



HESSISCHER LANDTAG

15. 11. 2019

Kleine Anfrage

Gernot Grumbach (SPD) und Heike Hofmann (Weiterstadt) (SPD) vom 09.08.2019

Quartäre Triphenylphosphonium-Verbindung im Hessischen Ried

und

Antwort

Ministerin für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

Vorbemerkung Fragesteller:

Im Jahre 2015 berichteten M. P. Schlüsener u.a. von der Bundesanstalt für Gewässerkunde (Koblenz) in der Fachzeitschrift "Environmental Science & Technology" (49: 14282 - 14291) über den erstmaligen Nachweis von drei quartären Triphenylphosphonium-Verbindungen im Rhein und u. a. im Landgraben und Schwarzbach. Die höchste Konzentration von 2,5 Mikrogramm pro Liter wurde im Landgraben bei Weiterstadt für Ethyltriphenylphosphonium gemessen. Die Einleitung der Substanzen erfolgt nach Angabe der Verfasser in der Stadt Darmstadt.

Die analysierten Verbindungen stammen aus Abwasser der chemischen Industrie. Sie können dort bei der Synthese von organischen Molekülen wie z. B. Vitamin A oder Beta-Carotin eingesetzt werden. In den Abläufen von kommunalen Kläranlagen konnte eine der Verbindungen nur einmal nachgewiesen werden.

Die Verbindungen sind biologisch schwer abbaubar und reichern sich im Flusssediment an, so Methoxymethyltriphenylphosphonium mit 1,2 Milligramm pro Kilogramm im Landgraben bei Trebur. Die Messwerte lassen den Schluss zu, dass die Substanzen mindestens zehn Jahre lang eingeleitet wurden.

2018 veröffentlichten S. Brand u. a. in der Fachzeitschrift "Water Research" (136: 207 - 219) Ergebnisse zur Untersuchung von Triphenylphosphonium-Verbindungen auf ihre Giftigkeit. Sie fanden heraus, dass sie bei erhöhten Konzentrationen Potential zur Zellgiftigkeit bei menschlichen Zellen aufweisen, einige sogar für Erbgut-Toxizität. Dabei muss beachtet werden, dass die Stoffe wiederholt oder chronisch auftreten können. Die Verfasser der zuletzt genannten Veröffentlichung ziehen aus ihren Untersuchungen die Schlussfolgerung, dass die Verbindungen nicht in Gewässer eingeleitet werden sollten, auch wenn die Produktionsmengen für einzelne Verbindungen deutlich höher als 100.000 Tonnen pro Jahr betragen.

Vorbemerkung Ministerin für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz:

Die Datenbank des Umweltbundesamtes ETOX, das Informationssystem zu Ökotoxikologie und Umweltqualitätszielen, ermöglicht den Zugriff auf Wirkungsdaten zur aquatischen und terrestrischen Ökotoxikologie. ETOX enthält auch Informationen zu nationalen und internationalen Qualitätszielen, Standards, Grenz-/ Richtwerte. Dabei liegt der Fokus auf Stoffen, die für die Erarbeitung von Umweltqualitätskriterien nach der Wasserrahmenrichtlinie 60/2000/EG relevant sind, um eine Beurteilung der Belastung von Gewässern zu ermöglichen. In ETOX gibt es keine Angaben zu den Triphenylphosphoniumverbindungen.

Die von den Autoren für Triphenylphosphoniumverbindungen beschriebene Zellgiftigkeit bei erhöhten Konzentrationen sowie die Erbguttoxizität für menschliche Zellen würden nur dann wirksam werden können, wenn diese Verbindungen in das Trinkwasser gelangen. Da die Trinkwassergewinnung im Hessischen Ried ausschließlich aus Grundwasservorkommen erfolgt und das Rohwasser stets untersucht und bedarfsweise aufbereitet wird, können gesundheitliche Beeinträchtigungen infolge der laut Bericht der Bundesanstalt für Gewässerkunde nachgewiesenen Triphenylphosphonium-Verbindungen im Rhein und u. a. im Landgraben und Schwarzbach ausgeschlossen werden.

Diese Vorbemerkungen der Fragesteller und der Ministerin für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz vorangestellt, beantworte ich die Kleine Anfrage wie folgt:

Frage 1. Seit wann ist den hessischen Wasserbehörden bekannt, dass im Landgraben und im Schwarzbach hohe Konzentrationen von Triphenylphosphoniumverbindungen zu finden sind?

Am 16. März 2017 hatte das HLNUG das Symposium „Spurenstoffe in den Gewässern des Hessischen Rieds und Strategien der Eliminierung“ in Frankfurt durchgeführt und über die Triphenylphosphoniumbelastung berichtet. Seitdem sind den Wasserbehörden die hohen Konzentrationen von Triphenylphosphoniumverbindungen im Landgraben und Schwarzbach bekannt.

Mit dem Symposium des HLNUG sollten die Belastungen im Hessischen Ried dargestellt und eingeordnet sowie Lösungsmöglichkeiten aufgezeigt werden, wie die Einträge von Spurenstoffen in die Oberflächengewässer und regional in die Grundwässer verringert werden können.

Frage 2. Wie beurteilt die Landesregierung diese Befunde aus gewässerökologischer Sicht?

Eine abschließende gewässerökologische Beurteilung ist auf Grund weitgehend fehlender ökotoxikologischer Daten für die Stoffgruppe der Triphenylphosphoniumverbindungen nicht möglich. In der Datenbank ETOX des Umweltbundesamtes (UBA) liegen ökotoxikologische Ergebnisse nicht vor. Anfragen zum weiteren Vorgehen beim UBA sind im Gange.

Frage 3. Wer ist der Einleiter von Triphenylphosphoniumverbindungen in den Landgraben?

Ob ein Einleiter oder mehrere Einleiter für die Einleitung von Triphenylphosphoniumverbindungen verantwortlich sind, ist der zuständigen oberen Wasserbehörde nicht bekannt. Im Übrigen wird auf die Antwort zur Frage 6 verwiesen.

Frage 4. Welche Maßnahmen hat die zuständige Wasserbehörde angeordnet, um die Einleitung zu unterbinden oder zu vermindern?

Da der zuständigen oberen Wasserbehörde, der Einleiter / die Einleiter nicht bekannt ist / sind, wurden bisher keine Maßnahmen angeordnet. Im Übrigen wird auf die Antwort zur Frage 6 verwiesen.

Frage 5. Wie haben sich die Konzentrationen der Triphenylphosphoniumverbindungen in den Fließgewässern des Hessischen Rieds seit 2015 entwickelt?
(Bitte Analyseergebnisse mit Entnahmestellen der Proben angeben.)

Schlüsener et al., 2015 berichtet in seinem Artikel in der Fachzeitschrift „Environmental, Science & Technology“ über die Non-Target-Analyse von Proben, die im Juni 2015 im Landgraben an vier verschiedenen Stellen (Griesheim, Weiterstadt, Berkach, Trebur) im Oberflächengewässer und an einer Stelle im Sediment bei Trebur entnommen wurden.

Herr Prof. Dr. Ternes von der BfG stellte in einer Präsentation am 16. März 2017 dar, dass bei Stichproben im Zeitraum vom 14. bis 16.06.2015 bei Rhein-Kilometer 483 (Zufluss des Schwarzbachs in den Rhein) eine Konzentration von 0,56 µg/l (Methoxymethyl)triphenylphosphoniumkation und im Landgraben bei Weiterstadt eine Konzentration von 2,5 µg/l Ethyltriphenylphosphoniumkation und eine Konzentration von 1,1 µg/l Methyltriphenylphosphoniumkation nachgewiesen wurde. Bei einer Stichprobe im Sediment im Zeitraum vom 14.-16.06.2015 wurde im Landgraben bei Trebur eine Konzentration an 1,2 mg/kg (Methoxymethyl)triphenyl-phosphoniumkation analysiert.

Aufgrund der Funde von Triphenylphosphoniumverbindungen durch Schüsener et al., 2015 wurde diese Stoffgruppe mit ins „Sondermessprogramm Chemie 2017“ (Bericht Nr. 257) der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins (IKSR) aufgenommen, um weitere Erkenntnisse zu gewinnen. Das „Sondermessprogramm Chemie 2017“ der IKSR war seinerzeit als Nachfolgeprogramm zum Sondermessprogramm 2013 aufgrund neuer analytischer Methoden (z.B. Non-Target-Analytik) und unabhängig von den Funden von Triphenylphosphoniumverbindungen geplant gewesen.

Die aktuellsten Messwerte zu Triphenylphosphoniumverbindungen liegen im IKSR-Bericht Nr. 257 vor. Die Wasserproben wurden an der Messstation Schwarzbach, Messstellen-ID 115, Rhein-Kilometer 475 genommen. Sie sind der in Anlage 1 aufgeführten Tabelle zu entnehmen.

Frage 6. Enthalten der/die Abwassereinleitungsbescheid/e Angaben zur Begrenzung/Beendigung der Einleitung der genannten Verbindungen und/oder ist geplant, dies bei einer Erneuerung des Bescheides nachzuholen?

Bei einem möglichen Einleiter ist im Juli 2019 im Ablauf der zentralen Abwasserbehandlungsanlage eine Probenahme zur Untersuchung von Triphenylphosphoniumverbindungen durchgeführt worden. Erste Analyseergebnisse liegen vor. Die zuständige Wasserbehörde sieht vor, unter Berücksichtigung dieser Analyseergebnisse geeignete Überwachungsmaßnahmen in den Nebenbestimmungen des anstehenden Einleitebescheides aufzunehmen, um zu verifizieren, ob der Einleiter ursächlich für die Funde im Landgraben ist.

Eine grundsätzliche Regelung zur Überwachung von Triphenylphosphoniumverbindungen durch orientierende Analysen für alle Einleiter in den Landgraben ist derzeit nicht vorgesehen. In begründeten Verdachtsfällen hingegen kann eine entsprechende Nebenbestimmung in die Erlaubnis aufgenommen werden.

Wiesbaden, 7. November 2019

Priska Hinz

Anlagen

	Bestimmungs- grenze ($\mu\text{g/l}$)	Schwarzbach, 4 Stichproben in 2017 ($\mu\text{g/l}$)			
(Methoxymethyl)triphenyl- phosphoniumkation	0,01	0,42	0,22	0,31	0,26
Butyltriphenylphosphonium- kation	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ethyltriphenylphosphonium- kation	0,001	0,020	0,035	0,061	0,24
Methyltriphenylphosphonium- kation	0,002	0,25	0,34	0,49	0,99