rahmen der Umsetzung des hessischen Programms nach § 3 der Qualitätszielverordnung und Artikel 7 der Richtlinie 76/464/EWG zur Verringerung der Gewässerbelastung durch gefährliche Stoffe und Gruppen von Stoffen nach Liste II der Richtlinie durch das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) an den Bezugspunkten, die im Jahre 2002 Qualitätsziel- bzw. Qualitätskriterienüberschreitungen anzeigten, Untersuchungen durchgeführt.

Untersucht wurden in 2003 u. a. alle Stoffe, für die in 2002 Werte oberhalb des halben Qualitätsziels bzw. Qualitätskriteriums gemessen worden waren.¹

Folgende (Halb-) Metalle aus der Qualitätszielverordnung (QZV), der Liste II der 76/464/EWG Richtlinie und aus der Liste der prioritären Stoffe (PS) wurden berücksichtigt; darunter insbesondere die Metalle, bei denen in 2002 Qualitätsziel- bzw. Qualitätskriterienüberschreitungen aufgetreten waren:

- **ARSEN**
- Schwermetalle der Liste II der Richtlinie 76/464/EWG: *Blei*, *Nickel*, Zink, Kupfer, Chrom, Selen, Antimon, Molybdän, Titan, Zinn, Barium, Beryllium, Vanadium, Kobalt, Silber, Tellur
- Anmerkung: 2003 wurden Uran (QK=3µg/l), *Cadmium* (QN=1µg/l) und *Quecksilber* (QN=1µg/l) im Rahmen des Hessischen Gütemessprogramms (HGM) im Schwebstoff und im Wasser gemessen.

In das Messprogramm 2003 wurden folgende Pflanzenschutzmittel (PSM) aus der QZV einbezogen, darunter insbesondere die PSM, die in 2002 Qualitätsziel- bzw. Qualitätskriterienüberschreitungen anzeigten:

2,4-D, DICHLORPROP, MCPA, MECOPROP, 2,4,5-T, BENTAZON

Darüber hinaus wurden folgende PSM aus der Liste der Richtlinie 76/464/EWG und aus der Liste der PS berücksichtigt; darunter insbesondere die PSM, die in 2002 Qualitätsziel- bzw. Qualitätskriterienüberschreitungen anzeigten:

- *Isoproturon*, *Diuron*, *Simazin*, *Atrazin*, *Chlorpyrifos*, *Chlorfenvinphos*, *Trifluralin*, *Alachlor*, Chlortoluron, Terbutylazin, Propazin, Metolachlor, Metazachlor, Bromacil
- Anmerkung: **DIMETHOAT**, **MONOLINURON**, **LINURON** (Bestimmungsgrenze=BG=0,05 µg/l), sowie Hexazinon, Azinphos-ethyl, Ametryn, Parathion-ethyl, Prometryn (BG=0,05µg/l) und **CHLORIDAZON** bzw. **N-CHLORIDAZON** (BG=0,12µg/l), konnten aufgrund der zu hohen BG nicht ausreichend beurteilt werden. Alle diese Stoffe waren, mit Ausnahme von **LINURON** (Einzelwert im Main von 0,05µg/l), jedoch im Jahre 2003 bei den o.g. BG nicht nachweisbar.

¹ Im Folgenden sind die Stoffe aus der Qualitätszielverordnung (QZV) mit rechtlich verbindlichen Qualitätszielen (QZ), wie z.B. **ARSEN**, und die Stoffe aus der Liste der prioritären Stoffe (PS) wie z.B. *Cadmium* hervorgehoben; die restlichen Stoffe aus der 76/464/EWG Richtlinie sind der Textschreibweise angepasst. Stoffe, die sowohl in der QZV und der Liste der prioritären Stoffe enthalten sind, sind wie z.B. *FLUORANTHEN* gekennzeichnet.

Die Daten zu den Nährstoffen (Phosphor, Ammonium- und Nitrit-Stickstoff) wurden i.d.R. aus Messungen des HGM als Jahresmittelwerte übernommen. An der Lahn in Heuchelheim wurden ausschließlich Untersuchungen im Rahmen der Umsetzung hessischen Programms zur Umsetzung der Richtlinie 76/464/EWG durchgeführt.

Bor wurde im Schwarzbach und im Main untersucht.

Die **POLYCYCLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFE (PAK)** wurden im Schwarzbach und in der Lahn/Limburg-Staffel untersucht. Zusätzlich wurden Untersuchungen in je einer Schwebstoff und Sedimentprobe aus der Jossa und eine Klärschlammprobe der Kläranlage Willofs aufgrund einer vermuteten Einleitung von PAK-haltigem Abwasser untersucht.

Die **POLYCHLORIERTEN BIPHENYLE (PCB)** wurden im Schwebstoff an den Messstellen Main/Bischofsheim, Fulda/Wahnhausen, Lahn/Limburg-Staffel, Schwarzbach/Trebur-Astheim, Nidda/Frankfurt-Nied, Weschnitz/Biblis-Wattenheim sowie Lahn/Heuchelheim untersucht.

Zinnorganische Verbindungen wurden aufgrund erhöhter Dibutylzinn-Werte im Schwarzbach und in der Weschnitz untersucht. Aufgrund erhöhter Werte für Tributylzinn wurden darüber hinaus vier Schwebstoffproben aus dem Edersee untersucht.

Zusätzlich zu den vorgenannten Messungen wurden in 2003 die prioritären Stoffe des Anhangs X der WRRL in jeweils mindestens 2 Proben (Schwebstoff und Wasser) in Main, Fulda/Wahnhausen, Lahn/Limburg/Staffel, Nidda und Rodau sowie in den Klärschlämmen und den Schwebstoffen der Ausläufe von 9 kommunalen Kläranlagen sowie von 6 industriellen Direkteinleitern analysiert. Diese Ergebnisse werden in einem gesonderten Bericht Mitte des Jahres bewertet, die Analysenergebnisse finden sich bereits auf der beiliegenden CD-ROM.

1.2 Messprogramm

In der Regel wurden pro Probenahmestelle 4 äquidistante Messungen durchgeführt.

Bei den Parametern, für die Ergebnisse aus den Untersuchungen des HGM übernommen wurden, liegen je nach Messstelle 13 bis 26 Einzelwerte vor. In diesem Bericht sowie in den zugehörigen Anlagen sind i.d.R. die Jahresmittelwerte aufgeführt.

An allen Messstellen für die Schwermetallbestimmung im Schwebstoff wurden mindestens 4 äquidistante Messungen durchgeführt. An 3 Messstellen (Main, Schwarzbach und Fulda/Wahnhausen) wurden im Rahmen des Hessischen Gütemessprogramms mehrere Untersuchungen (12-13 Messungen pro Jahr) im Schwebstoff durchgeführt.

Nur an den Messstellen Schwarzbach, Fulda/Rotenburg und Schwalm wurden für die PSM-Bestimmung 4 äquidistante Messungen durchgeführt.

Die restlichen Messstellen wurden nicht beprobt, da 2002 keine Qualitätsziel- bzw. Qualitätskriterienüberschreitungen mit PSM nachgewiesen werden konnten.

An der Messstelle Bischofsheim/Main werden im Rahmen des PSM-Untersuchungsprogramms der HLUg das ganze Jahr 2-Wochenmischproben bzw. in der Hauptanwendungszeit Wochenmischproben (insgesamt 35 Messungen) auf PSM untersucht.

An der Messstelle Ffm-Nied/Nidda werden im Rahmen des PSM-Untersuchungsprogramms der HLUg in der Hauptanwendungszeit (Ende März bis Ende Juli) Wochenmischproben (insgesamt 17 Messungen) auf PSM untersucht. Um die äquidistanten Messungen für die Nidda einzuhalten wurden Anfang März, im Herbst und im Winter noch zusätzlich Stichproben gezogen und in die Berechnung des Mittelwertes einbezogen (insgesamt 20 Messungen).

2. Bewertung der Überwachungsergebnisse

2.1 Vorgaben

Die Ergebnisse werden anhand der Qualitätsnormen (QN) der VO-WRRL beurteilt. Die prioritären Stoffe der WRRL werden anhand von Qualitätsnormvorschlägen (QNV) des EAF vom Oktober 2003 beurteilt, soweit keine anderen verbindlichen Beurteilungskriterien vorhanden sind. Stoffe (z.B. Silber, Molybdän, ges. Phosphor), die in diesen Listen nicht enthalten sind, werden weiterhin anhand der vorhandenen Qualitätsziel bzw. Qualitätskriterien beurteilt.

Bei der Bewertung der Überwachungsergebnisse sind folgende Fallgruppen zu unterscheiden:

- a) Jahresmittelwert kleiner als die Hälfte der Qualitätsnorm ($MW < 0,5 QN$)
- b) Jahresmittelwert kleiner Bestimmungsgrenze und die Bestimmungsgrenze kleiner als die Hälfte der Qualitätsnorm ($MW < BG$ und $BG < 0,5 QN$);
- c) Jahresmittelwert kleiner Bestimmungsgrenze und Bestimmungsgrenze größer als die Qualitätsnorm ($MW < BG$ und $BG > QN$);
- d) Jahresmittelwert größer als die Hälfte der Qualitätsnorm und kleiner Qualitätsnorm ($MW > 0,5 QN$ und $MW < QN$);
- e) Jahresmittelwert gleich oder größer Qualitätsnorm ($MW \geq QN$).

Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze (<BG) werden bei der Berechnung des Mittelwertes mit der halben Bestimmungsgrenze berücksichtigt, sind Parameter nicht nachweisbar (n.n.) oder nicht analysierbar (n.a.), gehen sie in die Berechnungen mit 0 ein.

Die Einzelwerte aus den Messungen nach dem hessischen Programm nach § 3 der QZV und Artikel 7 der Richtlinie 76/464/EWG sind vollständig auf der beiliegenden CD-ROM (Gesamtergebnisse 2003.xls) aufgeführt. Die Datei enthält darüber hinaus sämtliche Ergebnisse aus den Messungen gefährlicher Stoffe in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen des Jahres 2003. In der Bewertung werden diese nicht berücksichtigt, da keine verbindlichen Bewertungskriterien vorliegen.

Erläuterungen zur CD-ROM

In der Excel-Tabelle ist (mit Ausnahme der Daten für die Nährstoffe, vgl. 1.1) ein Messwert in jeweils einer Zeile dargestellt. Dieser Datensatz beinhaltet jeweils Angaben zu:

- Probenahmestelle
- Ortstyp(Gewässer, kommunale oder industrielle Kläranlage)
- Matrix (Wasser/Schwebstoff/Klärschlamm)

- Probenahmedatum
- Stoffgruppe
- Parameter
- Bestimmungsgrenze
- Qualitätsziel/Qualitätsnorm
- Dimension
- Spalte für Messwerte < BG
- Messwert
- Bemerkungen

Durch Markieren der ersten Zeile (Überschriften) können die Datensätze über das Menü **Daten** ⇒ **Filter** ⇒ **AutoFilter** nach beliebigen Kriterien selektiert werden. Bei Einstellung des Autofilters erscheint jeweils rechts in der Zelle mit den Spaltenüberschriften ein ▼. Beim Anklicken werden alle möglichen Filterkriterien für die jeweilige Spalte angezeigt. Eine Kombination mehrerer Filter in verschiedenen Spalten ist ebenfalls möglich. Wenn in einer Spalte ein Filter aktiv ist, färbt sich der Pfeil ▼ blau.

Diese Art der Darstellung ermöglicht es dem jeweiligen Nutzer, die Daten je nach Bedarf zusammenzustellen, z.B. eine Darstellung sämtlicher Messwerte an der Messstelle Fulda/Wahnhausen für PCB 28.

2.2 Auswertung

2.2.1 Fall e: $MW \geq QN$

Zu Überschreitungen der Qualitätsnorm bzw. Qualitätsnormvorschlages kam es bei Schwermetallen, Pflanzenschutzmitteln, PCBs sowie Gesamt-Phosphor und an der Messstelle Werra auch Nitrit-Stickstoff. Bei den PAKs wurden im Schwebstoff teilweise stark erhöhte Werte gemessen.

Im Folgenden werden zunächst die Qualitätsnorm- (QN) bzw. Qualitätsnormvorschlages- (QNV) Überschreitungen auf die einzelnen Stoffe bezogen dargestellt. Anschließend erfolgt eine gewässerspezifische Betrachtung.

Schwermetalle

Für **Blei** wurde, wie auch 2001 (152 mg/kg) und 2002 (170 mg/kg), mit 175 mg/kg TS im Schwarzbach eine deutliche Überschreitung der Qualitätsnorm bzw. des Qualitätsnormvorschlages von 100 mg/kg TS festgestellt. Eine leichte Überschreitung wurde in der Nidda (104 mg/kg TS **Blei**) gemessen.

Hohe Werte für Kupfer (QN=160 mg/kg TS) wurden mit 187 mg/kg im Schwarzbach gemessen. Weitere Überschreitungen wie im Jahre 2001 und 2002 konnten nicht mehr festgestellt werden, da das QK von 80 mg/kg auf die QN von 160 mg/kg angehoben wurde.

Das Qualitätskriterium (QK) für Silber von 2 mg/kg TS wurde im Schwarzbach (8 mg/kg TS) überschritten.

Für Zink wurde ebenfalls das QK von 400 mg/kg auf die QN von 800 mg/kg angehoben. Es wurde somit nur noch im Schwarzbach eine Überschreitung festgestellt (1.265 mg/kg).

Molybdän wurde 2003, wie auch 2002 im Schwarzbach (5,4 mg/kg TS) über dem Qualitätskriterium von 5mg/kg gemessen.

Pflanzenschutzmittel

Die Nidda bei Ffm-Nied, bei der in der Pflanzenschutzmittelhauptanwendungszeit 18 Proben (Wochenmischproben) und im Herbst und im Winter noch eine Stichprobe genommen wurde, war das einzige Gewässer, bei dem Qualitätsnormüberschreitungen für PSM festgestellt wurden.

MCPA (MW=0,12µg/l) und **DICHLORPROP** (MW=0,10µg/l) sowie **Isoproturon** (MW=0,13 µg/l) waren die einzigen PSM bei denen in der Nidda Qualitätsnormüberschreitungen (QN=0,1µg/l festgestellt wurden. Für **Isoproturon** existiert zurzeit ein Qualitätsnormvorschlag von 0,1 µg/l.

POLYCHLORIERTE BIPHENYLE

Die Qualitätsziele für **PCB 101, 138, 153 und 180** von jeweils 20 µg/kg TS wurden im Schwarzbach teilweise deutlich überschritten. Der im Mittel höchste Wert wurde für PCB 153 mit 59,4 µg/kg TS gemessen, der höchste Einzelwert für dieses Kongener lag bei 60,9 µg/kg TS.

Nährstoffe

In 7 von 12 untersuchten Gewässern wurde das Qualitätsziel für Gesamt-Phosphor von 0,15 mg/l überschritten. Der Mittelwert im Schwarzbach liegt bei 0,34 mg/l. An der Diemel,, Fulda/Wahnhausen, Kinzig, Main und Werra wurden keine Qualitätszielüberschreitung festgestellt.

Eine Überschreitung des QZ für Nitrit-Stickstoff (0,1 mg/l) wurde in der Werra mit 0,17 mg/l gemessen.

2.2.2 Fall d: $MW > 0,5 QN$ und $MW < QN$

Die folgenden Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf Messwerte, die zwischen dem halben und der ganzen Qualitätsnorm (QN) bzw. dem Qualitätsnormvorschlag (QNV) liegen. Die entsprechenden Auswertungen zu Ergebnissen im Bereich der Qualitätsnorm und zu Überschreitungen enthält Kapitel 2.2.4.

Schwermetalle und ARSEN

Die Schwermetalle sind die Stoffe, die bei den Messungen am häufigsten in Konzentrationen über der halben QN im Schwebstoff gemessen wurden. Für **Cadmium** (QN=1µg/l), **Quecksilber** (QN=1 µg/l) und Uran (QK=3µg/l) liegen nur für die Wasserphase Qualitätsnormen bzw. Qualitätskriterien vor. An 3 Messstellen wurden im Rahmen des Hessischen Gütemessprogramms mehrere Schwermetalluntersuchungen (12-13 Messungen pro Jahr) im Schwebstoff durchgeführt. Zur Bewertung wurden die Mittelwerte herangezogen.

Für **ARSEN** (QN= 40 mg/kg TS) wurden an der Weschnitz (26 mg/kg) und an der Kinzig (23 mg/kg) Werte oberhalb der halben Qualitätsnorm gemessen.

Barium (QK= 1000 mg/kg) wurde in Konzentrationen oberhalb des halben Qualitätskriteriums im Schwarzbach, in der Fulda/Rotenburg, sowie am Edersee gefunden. Die Werte lagen zwischen 764 mg/kg TS im Schwarzbach, 510 mg/kg TS in der Fulda und 539 mg/kg TS im Edersee.

Blei (QNV= 100 mg/kg TS) wurde nahezu an allen untersuchten Gewässern in Konzentrationen oberhalb

des halben Qualitätsnormvorschlages gemessen. Ausnahmen sind die Schwalm, der Edersee und die Werra. Die ermittelten Werte (betrachtet werden nur die Werte zwischen 0,5 QNV und QNV) lagen zwischen 51 mg/kg TS an der Fulda/Rotenburg und 82 mg/kg TS an der Lahn/Limburg.

Für Kupfer liegt nur noch an der Messstelle Fulda/Wahnhausen der Wert (115 mg/kg) über der halben Qualitätsnorm von 160 mg/kg.

Für Zink liegt nur noch an den Messstellen Nidda (670 mg/kg), Weschnitz (473 mg/kg), Fulda/Wahnhausen (444 mg/kg) und Lahn/Limburg der Messwert über der halben Qualitätsnorm von 800 mg/kg.

Die *Nickel*konzentration lag im Schwarzbach (61 mg/kg), der Nidda (63 mg/kg) und in der Lahn/Limburg oberhalb des halben QNV von 120 mg/kg TS.

Erhöhte Selenkonzentrationen (QK= 4 mg/kg) wurden im Schwarzbach (3,4 mg/kg), in der Diemel (2,3 mg/kg) und in der Kinzig (2,1 mg/kg) gemessen.

Silber (QK= 2 mg/kg) wurde im Main (1,4 mg/kg TS), in der Lahn/Limburg (1,3 mg/kg TS), in der Weschnitz (1,15 mg/kg), sowie in der Nidda (1,1 mg/kg TS) in Konzentrationen oberhalb des halben Qualitätskriteriums gemessen.

Chrom (QN=640 mg/kg) konnte an keiner Messstelle über der halben QN nachgewiesen werden.

POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAK)

Bei den Messungen im Schwebstoff wurden für *BENZO-A-PYREN* sehr hohe Konzentrationen (>1000 µg/kg TS) in einer Einzelprobe in der Lahn/Limburg-Staffel (1190 µg/kg TS) gemessen. Diese Einzelprobe zeigte ebenfalls stark erhöhte Konzentrationen für *BENZO B/J-FLUORANTHEN* (1380 µg/kg TS) und für *FLUORANTHEN* (1430 µg/kg TS). In den Wasserproben aus der Lahn zeigten sich demgegenüber keine erhöhten PAK-Werte.

POLYCHLORIERTER BIPHENYLE (PCBS)

PCB wurden im Mittel in Konzentrationen oberhalb des halben Qualitätszieles an den Messstellen Main/Bischofsheim (**PCB 153**=10,7 µg/kg TS), Lahn/Limburg-Staffel (**PCB138**= 12,5 µg/kg TS, **PCB 153**= 13,6 µg/kg TS) Nidda (**PCB 138**=14,1 µg/kg TS, **PCB 153**=16,1 µg/kg TS, **PCB 180**= 12,3 µg/kg TS), Weschnitz (**PCB 138**=15,9 µg/kg TS, **PCB 153**=18,5 µg/kg TS, **PCB 180**= 12,9 µg/kg TS) sowie der Lahn/Heuchelheim (**PCB 138**=18,3 µg/kg TS, **PCB 153**=19,8 µg/kg TS, **PCB 180**= 14,9 µg/kg TS) gemessen. Am Schwarzbach lagen alle PCB 28 und PCB 52 oberhalb des halben Qualitätszieles, die übrigen Kongenere lagen oberhalb des Qualitätszieles (vgl. 2.2.4). Einzelwerte an der Lahn/Heuchelheim zeigten jedoch bei der Messung in der Niedrigwasserperiode im September teilweise deutliche QZ-Überschreitungen von bis zu 27 µg/kg TS für **PCB 153**.

ZINNORGANISCHE VERBINDUNGEN

Mittelwerte oberhalb des halben Qualitätsziel wurden bei Dibutyl- und Tributylzinn mit 57,8 bzw. 16,1 µg/kg TS im Schwarzbach gemessen. Im Edersee wurde für Tributylzinn im September ein Einzelwert von 21,4 µg/kg TS gemessen, im Dezember lag der Werte bei 18,2 µg/kg TS. Im Mittel wies der Edersee mit 11,9 µg/kg TS eine TBT-Konzentration unterhalb des halben QZ auf.

Nährstoffe

Die Ergebnisse für die Nährstoffe wurden im Wesentlichen im Rahmen des Hessischen Gütemessprogramms ermittelt.

Konzentrationen an Nitrit-Stickstoff (QK=0,1 mg/l) oberhalb des halben Qualitätszieles wurden im Jahresmittel, mit Ausnahme der Messstelle Lahn/Heuchelheim (3 Messwerte) und Lahn/Limburg, an allen Messstellen des Untersuchungsprogramms ermittelt. Am Schwarzbach wurde das Qualitätsziel überschritten (vgl. 2.2.4).

Die Gesamt-Phosphor-Konzentration (QK=0,15 mg/l) in der Diemel, Fulda/Wahnhausen, Kinzig, Main und der Werra lag zwischen 0,11 und 0,14 mg/l. An allen anderen Messstellen wurde das Qualitätsziel überschritten (vgl. 2.2.4).

Die Konzentration von Ammonium-Stickstoff (QZ= 0,3 mg/l) lag in der Fulda/Wahnhausen, in der Werra und im Schwarzbach mit 0,24 mg/l, 0,21 mg/l bzw. 0,17 mg/l oberhalb des halben Qualitätsziels.

Bor

Eine erhöhte Borkonzentration (QK=0,5 mg/l) wurde am Schwarzbach mit 0,31 mg/l festgestellt.

Pflanzenschutzmittel

Für folgende Pflanzenschutzmittel wurden Werte ermittelt, die zwischen der Hälfte der Qualitätsnorm bzw. Qualitätsnormvorschlages und der Qualitätsnorm bzw. Qualitätsnormvorschlages lagen:

Das Herbizid **MECOPROP** (QN=0,1µg/l) wird - auch in Kombination mit anderen Herbiziden - vor allem im Getreideanbau und in der Grünlandbewirtschaftung gegen zweikeimblättrige Unkräuter eingesetzt. Werte oberhalb der halben Qualitätsnorm wurden im Schwarzbach (MW=0,053µg/l), sowie in der Nidda (MW=0,057µg/l) gemessen.

Das Kontaktherbizid **BENTAZON** (QN=0,1 µg/l) wird bevorzugt im Nachauflauf gegen zweikeimblättrige Unkräuter eingesetzt. An der Nidda lag der Mittelwert aus 20 Messungen, die im Rahmen des PSM-Untersuchungsprogramms der HLUg durchgeführt wurden, bei 0,077µg/l.

Im Main wurde eine Konzentration von **2,4-D** (QN=0,1µg/l) von 0,052µg/l gemessen. Der Wirkstoff wird häufig in Kombination mit anderen Herbiziden zur Bekämpfung von zweikeimblättrigen Unkrautarten im Getreide und auf Rasenflächen verwendet.

Für **Isoproturon** (QNV=0,1µg/l), gegen Ungräser und einjährige Unkräuter im Winter eingesetzt, wurden Überschreitungen des halben Qualitätsnormvorschlages im Main (MW=0,050µg/l aus 35 Messungen) gemessen.

Für **Diuron** (QNV=0,1µg/l), ein Wurzelherbizid, wurden 2003, wie auch 2002 und 2001, Überschreitungen des halben Qualitätsnormvorschlages nur in der Nidda (MW=0,077µg/l aus 20 Messungen) gemessen.

2.2.3 Fall a und b: MW < 0,5 QN; MW < BG und BG < 0,5 QN

Bei den meisten Pflanzenschutzmitteln lagen sämtliche Messwerte (Mittelwerte) unterhalb der Bestimmungsgrenze (<BG), oder waren nicht nachweisbar (n.n.), wie z.B. Chlortoluron, Terbutylazin Propazin, Metolachlor, Bromacil, **Chlorpyrifos**, **Chlorfenvinphos**, **Simazin**, **2,4,5-T** etc.

Das Halbmetall Tellur (QK=1 mg/kg) konnte nur im Schwarzbach nachgewiesen werden. Der Mittelwert von 0,43 mg/kg TS war jedoch, wie in 2002, ebenfalls kleiner als das halbe Qualitätskriterium.

Bei den **PAK** lagen die in den Gesamtwasserproben gemessenen Werte im Mittel unterhalb der Hälfte des Qualitätszieles.

Bei den **PCBs** wurden im Schwebstoff die sog. 6 DIN-Kongenerer sowie PCB 118 untersucht. Das Qualitätsziel lag für jedes einzelne Kongenerer bei jeweils 20 µg/kg TS.

Für die Kongenerer **PCB 28, 52, 101** und **118** wurden i.d.R. keine Werte oberhalb des halben Qualitätszieles ermittelt (Ausnahmen: Schwarzbach). Im Main lagen außerdem die Werte für PCB 28, 52, 101, 138 und 180 unterhalb des halben Qualitätszieles, in der Fulda lagen die Werte für sämtliche Kongenerer bei <10 mg/kg TS.

Außer am Schwarzbach wurden für sämtliche **zinnorganischen Verbindungen** Werte unterhalb des halben Qualitätszieles gemessen.

Die Jahresmittelwerte für **Ammonium-Stickstoff** lagen, außer an den Messstellen Fulda/Wahnhausen, Werra und Schwarzbach unterhalb der Hälfte des Qualitätszieles von 0,3 mg/l.

Die Jahresmittelwerte für **Nitrit-Stickstoff** lagen an der Messstelle Lahn-Heuchelheim (0,03 mg/l) und an der Messstelle Lahn/Limburg (0,04 mg/l) unterhalb der Hälfte des Qualitätszieles von 0,1 mg/l.

Der Mittelwert von **Bor** an der Messstelle Main lag mit 0,10 mg/l unterhalb der Hälfte des Qualitätszieles von 0,5 mg/l.

2.2.4 Erläuterungen zu den einzelnen Gewässern

Der Schwarzbach ist, wie auch 2002 und 2001, das eindeutig am stärksten belastete Gewässer mit Qualitätsnormüberschreitungen bei insgesamt 10 Stoffen. Hierbei handelt es sich zum einen um organische Spurenverunreinigungen durch **PCB**, zum anderen um Belastungen durch Schwermetalle (**Blei**, Kupfer, Molybdän, Silber und Zink). Pflanzenschutzmittel spielen eine untergeordnete Rolle. Auffällig ist auch der sehr hohe Wert für Gesamt-Phosphor von 0,34 µg/l.

Die Belastungen der Nidda resultieren im Wesentlichen aus den Pflanzenschutzmitteln **MECOPROP (MCP)**, **MCPA** und **DICHLORPROP (2,4-DP)**, **BENTAZON**, **Isoproturon** und **Diuron**. Bei den Schwermetallen gab es eine Qualitätsnormüberschreitung für **Blei**.

Hohe Belastungen der übrigen Flüsse kommen, außer wie o.g. durch recht hohe Phosphat-Konzentrationen, durch Schwermetalle, vor allem durch **Blei** zustande. Kupfer und Zink stellen aufgrund der Anhebung der Qualitätsnorm (Verdopplung) kein Problem mehr da.

Messstellen, an denen außer für Gesamt-Phosphor keine Qualitätszielüberschreitungen festgestellt wurden, sind die Lahn/Limburg und die Lahn/Heuchelheim.

Die aus der Jossa entnommene Sedimentprobe ist nicht durch PAK belastet. In der Schwebstoffprobe wurden demgegenüber teilweise sehr hohe Werte für einzelne PAK gemessen (Fluoranthen: 1360 µg/kg TS, Pyren 972 µg/kg TS sowie Phenanthren 608 µg/kg TS). Diese Schwebstoffbelastungen korrelieren gut mit der im Klärschlamm der Kläranlage Willofs gemessenen PAK-Muster: Auch hier sind PAK-Werte festgestellt worden, die i.d.R. mindestens doppelt so hoch sind wie der Mittelwert aus den übrigen untersuchten kommunalen Kläranlagen. Im Klärschlamm wurde, im Gegensatz zum Schwebstoff, ein sehr hoher Wert für Benzo(b/j)fluoranthen ermittelt.

3. Ursachen der Qualitätszielüberschreitungen

Die Belastung der einzelnen Gewässer zeigt durchgängig den direkten Zusammenhang zwischen einem z.T. extrem erhöhten Abwasseranteil (an der Schwarzbach-Mündung bei Niedrigwasser (MNQ) 100%, an der Nidda-Mündung 50% (MNQ)) und einem hohen Schadstoffgehalt.

Generell lassen sich die für die Qualitätsnormüberschreitungen maßgeblichen Abwassereinleitungen nicht näher oder nur mit erheblichem Aufwand eingrenzen, da sich die relevanten Stoffe in den Abläufen der meisten kommunalen Kläranlagen und in den Ableitungen von Mischwasserentlastungen finden.

3.1 *Schwermetalle*

Schwermetalle werden in vielfältiger Weise technisch genutzt und gelangen durch Produktionsabfälle, durch die Anwendung entsprechender Produkte und durch die Entsorgung dieser Produkte in die Umwelt. Die Qualitätsnormüberschreitungen sind auf diffuse Einträge, sowie auf Einträge aus Haushalts-, Gewerbe- und Industrieabwässern zurückzuführen. Ein wesentlicher Eintragspfad sind Regenüberläufe.

Zink wird in hohem Maße durch häusliches Abwasser bzw. kommunale Kläranlagen in die Gewässer eingetragen. Es kommt ubiquitär vor (u.a. in verzinkten Blechen, Trinkwasserrohren usw.), was sich in der Qualitätskriterienüberschreitung in mehreren Gewässern im Jahre 2002 und 2001 zeigt. 2003 wurde das Qualitätskriterium von 400 mg/kg auf die Qualitätsnorm von 800 mg/kg angehoben, was sich ebenfalls in der Auswertung für das Jahr 2003 widerspiegelt. Die Zink-Konzentration in einem Gewässer ist in erster Linie abhängig vom Abwasseranteil am Gesamtabfluss. Extrem hohe Werte treten deshalb nur noch in den dicht besiedelten Gebieten des hessischen Rieds (Schwarzbach) mit seinen wasserarmen Bächen bei gleichzeitig hoher Bevölkerungsdichte auf.

Hohe Werte mit Kupfer (QN=160 mg/kg, früher QK=80 mg/kg) liegen nur noch im Schwarzbach vor. Im Schwarzbach dürfte der Einfluss durch häusliches Abwasser größer sein, als durch gewerblich/industrielles Abwasser.

Bei **Blei** zeigen Nidda (Belastung über die Usa - Staatsbad Bad Nauheim) und Schwarzbach erhöhte

Werte. Insgesamt stellt **Blei** bei den untersuchten Gewässern heute kein großes Problem mehr dar. Die Belastung geht wohl auf Einträge aus Haushalt, Gewerbe und Industrie zurück und kann noch zusätzlich den schon o.g. allgemein schlechten Verdünnungsverhältnissen zugeschrieben werden.

Silber ist ein Edelmetall, das als industrieller Abfall weit verbreitet in die Umwelt gelangt. Fast alle Böden, Meerwasser und Süßwasser enthalten Silberspuren. Silber findet in fotografischem Material, elektrischen Reglern und Leitern, Münzen, Medaillen usw., Tafelsilber, Hartlegierungen, versilberte Gegenstände, Silberschmuck, Altbatterien, Spiegeln und chemischen Katalysatoren Anwendung. Die Belastung des Schwarzbachs resultiert vermutlich aus Einträgen aus Haushalt, Gewerbe und Industrie in Verbindung mit der geringen Verdünnung der gereinigten Abwässer.

Der erhöhte Molybdänwert im Schwarzbach resultiert vermutlich aus häuslichem Abwasser in Verbindung mit dem schlechten Verdünnungsverhältnis.

3.2 PAK

PAKs entstehen bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe in Heizungen, Kraftwerken und Kraftfahrzeugmotoren. In die Gewässer gelangen sie durch trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre, aber auch über das Abwasser, z.B. über den Straßenabfluss. Sie sind ubiquitär in Wasser, Boden und Luft verteilt.

Selbst die sehr differenzierten Untersuchungen im Rahmen des „Sondermessprogramms Schwarzbach“ deuten nur zum Teil auf Punktquellen hin. Es ist oft von alten Ablagerungen im Gewässerbett auszugehen, die je nach Abflusssituation die fließende Welle mehr oder weniger stark belasten.

Die PAK-Belastungen in der Jossa resultieren vermutlich aus der Einleitung der Kläranlage Willofs.

3.3 PCB

Der Eintrag von PCBs in Gewässer erfolgt hauptsächlich über Kläranlagenabläufe und Regenüberläufe. Außerdem sind diffuse Quellen und atmosphärische Deposition als mögliche Belastungspfade anzusehen. Die wesentlichen Ursachen für die Qualitätszielüberschreitungen im Schwarzbach sind wiederum im hohen Abwasseranteil bzw. der geringen Verdünnung zu sehen.

3.4 Zinnorganische Verbindungen

Dibutylzinnverbindungen werden als Thermo- und UV-Stabilisatoren in PVC sowie als Katalysatoren und Stabilisatoren bei der Herstellung von verschiedenen Polymeren verwendet. Sie finden sich auch in PVC-bedruckten Textilien sowie in kleineren Mengen in Farben und Lacken. Hauptanwendungsgebiet für TBT waren Antifouling-Farben zum Schiffsanstrich. In der EU sind zinnorganische Verbindungen in anwuchsverhindernden Anstrichen für Schiffe unter 25 m Länge bereits seit 1989 verboten. Dieses Verbot wurde mit der Richtlinie 2002/62/EG vom 9.7.2002 zugunsten eines vollständigen Verbots für das Inverkehrbringen und die Verwendung von zinnorganischen Verbindungen als Schiffsanstrich ab dem 1.1.2003 ersetzt.

Als Quelle für die erhöhten Werte von TBT und Dibutylzinn muss im Schwarzbach wiederum der hohe

Abwasseranteil angesehen werden. Im Edersee zeigt sich ein Zusammenhang zwischen dem Bootsbetrieb und den TBT-Konzentrationen in den Schwebstoffen.

3.5 Nährstoffe

Die Phosphatbelastung ist im Wesentlichen auf Einträge aus der Landwirtschaft, sowie auf Haushalts- und gewerbliche Abwässer zurückzuführen. Haupteinsatzgebiete von Phosphaten sind Düngemittel und Wasch- und Reinigungsmittel. Die Landwirtschaft kann neben den Einleitungen aus kommunalen Kläranlagen als Hauptverursacher angesehen werden, wobei es sowohl durch Direkteinträge als auch durch Abschwemmungen von den Feldern zu einem Phosphateintrag kommen kann.

Quellen für die erhöhte Belastung der Werra durch Nitrit-Stickstoff sind, wie auch beim Phosphat, die Landwirtschaft, Haushalte und Gewerbe.

3.6 Pflanzenschutzmittel

Die Überschreitungen der Qualitätsnorm bei den verschiedenen Pflanzenschutzmitteln sind zum großen Teil auf einen unsachgemäßen Umgang mit diesen Stoffe, sei es von Landwirten oder von Privatpersonen, zurückzuführen. In den Gebieten, wo viele landwirtschaftliche Betriebe an die kommunalen Abwasseranlagen angeschlossen sind, werden die PSM insbesondere bei der Gerätereinigung auf den Höfen in die Kanalisation und von dort in die Kläranlagen geleitet. Außerdem führt die Behandlung befestigter Flächen z.B. mit dem Totalherbizid *Diuron* bei Abspülung durch Regen zu Einträgen in die Kläranlagen, wo die meisten PSM nicht hinreichend eliminiert werden.

4. Maßnahmen zur Verminderung/Vermeidung der Belastungen

Generell gilt, dass ein besserer Rückhalt von feststoffgebundenen Schadstoffen wie Schwermetallen, PAKs, PCBs und Phosphaten in Kläranlagen und Regenentlastungen zu einer deutlichen Verminderung der Gewässerbelastung führen. Eine Verringerung des Phosphateintrags ist darüber hinaus durch die Reduzierung des Einsatzes phosphathaltiger Wasch- und Reinigungsmittel sowie, in Bezug auf die Landwirtschaft, durch bepflanzte Schutzstreifen am Gewässer, die die Abschwemmungsgefahr verringern, zu erreichen. Darüber hinaus sollte die Phosphateliminierung auch in kleinen Kläranlagen weiter ausgebaut und in größeren Kläranlagen optimiert werden.

Zur Verminderung der Gewässerbelastung durch PSM sollten Kläranlagenabläufe in landwirtschaftlich genutzten Gebieten zumindest in der Hauptanwendungszeit regelmäßig auf PSM untersucht werden, um Gegenmaßnahmen an Belastungsschwerpunkten konzentrieren zu können. Ältere Spritzgeräte sollten umgerüstet oder nicht weiter verwendet werden. Gleichzeitig sollte eine höhere Sachkunde bei den Anwendern gefordert und gefördert werden.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass den genannten Qualitätsnormüberschreitungen nicht allein durch Maßnahmen der regional zuständigen Wasserbehörden begegnet werden kann, sondern auch Gegenmaßnahmen des Landes bzw. des Bundes erfordern.

5. Planungen für 2004

Insgesamt kann aufgrund der Ergebnisse der Messungen aus 2003 der Messumfang für 2004 deutlich reduziert werden:

Im Jahr 2004 werden sämtliche Schwermetalle an allen Messstellen (mit Ausnahme der Schwalm und der Werra) 4 mal äquidistant gemessen.

Die Nährstoffe werden an allen Messstellen außer an der Lahn/Heuchelheim und Edersee im Rahmen des HGM mit hoher Frequenz untersucht. Die Untersuchungen an der Lahn/Heuchelheim erfolgen äquidistant 4 mal in 2004.

Die Messungen von Bor am Schwarzbach werden in das HGM aufgenommen. Darüberhinaus wird Bor an weiteren Messstellen im Rahmen der zur Verfügung stehenden Analysenkapazität untersucht.

PCB werden am Main (12-mal im Rahmen des DUR) sowie in der Fulda/Wahnhausen, der Lahn/Limburg-Staffel und Heuchelheim, der Nidda, dem Schwarzbach und der Weschnitz mindestens 4-mal gemessen.

Zinnorganische Verbindungen werden im Schwarzbach und im Edersee untersucht, wobei im Edersee sowohl Schwebstoff- als auch Sedimentproben analysiert werden.

PSM werden 4-mal äquidistant im Schwarzbach untersucht. An der Messstelle Bischofsheim/Main werden im Rahmen des PSM-Untersuchungsprogramms der HLUG das ganze Jahr 2-Wochenmischproben bzw. in der Hauptanwendungszeit Wochenmischproben auf PSM untersucht. An der Messstelle Ffm-Nied/Nidda werden im Rahmen des PSM-Untersuchungsprogramms der HLUG in der Hauptanwendungszeit (Ende März bis Ende Juli) Wochenmischproben auf PSM untersucht. Um die äquidistanten Messungen einzuhalten werden im Herbst und im Winter noch zusätzlich Stichproben gezogen und in die Berechnung des Mittelwertes einbezogen.

Darüber hinaus werden die im Rahmen der Umsetzung der WRRL geplanten Messungen (vgl. Besprechung im HMULV vom 3.3.2004) durchgeführt.

	QN		Main	Fulda, Wahnh.	Lahn, Limburg	Schwarz- bach	Werra	Nidda	Weschnitz	Kinzig	Lahn, Heuchelheim	Eder	Fulda, Rotenb.	Diemel	Schwalm
Chrom	640	mg/kg TS	63	52	83	137	46	83	132	66	62	36	50	39	42
Nickel	120	mg/kg TS	40	39	61	61	21	63	31	52	57	34	45	26	33
Kupfer	160	mg/kg TS	60	115	52	187	61	65	66	51	51	38	37	60	32
Zink	800	mg/kg TS	351	444	419	1.265	315	670	473	288	369	242	302	256	237
Arsen	40	mg/kg TS	15	10	9	15	11	19	26	23	12	16	10	8	7
Blei	100	mg/kg TS	66	68	82	175	49	104	79	79	67	47	51	64	38
Selen	4	mg/kg TS	1,8	1,7	1,5	3,4	1,8	1,4	1,4	2,1	1,7	1,98	1,5	2,3	1,5
Molybdän	5	mg/kg TS	0,8	0,9	1,3	5,4	0,8	1,3	1,1	0,9	1,4	1,1	0,8	0,6	0,7
Barium	1000	mg/kg TS	318	372	276	764	451	336	420	366	449	539	510	257	380
Silber	2	mg/kg TS	1,4	0,7	1,3	8,0	0,99	1,1	1,2	0,9	0,98	0,4	0,8	0,6	0,6
Ammonium-N	0,3	mg/l	0,11	0,24	0,08	0,17	0,21	0,12	0,14	0,14	<0,07		0,12	0,08	0,13
Gesamt-Phosphor	0,15	mg/l	0,11	0,13	0,21	0,34	0,14	0,17	0,2	0,11	0,2		0,23	0,13	0,21
Nitrit-Stickstoff	0,1	mg/l	0,06	0,07	0,04	0,10	0,17	0,06	0,10	0,06	0,03		0,08	0,07	0,06
Bor	0,5	mg/l	0,1			0,31									
Anthracen	-/0,01	µg/kg / µg/l	56/	34/	/<0,01	145/<0,01									
Naphthalin	1	µg/kg / µg/l	87/	27/	/<0,02	131/<0,02									
Benzo-a-pyren	- / 0,01	µg/kg / µg/l	331/	369/	/<0,005	1080/<0,005									
Benzo-b/j-fluoranthen	- / 0,025	µg/kg / µg/l	464/	509/	/<0,01	1385/<0,01									
Benzo-k/j-fluoranthen	0,025	µg/kg / µg/l	164/	173/	/<0,01	471/<0,01									
Benzo-g,h,i-perylen	- / 0,025	µg/kg / µg/l	238/	257/	/<0,01	824/<0,01									
Fluoranthen	- / 0,025	µg/kg / µg/l	544/	561/	/<0,01	1276/0,01									
Indeno-1,2,3-c,d-pyren	- / 0,025	µg/kg / µg/l	252/	272/	/<0,01	886/<0,01									
PCB 28	20	µg/kg	2,1	1,1	1,2	13,2		1,9	2,0						
PCB 52	20	µg/kg	2,7	1,8	1,8	13,2		2,5	3,7						
PCB-101	20	µg/kg	5,1	4,2	5,2	24,8		6,0	9,3						
PCB-153	20	µg/kg	10,7	9,4	13,6	59,4		16,1	18,5						
PCB-138	20	µg/kg	8,8	8,6	12,5	51,7		14,1	15,9						
PCB-180	20	µg/kg	6,1	6,7	9,9	40,9		12,3	12,9						
PCB-118	20	µg/kg	2,7	2,5	3,0	12,9		3,2	3,9						
Dibutylzinn	100	µg/kg				57,8			43,7			7,1			
Tributylzinn	25	µg/kg				16,1			5,9			11,9			
Bentazon	0,1	µg/l	0,016			0,014		0,077					0,025		0,033
2,4-D	0,1	µg/l	0,052			0,005		0,022					0,006		0,023
2,4-DP	0,1	µg/l	0,011			0,010		0,105					0,013		0,033
MCPA	0,1	µg/l	0,013			0,005		0,120					0,019		0,045
Mecoprop	0,1	µg/l	0,020			0,053		0,057					0,005		0,008
Diuron	0,1	µg/l	0,037			0,043		0,077					0,019		0,020
Isoproturon	0,1	µg/l	0,050			0,008		0,130					0,020		0,023
Metazachlor	0,4	µg/l	0,006			n.n.		0,010					0,019		0,063

	QN		Main	Fulda, Wahnh.	Lahn, Limburg	Schwarz- bach	Werra	Nidda	Weschnitz	Kinzig	Lahn, Heuchelheim	Eder	Fulda, Rotenb.	Diemel	Schwalm
--	----	--	------	------------------	------------------	------------------	-------	-------	-----------	--------	----------------------	------	-------------------	--------	---------

grün: MW < 0,5 QZ

rot: MW ≥ QZ

schwarz: MW zwischen 0,5 QZ und QZ

Stoff aus der Qualitätszielverordnung

*: Die Einstufung der PAK richtet sich nach den Ergebnissen, die sich aus der Umrechnung der Schwebstoffwerte auf die Wasserprobe ergeben (vgl. Anlage 3)

	Main	Fulda, Wahnh.	Lahn, Limburg	Schwarzbach	Werra	Nidda	Weschnitz	Kinzig	Lahn, Heuchelheim	Eder	Fulda, Rotenb.	Diemel
Schwermetalle	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x
PAK	x (DUR)	x (ARGE Weser)										
Zinnorganische Verbindungen				x						x		
PCB	x (DUR)	x (ARGE Weser)	x	x		x	x		x			
Pflanzenschutzmittel	x			x		x						
Bor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Nährstoffe werden ausschließlich im Rahmen des HGM an den bekannten Messstellen untersucht.

Phosphor wird zusätzlich in allen Wasserkörpern untersucht, die im Rahmen der PSM-Untersuchungen zur WRRL beprot

Schwalm
X
st werden.