

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 2004**

**Hessisches Gewässerschutzprogramm gefährlicher Stoffe  
HGSPGS**

# Inhalt

<b><u>1.</u></b>	<b><u>Messprogramm und Untersuchungen</u></b> .....	<b>1</b>
1.1	<u>Parameter</u> .....	1
1.2	<u>Messprogramm</u> .....	2
<b><u>2.</u></b>	<b><u>Bewertung der Überwachungsergebnisse</u></b> .....	<b>2</b>
2.1	<u>Vorgaben</u> .....	2
2.2	<u>Auswertung</u> .....	4
2.2.1	<u>Fall e: <math>MW \geq QN</math></u> .....	4
2.2.2	<u>Fall d: <math>MW &gt; 0,5 QN</math> und <math>MW &lt; QN</math></u> .....	5
2.2.3	<u>Fall a und b: <math>MW &lt; 0,5 QN</math>; <math>MW &lt; BG</math> und <math>BG &lt; 0,5 QN</math></u> .....	7
2.2.4	<u>Erläuterungen zu den einzelnen Gewässern</u> .....	8
<b><u>3.</u></b>	<b><u>Ursachen der Qualitätszielüberschreitungen</u></b> .....	<b>8</b>
3.1	<u>Schwermetalle</u> .....	8
3.2	<u>PAK</u> .....	9
3.3	<u>PCB</u> .....	10
3.4	<u>Zinnorganische Verbindungen</u> .....	10
3.5	<u>Nährstoffe</u> .....	10
3.6	<u>Pflanzenschutzmittel</u> .....	10
<b><u>4.</u></b>	<b><u>Maßnahmen zur Verminderung/Vermeidung der Belastungen</u></b> .....	<b>10</b>
<b><u>5.</u></b>	<b><u>Planungen für 2005</u></b> .....	<b>11</b>

## Verzeichnis der Anlagen

Anlage 1: Auswertung 2004: Jahresmittelwerte

Anlage 2: Messprogramm 2005

# 1. Messprogramm und Untersuchungen

## 1.1 Parameter

Im Jahr 2004 wurden im Rahmen der Umsetzung des hessischen Programms nach § 3 der Qualitätszielverordnung (QZV) 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 2003 Qualitätsziel- (QZ), bzw. Qualitätsnorm (QN) Überschreitungen anzeigten, Untersuchungen durchgeführt.

Untersucht wurden in 2004 u. a. alle Stoffe, für die in 2003 Werte oberhalb der halben Qualitätsnorm gemessen worden waren.<sup>1</sup>

Alle Metalle aus der QZV, der LAWA-Musterverordnung, und aus der Liste der prioritären Stoffe (PS) wurden berücksichtigt; darunter insbesondere die Metalle, bei denen in 2003 Qualitätsnormüberschreitungen aufgetreten waren, wie Kupfer, Zink, **Blei**, Molybdän und Silber.

- Anmerkung: 2004 wurden Uran (QK=3µg/l) in Bischofsheim/Main rechtes und linkes Ufer und **Cadmium** (QN=1µg/l) und **Quecksilber** (QN=1µg/l) im Rahmen des Hessischen Gütemessprogramms (HGM) auch im Wasser gemessen.

In das Messprogramm 2004 wurden alle Pflanzenschutzmittel (PSM) aus der QZV, der LAWA-Musterverordnung und aus der Liste der PS einbezogen, darunter insbesondere die PSM, die in 2003 Qualitätsnormüberschreitungen anzeigten, wie **Isoproturon**, **MECOPROP** und **DICHLORPROP**. Methamidophos, Oxydemeton-methyl und Phoxim sind die einzigen PSM die nicht gemessen wurden.

- Anmerkung: Mehrere PSM, wie z.B. Parathion-Ethyl konnten aufgrund der zu hohen Bestimmungsgrenze (BG=0,01 µg/l) bzw. aufgrund der sehr niedrigen Qualitätsnorm (QN=0,005µg/l) nicht ausreichend beurteilt werden.

Die Daten zu den Nährstoffen (Phosphor, Ammonium- und Nitrit-Stickstoff) wurden, außer an den Messstellen Lahn/Heuchelheim und der Eder, aus den Messungen des HGM übernommen.

Bor wurde, außer an der Messstelle Lahn/Heuchelheim und der Eder, an allen EU-Messstellen untersucht.

Die **POLYCYCLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFE (PAK)** im Schwebstoff wurden im Main/Bischofsheim, Fulda/Wahnhausen, Schwarzbach/Trebur-Astheim, Nidda/Ffm-Nied und in der Lahn/Limburg-Staffel untersucht. Zusätzlich wurden Untersuchungen im Schwarzbacheinzugsgebiet (Landgraben/Büttelborn, Schwarzbach unterhalb Landgraben, Gundbach unterhalb Air Base und Landgraben Flusskilometer 1,4) durchgeführt. Im Wasser wurden PAKs im Schwarzbach/Trebur-Astheim und im Schwarzbacheinzugsgebiet gemessen.

---

<sup>1</sup> 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 LAWA-Musterverordnung 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 **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. Zusätzlich wurde die Lahn bei Marburg-Ronshausen Cappel oberhalb und unterhalb einer KA untersucht. Eine zusätzliche Probe von der Bieber/Mündung Rodau wurde ebenfalls auf PCB untersucht.

Zinnorganische Verbindungen wurden aufgrund erhöhter Dibutylzinn- und Tributylzinnwerte im Schwarzbach untersucht. Aufgrund erhöhter Werte für Tributylzinn wurden darüber hinaus drei Schwebstoffproben aus dem Edersee untersucht.

Zusätzlich zu den vorgenannten Messungen wurden im Jahr 2004 die prioritären Stoffe des Anhangs X der WRRL in jeweils mindestens 6 Schwebstoffproben in Main, Fulda/Wahnhausen, Lahn/Limburg/Staffel, Nidda und Rodau analysiert. Die Analysenergebnisse der zusätzlich durchgeführten Untersuchungen am Schwarzbach und an der Lahn, sowie an der Rodau finden sich ebenfalls auf der beiliegenden CD-ROM.

## **1.2 Messprogramm**

Mit einigen Ausnahmen wurden pro Probenahmestelle 4 bis 8 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.

An allen Messstellen für die Schwermetallbestimmung im Schwebstoff wurden, außer bei der Messstelle Diemel und Edersee (3 Messungen) 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 der Messstelle Schwarzbach wurden für die PSM-Bestimmung 4 äquidistante Messungen durchgeführt.

Die restlichen Messstellen wurden nicht beprobt, da 2003 keine Qualitätsnormüberschreitungen mit PSM nachgewiesen werden konnten.

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

An der Messstelle Ffm-Nied/Nidda wurden dieses Jahr im Rahmen des PSM-Untersuchungsprogramms des HLUg in der Hauptanwendungszeit (Ende März bis Ende Juli) und diesmal auch in der Herbst- und Winterzeit Wochenmischproben (insgesamt 40 Messungen) auf PSM untersucht.

## **2. Bewertung der Überwachungsergebnisse**

### **2.1 Vorgaben**

Die Ergebnisse werden anhand der Qualitätsnormen der LAWA-Musterverordnung beurteilt. Stoffe, die in diesen Listen nicht enthalten sind, werden weiterhin anhand der vorhandenen Qualitätsziel bzw. Qualitätskriterien beurteilt. Die prioritären PSM-Wirkstoffe **Diuron** und **Isoproturon** werden nach dem maximal zulässigen Einzelwert für Gewässer im Zusammenhang mit der Trinkwassergewinnung und nach dem derzeit in der Diskussion befindlichen QN-Vorschlägen zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft 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 2004.xls) aufgeführt. Die Datei enthält darüber hinaus sämtliche Ergebnisse aus den Messungen gefährlicher Stoffe in hessischen Fließgewässern des Jahres 2004. In der Bewertung werden diese nicht berücksichtigt, da u.a. keine verbindlichen Bewertungskriterien vorliegen.

#### Erläuterungen zur CD-ROM

In der Excel-Tabelle ist 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**  $\Rightarrow$  **Filter**  $\Rightarrow$  **AutoFilter** nach beliebigen Kriterien selektiert werden. Bei Einstellung des Autofilters erscheint jeweils rechts in der Zelle mit den Spaltenüberschriften ein  $\blacktriangledown$ . 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  $\blacktriangledown$  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 kam es bei Schwermetallen, einem Pflanzenschutzmittelwirkstoff (*Isoproturon* in der Nidda), PCB, Nitrit-Stickstoff, sowie Gesamt-Phosphor. Bei den PAKs wurden im Schwebstoff teilweise stark erhöhte Werte gemessen.

Im Folgenden werden zunächst die Qualitätsnorm-Überschreitungen auf die einzelnen Stoffe bezogen dargestellt. Anschließend erfolgt eine gewässerspezifische Betrachtung.

#### Schwermetalle

Für *Blei* wurde, wie auch in den Vorjahren, im Schwarzbach (147 mg/kg TS) eine deutliche Überschreitung des Qualitätskriteriums von 100 mg/kg TS festgestellt.

Hohe Werte für Kupfer (QN=160 mg/kg TS) wurden mit 201 mg/kg TS 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 wie in den Vorjahren im Schwarzbach (8,5 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 (1.245 mg/kg TS).

Molybdän wurde, wie in den Vorjahren im Schwarzbach (7 mg/kg TS) über dem Qualitätskriterium von 5 mg/kg TS gemessen.

Tellur (QK=1 mg/kg TS) wurde in einer Einzelprobe in der Nidda mit 4,91 mg/kg TS gemessen. Der Mittelwert wurde mit 1,3 mg/kg TS berechnet und somit wurde das QK überschritten.

#### Pflanzenschutzmittel

Die Nidda bei Ffm-Nied, bei der in der Pflanzenschutzmittelhauptanwendungszeit und diesmal auch in den Herbst- und Wintermonaten Wochenmischproben genommen wurden, war das einzige Gewässer, bei dem eine Qualitätskriterienüberschreitung für ein Pflanzenschutzmittel (*Isoproturon*) festgestellt wurde. Durch Messungen auch außerhalb der Hauptanwendungszeit von PSM (mit Ausnahme von *Isoproturon*, ein prioritärer Stoff, der auch in den Herbst- und Wintermonaten Anwendung findet) wurden im Mittel, wie zu erwarten, keine weiteren Überschreitungen mehr festgestellt.

*Isoproturon* (MW=0,113 µg/l) war das einzige PSM bei dem in der Nidda eine Qualitätskriterienüberschreitung (QK=0,1µg/l für Trinkwasser) festgestellt wurde. Der QN-Vorschlag zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft (MW = 0,3 µg/l) wurde unterschritten.

## POLYCHLORIERTE BIPHENYLE (PCBS)

Die Qualitätsnorm wurde aufgrund einer **extrem** belasteten Einzelprobe vom 12.08.2004 (Doppelbestimmung wurde durchgeführt) für **PCB 138, 153 und 180** von jeweils 20 µg/kg TS in der Lahn bei Heuchelheim extrem überschritten. Der im Mittel höchste Wert wurde für PCB 153 mit 119,3 µg/kg TS gemessen, der höchste Einzelwert für dieses Kongener lag bei 380 µg/kg TS (Mittelwert einer Doppelbestimmung).

Die Qualitätsnorm für **PCB 101, 138, 153 und 180** wurde im Schwarzbach teilweise deutlich überschritten. Der im Mittel höchste Wert wurde für PCB 153 mit 52 µg/kg TS gemessen, der höchste Einzelwert für dieses Kongener lag bei 57,4 µg/kg TS.

Ebenfalls in der Weschnitz (PCB 153=21,5 µg/kg) konnte für **PCB 153** eine leichte Überschreitung festgestellt werden.

### Nährstoffe

In 10 von 11 untersuchten Gewässern wurde das Qualitätsziel für Gesamt-Phosphor von 0,15 mg/l überschritten. Der Mittelwert im Schwarzbach liegt bei 0,43 mg/l.

Eine Überschreitung des Qualitätsziels für Nitrit-Stickstoff (0,1 mg/l) wurde im Schwarzbach und der Weschnitz mit 0,11 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) 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** (ON=1µg/l), **Quecksilber** (QN=1 µg/l) und Uran (QK=3µg/l) liegen nur für die Wasserphase Qualitätsnormen 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 in der Weschnitz (27 mg/kg) und in der Eder (24 mg/kg) Werte oberhalb des halben Qualitätsziels gemessen.

Barium (QK= 1000 mg/kg) wurde in Konzentrationen oberhalb des halben Qualitätskriteriums im Schwarzbach mit einem Wert von 658 mg/kg TS gemessen.

**Blei** (QK= 100 mg/kg TS) wurde in 7 von 12 untersuchten Gewässern in Konzentrationen oberhalb des halben Qualitätskriteriums gemessen. Ausnahmen sind die Schwalm, die Eder, Fulda/Rotenburg, Lahn/Heuchelheim und die Werra. Die ermittelten Werte (betrachtet werden nur die Werte zwischen 0,5 QK und QK) lagen zwischen 51 mg/kg TS an der Fulda/Wahnhausen und 85 mg/kg TS an der Nidda.

Für Kupfer liegt nur noch an der Messstelle Weschnitz der Wert (88 mg/kg) über der halben

Qualitätsnorm von 160 mg/kg TS.

Für Zink liegt nur noch an den Messstellen Nidda (676 mg/kg), Weschnitz (562 mg/kg) und Main (426 mg/kg) der Messwert über der halben Qualitätsnorm von 800 mg/kg TS.

Die *Nickel*konzentration lag im Schwarzbach (63 mg/kg) und in der Nidda (67 mg/kg) oberhalb des halben QK von 120 mg/kg TS.

Eine erhöhte Thalliumkonzentration (QK= 4 mg/kg) wurde in der Nidda (2,7 mg/kg) gemessen.

Silber (QK= 2 mg/kg) wurde im Main (1,6 mg/kg TS) und in der Weschnitz (1,1 mg/kg) in Konzentrationen oberhalb des halben Qualitätskriteriums gemessen.

Molybdän (QK= 5 mg/kg) wurde in der Nidda (3,5 mg/kg) in Konzentrationen oberhalb des halben Qualitätskriteriums gemessen.

Chrom (QN=640 mg/kg) und Tellur (QK=1 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** hohe Konzentrationen (>600 µg/kg TS) in einer Einzelprobe im Schwarzbach (682 µg/kg TS) gemessen. Eine Einzelprobe zeigte ebenfalls erhöhte Konzentrationen für **BENZO B/J-FLUORANTHEN** (955 µg/kg TS) und für **FLUORANTHEN** (887 µg/kg TS). Im Jahr 2003 lagen diese Stoffe in Konzentrationen >1000 µg/kg.

In den Wasserproben aus dem Schwarzbach zeigten sich demgegenüber keine erhöhten PAK-Werte, außer ein Einzelwert mit 0,006 µg/l (BG=0,005 µg/l) für Naphthalin (QK=1 µg/l).

### **POLYCHLORIERTE BIPHENYLE (PCBS)**

**PCB** wurden im Mittel in Konzentrationen oberhalb der halben Qualitätsnorm an den Messstellen Lahn/Limburg-Staffel (**PCB 138**= 10,9 µg/kg TS, **PCB 153**= 13,2 µg/kg TS), Nidda (**PCB 138**=10,9 µg/kg TS, **PCB 153**=13,5 µg/kg TS), Weschnitz (**PCB 138**=18,6 µg/kg TS, **PCB 153**=18,5 µg/kg TS, **PCB 180**= 12,9 µg/kg TS) sowie der Lahn/Heuchelheim ( **PCB 101**= 14,1 µg/kg TS, **PCB 118**=11,3 µg/kg) gemessen. Am Schwarzbach lagen **PCB 28** (12,2 µg/kg), **PCB 52** (11,0 µg/kg) und **PCB 118** (11,4 µg/l) oberhalb des halben Qualitätszieles, die übrigen Kongenere lagen oberhalb des Qualitätszieles (vgl. 2.2.4).

### **ZINNORGANISCHE VERBINDUNGEN**

Zinnorganische Verbindungen wurden im Mittel in Konzentrationen oberhalb der halben Qualitätsnorm im Jahr 2004 an keiner Messstelle gemessen. Im Schwarzbach wurde für **Dibutylzinn** im Mai der höchste Einzelwert von 47,6 µg/kg TS und für Tributylzinn 12,9 µg/l gemessen.

### *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 Qualitätskriteriums wurden im Jahresmittel, mit Ausnahme der Messstelle Lahn/Limburg, Fulda/Rotenburg und Diemel an allen Messstellen des Untersuchungsprogramms ermittelt. Am Schwarzbach und der Weschnitz wurde das Qualitätskriterium überschritten (vgl. 2.2.4).

Die Gesamt-Phosphor-Konzentration (QK=0,15 mg/l) lag im Mittel in der Diemel bei 0,13 mg/l. An allen anderen Messstellen wurde das Qualitätskriterium überschritten (vgl. 2.2.4).

Die Konzentration von Ammonium-Stickstoff (QK= 0,3 mg/l) lag in der Fulda/Wahnhausen, in der Weschnitz, Kinzig und im Schwarzbach zwischen 0,19 und 0,23 mg/l oberhalb des halben Qualitätskriteriums.

### Bor

Eine erhöhte Bor-Konzentration (QK=0,5 mg/l) wurde am Schwarzbach mit 0,30 mg/l und in der Werra mit 0,40 mg/l festgestellt.

### Pflanzenschutzmittel

Die Nidda bei Ffm-Nied, war das einzige Gewässer, bei dem Qualitätsnormüberschreitungen für PSM festgestellt wurden.

Für **Diuron** (MW=0,053µg/l) ein Wurzelherbizid wurde 2004, wie auch in den Vorjahren, Überschreitungen des halben Qualitätskriteriums für Trinkwasser (QK=0,1µg/l) festgestellt. Der QN-Vorschlag zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft (MW = 0,2 µg/l) wurde unterschritten.

#### **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, Propazin, Bromacil, **Chlorpyrifos**, **2,4,5-T** etc.

Das Halbmetall Tellur (QK=1 mg/kg) konnte nur im Schwarzbach und in der Nidda nachgewiesen werden. Der Mittelwert im Schwarzbach von 0,20 mg/kg TS war jedoch, wie in 2002 und 2003, ebenfalls kleiner als das halbe Qualitätskriterium. In der Nidda wurde das QK überschritten.

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

Für die Kongenere **PCB 28, 52, 101 und 118** wurden i.d.R. keine Werte oberhalb des halben Qualitätszieles ermittelt (Ausnahmen: Schwarzbach und für PCB 101 und 118 auch in der Lahn/Heuchelheim). In der Fulda und im Main lagen die Werte für sämtliche Kongenere bei <10 µg/kg

TS.

Es wurden für sämtliche **zinnorganischen Verbindungen** nur Werte unterhalb des halben Qualitätsziels gemessen.

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

Die Jahresmittelwerte für **Nitrit-Stickstoff** lagen an der Messstelle Lahn/Limburg (0,049 mg/l), Fulda/Rotenburg (0,04 mg/l) und an der Messstelle Diemel (0,04 mg/l) unterhalb der Hälfte des Qualitätskriteriums von 0,1 mg/l.

Im Mittel lag **Bor**, mit Ausnahme der Messstelle Werra und Schwarzbach, unterhalb der Hälfte des Qualitätskriteriums von 0,5 mg/l.

#### **2.2.4 Erläuterungen zu den einzelnen Gewässern**

Der Schwarzbach ist, wie auch in den Vorjahren, das eindeutig am stärksten belastete Gewässer mit Qualitätsnormüberschreitungen bei insgesamt 11 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 keine Rolle mehr. Auffällig ist auch der sehr hohe Wert für Gesamt-Phosphor von 0,43 mg/l.

Die Belastungen der Nidda resultieren im Wesentlichen aus den Pflanzenschutzmitteln **Isoproturon** und **Diuron**. Bei den Schwermetallen gab es eine Qualitätskriteriumüberschreitung für Tellur und auch für Gesamt-Phosphor.

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.

In den Schwebstoffproben aus der Lahn/Heuchelheim wurden teilweise sehr hohe Werte für einzelne PCBs gemessen, z.B. Mittelwert für **PCB 180** 119,3 µg/kg.

### **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 2004 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), Weschnitz 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.

Für den gemessene Einzelwert für Tellur in der Nidda ist keine Ursache bekannt.

### 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.

### **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 Qualitätsnormüberschreitungen im Schwarzbach sind wiederum im hohen Abwasseranteil bzw. der geringen Verdünnung zu sehen.

Eine Einzelprobe von der Lahn/Heuchelheim vom 12.08. war 2004 extrem hoch mit PCB belastet. Es ist bekannt, dass erhöhte PCB-Belastungen in der Lahn vorkommen (siehe auch Sonderuntersuchungen auf der CD-ROM in der Lahn/Marburg-Ronshausen Cappel), jedoch muss ein Einzelereignis für diese hohen PCB-Werte in der Lahn verantwortlich sein. Die Ursache ist weiterhin nicht bekannt.

### **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 in Verkehrbringen 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.

### **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**

Aufgrund der Verdünnung mit unbelastetem Wasser aus Wald- und Grünlandgebieten gibt es im Unterschied zu kleineren Gewässern an den 464-Messstellen keine Überschreitung der QN. Die Belastung ist zudem hauptsächlich in der Anwendungszeit der PSM festzustellen, sodass der Jahresmittelwert deutlich niedriger ist als die Spitzenkonzentrationen in der Anwendungszeit.

## **4. Maßnahmen zur Verminderung/Vermeidung der Belastungen**

Generell gilt, dass ein besserer Rückhalt von Feststoff gebundenen Schadstoffen wie Schwermetallen,

PAKs, PCBs und Phosphaten in Kläranlagen und Regenentlastungen z.B. durch Retentionsbodenfilter, zu einer deutlichen Verminderung der Gewässerbelastung führt. 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.

## **5. Planungen für 2005**

Insgesamt kann aufgrund der Ergebnisse der Messungen aus 2004 der Messumfang für 2005 etwas reduziert werden:

Im Jahr 2005 werden sämtliche Schwermetalle an allen Messstellen, mit Ausnahme der Werra, Kinzig, Eder, Fulda/Rotenburg, Diemel und Schwalm, 4-mal äquidistant im Schwebstoff und Wasser in der Gesamtprobe und in der filtrierte Probe gemessen.

Die Nährstoffe und Bor werden an allen Messstellen außer an der Lahn/Heuchelheim und an der Eder im Rahmen des HGM mit hoher Frequenz 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 4-mal gemessen.

Zinnorganische Verbindungen werden nicht mehr untersucht.

PSM werden im Schwarzbach nicht mehr 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 durchgeführt.

	QN/QK		Main	Fulda, Wahnh.	Lahn, Limburg	Schwarz- bach	Werra	Nidda	Weschnitz	Kinzig	Lahn, Heuchelheim	Eder	Fulda, Rotenb.	Diemel	Schwalm
Chrom	640	mg/kg TS	74	60	65	135	40	79	123	58	46	27	50	38	47
Nickel (PS)	120	mg/kg TS	46	43	59	63	25	67	32	49	43	30	36	28	44
Kupfer	160	mg/kg TS	77	69	48	201	66	72	88	49	49	54	47	65	30
Zink	800	mg/kg TS	426	373	363	1.245	363	676	562	267	375	223	266	242	237
Arsen	40	mg/kg TS	14	9	8	11	10	17	27	19	9	24	8	7	8
Blei (PS)	100	mg/kg TS	68	51	59	147	37	85	82	57	43	34	39	62	36
Thallium	4	mg/kg TS	0,6	0,3	0,2	0,6	0,3	2,7	1,0	0,5	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2
Tellur	1	mg/kg TS	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	1,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Molybdän	5	mg/kg TS	0,7	0,8	1,2	7,0	1,1	3,5	1,8	0,8	1,2	1,0	0,8	0,6	0,7
Barium	1000	mg/kg TS	362	394	262	658	393	298	405	302	380	423	449	218	375
Silber	2	mg/kg TS	1,6	0,7	0,8	8,5	0,8	0,96	1,1	0,7	0,7	0,3	0,7	0,3	0,6
Ammonium-N	0,3	mg/l	0,09	0,23	0,08	0,21	0,13	0,1499	0,19	0,21			0,10	0,10	0,16
Gesamt-Phosphor	0,15	mg/l	0,153	0,16	0,22	0,43	0,23	0,26	0,24	0,21			0,25	0,13	0,25
Nitrit-Stickstoff	0,1	mg/l	0,06	0,07	0,049	0,11	0,09	0,07	0,11	0,06			0,04	0,04	0,06
Bor	0,5	mg/l	0,11	0,09	0,11	0,30	0,40	0,12	0,14	0,07			0,11	0,09	0,08
Anthracen	-/0,01	µg/kg / µg/l	50/	23/	36/	104/ <0,005		35/							
Naphthalin	1	µg/kg / µg/l	76/	28/	38/	89/ 0,006(EW)		44/							
Benzo-a-pyren	- / 0,01	µg/kg / µg/l	232/	173/	288/	611/ <0,005		229/							
Benzo-b/j-fluoranthen	- / 0,025	µg/kg / µg/l	370/	283/	465/	886/ <0,005		391/							
Benzo-k/j-fluoranthen	0,025	µg/kg / µg/l	135/	98/	169/	318/ <0,005		134/							
Benzo-g,h,i-perylen	- / 0,025	µg/kg / µg/l	201/	154/	252/	542/ <0,005		215/							
Fluoranthen	- / 0,025	µg/kg / µg/l	450/	314/	448/	832/ <0,005		416/							
Indeno-1,2,3-c,d-pyren	- / 0,025	µg/kg / µg/l	202/	155/	266/	554/ <0,005		208/							
PCB 28	20	µg/kg	2,1	1,0	1,1	12,2		1,3	2,7		1,4				
PCB 52	20	µg/kg	2,4	1,4	1,5	11,0		1,8	4,9		2,5				
PCB-101	20	µg/kg	5,0	4,2	5,2	23,8		5,0	9,6		14,1				
PCB-153	20	µg/kg	9,3	9,5	13,2	52,0		13,5	21,5		71,8				
PCB-138	20	µg/kg	9,1	8,2	10,9	50,1		10,9	18,6		85,5				
PCB-180	20	µg/kg	6,7	6,9	9,0	38,9		9,2	14,5		119,3				
PCB-118	20	µg/kg	2,8	2,3	2,9	11,4		2,7	4,9		11,3				
Dibutylzinn	100	µg/kg				43,1						3,9			
Tributylzinn	25	µg/kg				11,0						5,0			
Bentazon	0,1	µg/l	0,031			0,033		0,044							
2,4-DP	0,1	µg/l	0,008			n.n.		0,034							
Mecoprop	0,1	µg/l	0,009			0,033		0,039							
Diuron (PS)	0,2 bzw. TW 0,1	µg/l	0,007			0,037		0,053							
Isoproturon (PS)	0,3 bzw. TW 0,1	µg/l	0,024			n.n.		0,113							

grün: MW &lt; 0,5 QZ

rot: MW ≥ QZ

schwarz: MW zwischen 0,5 QZ und QZ

EW=Einzelwert

PS=prioritärer Stoff

Stoff aus der Qualitätszielverordnung

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

**Nährstoffe und Bor werden im Rahmen des HGM und der WRRL untersucht.**

Schwalm