

Arsen (As)

Langjährige Entwicklung im Rheineinzugsgebiet

Allgemein lässt sich am Rhein ein leicht abnehmender Trend der Arsenkonzentration in Schwebstoffen an allen Messstellen im Zeitraum von 1992 bis 2022 feststellen (Abbildung 1). Die Umweltqualitätsnorm als Jahresdurchschnittswert (JD-UQN) für Arsen als flussgebietspezifischer Schadstoff zur Beurteilung des ökologischen Zustands und des ökologischen Potenzials ist in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) mit 40 mg/kg im Schwebstoff festgelegt.¹ Dieser Wert wird an keiner Messstelle am Rhein und in seinen Nebenflüssen im angegebenen Zeitraum überschritten. Der höchste Jahresmittelwert im Rhein wurde an der Messstelle Mainz im Jahr 2017 mit 21,3 mg/kg ermittelt. Auch in den Nebenflüssen Mosel, Saar, Neckar, Emscher und Schwarzbach ist der Konzentrationstrend von 1992 bis 2022 fallend. Das höchste Jahresmittel der Nebenflüsse erreichte in der Saar an der Messstelle Saarbrücken im Jahr 2005 den Wert von 32,7 mg/kg. Für den Main liegen keine Schwebstoffdaten vor.

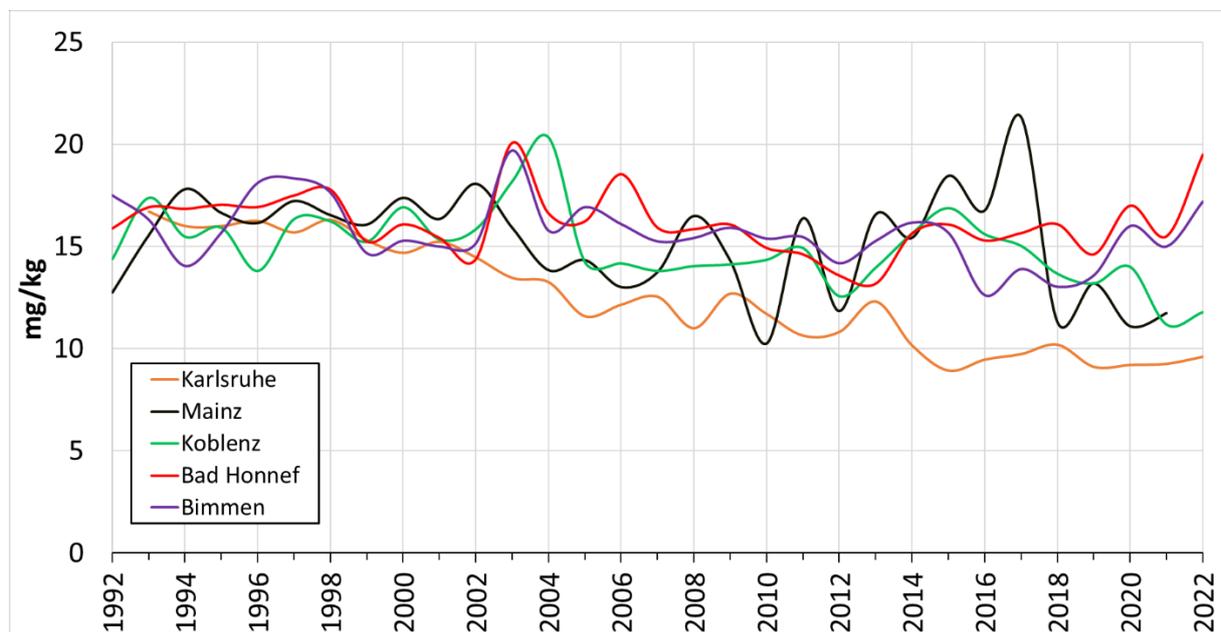


Abbildung 1: Jahresmittelwerte der Arsenkonzentration [mg/kg] in Schwebstoffen im Rhein von 1992 bis 2022. Für die Jahre 1992 und 1994 liegen keine Daten für die Messstelle Karlsruhe vor. Für die Messstelle Mainz liegen für das Jahr 2022 noch keine Daten vor.

Die mittlere Arsenkonzentration in der Gesamtwasserphase im Rhein (gemittelt über die Messstellen Öhningen, Karlsruhe, Mainz, Koblenz, Bad Honnef und Bimmen) lag 2022 bei 1,1 µg/l. Diese Konzentration liegt deutlich unter der gemittelten Gesamtkonzentration aus dem Jahr 1978 von 8,7 µg/l. Die Jahresmittelwerte in den Nebenflüssen bewegten sich im Jahr 2022 zwischen 0,9 µg/l (Neckar, Mannheim) und 1,7 µg/l (Mosel, Koblenz). Generell ist seit 1978 ein abnehmender Trend im Rhein und in seinen Nebenflüssen Mosel, Saar, Neckar, Main und Emscher auch in den Gesamtwasserproben erkennbar (Ausnahme Schwarzbach). An einzelnen Messstellen am Rhein kann seit 2010 jedoch wieder ein leicht steigender Konzentrationstrend beobachtet werden (Abbildung 2). Auch an den Nebenflüssen Mosel, Saar, Main, Neckar und Schwarzbach kann seit 2010 ein leichter Trend zu höheren Konzentrationen beobachtet werden. Eine gesetzlich festgelegte UQN für Oberflächengewässer gibt es für Arsen in der Gesamtwasser- und filtrierten Phase derzeit nicht.

Lediglich der aktuell noch gültige Grenzwert der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) von 10 µg/l für Arsen in der Gesamtwasserphase könnte für eine Beurteilung herangezogen werden.² Dieser Wert wird an keiner der Messstellen am Rhein und in seinen Nebengewässern überschritten.

Der höchste Gesamtwasserjahresmittelwert an einer Messstelle am Rhein beträgt 13,9 µg/l und wurde für Bimmen im Jahr 1983 berechnet. In den Nebenflüssen liegt dieser bei 4,0 µg/l und konnte im Jahr 1979 im Main an der Messstelle Kahl am Main ermittelt werden. In Abbildung 2 wurde auf die Darstellung der zuvor erwähnten hohen Messwerte (bedingt durch die Verwendung einer anderen Analyseverfahren) vor 1985 aus Nordrhein-Westfalen verzichtet, da diese eine optimale Darstellung der Datenreihe verhindert.

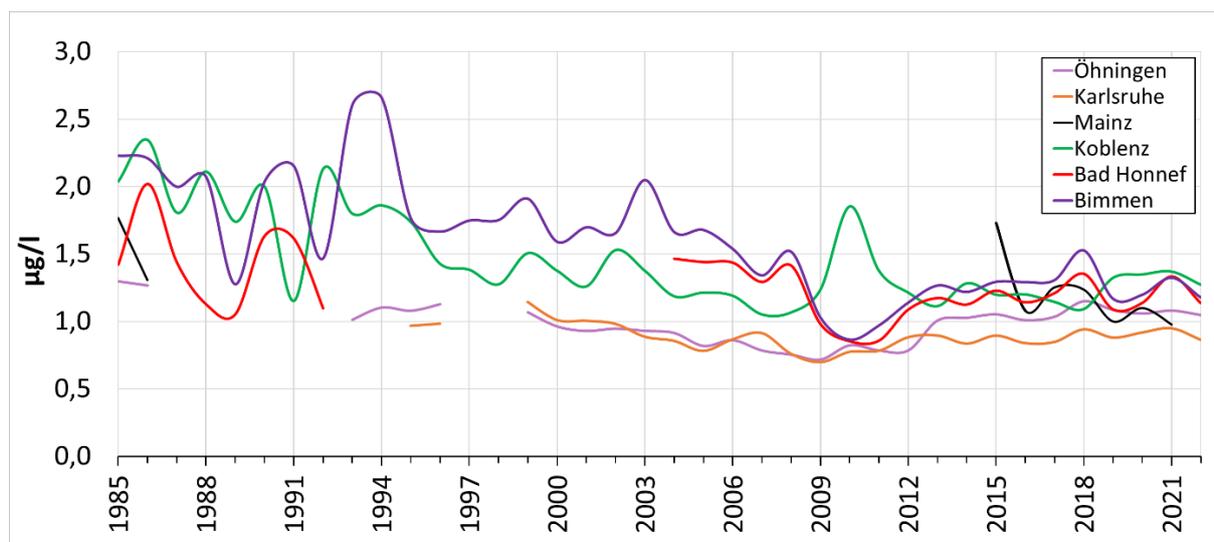


Abbildung 2: Jahresmittelwerte der Arsenkonzentration [µg/l] in der Gesamtwasserphase im Rhein von 1985 bis 2022. Datenlücken liegen für Öhningen 1978-1984, 1997-1998, Karlsruhe 1978-1984, 1997-1998, Mainz 1989-1990, 1992-1994, 1998-2005 und Bad Honnef 1993-2003 vor. Alle weiteren Datenlücken stellen Jahresmittel unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze dar. Für die Messstelle Mainz liegen für das Jahr 2022 noch keine Daten vor.

Der Jahresmittelwert der Arsenkonzentration im Rhein in der gelösten Phase (gemittelt über die Messstellen Öhningen, Karlsruhe, Mainz, Koblenz, Bad Honnef und Bimmen) lag von 2015 bis 2022 auf etwa gleichbleibendem Niveau (0,9 µg/l). Betrachtet man die einzelnen Messstellen in ihrem zeitlichen Verlauf, kann ein leicht steigender Trend im angegebenen Zeitraum, außer an der Messstelle Bimmen, ausgemacht werden. Für die Beurteilung der Situation kann ein JD-UQN-Vorschlag der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) von 1,5 µg/l für die gelöste Phase herangezogen werden.³ Dieser Wert wird im Rhein an keiner Messstelle überschritten. Der höchste Jahresmittelwert im Rhein betrug 1,2 µg/l und wurde an der Messstelle Koblenz im Jahr 2018 ermittelt. In den Nebengewässern Mosel, Saar, Neckar, Main, Schwarzbach lässt sich ein steigender Trend der Konzentrationen von 2008 bis 2022 feststellen. Eine Ausnahme stellt die Emscher dar, die einen fallenden Konzentrations-trend aufweist. An den Nebenflüssen Mosel, Saar und Schwarzbach konnten mehrfach Überschreitungen des JD-UQN-Vorschlags der IKSR von 1,5 µg/l erfasst werden. Der höchste Jahresmittelwert in den Nebengewässern beträgt 2,3 µg/l und wurde in der Mosel (Messstelle Palzem) im Jahr 2017 ermittelt. Saisonale Konzentrationsschwankungen von Arsen in gelöster Phase im Jahresverlauf mit Maximalwerten im Sommer werden in Abbildung 3 ersichtlich. Die langjährigen Konzentrationsverläufe stehen unter: <https://fgg-rhein.bafg.de> zur Verfügung.

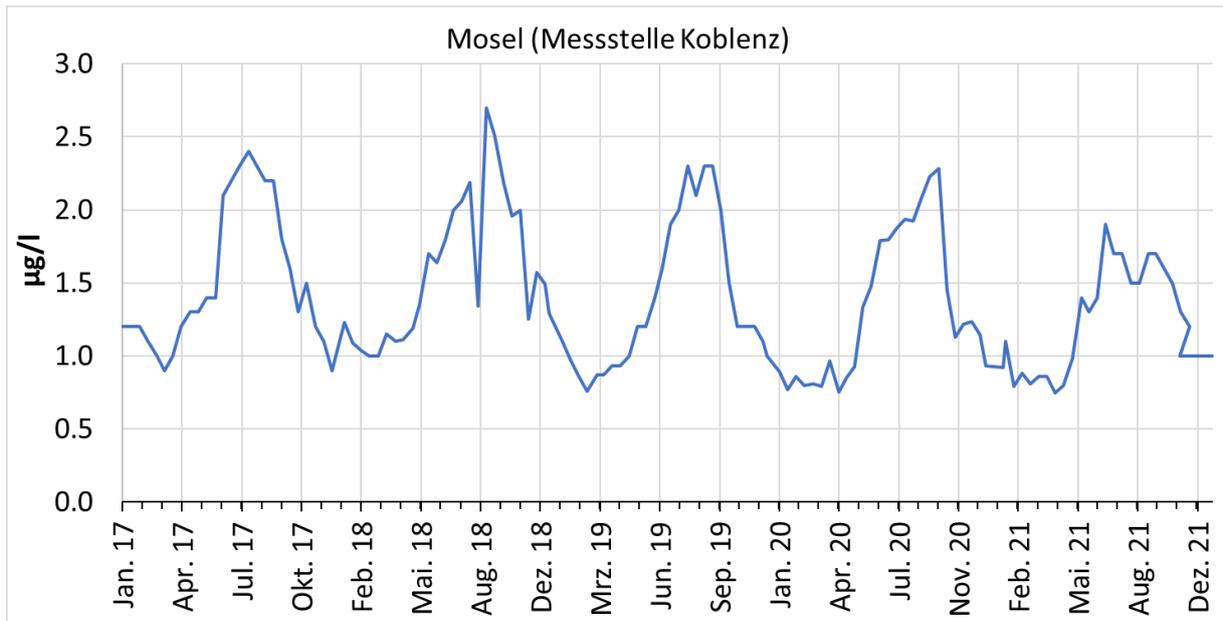


Abbildung 3: Arsenkonzentration [$\mu\text{g/l}$] im Jahresverlauf (Stichproben) in der gelösten Phase, beispielhaft für die Mosel (Messstelle Koblenz) von 2017 bis 2021.

Vorkommen/Eigenschaften/Verwendung

Arsen wird wegen seiner metallischen aber auch nicht-metallischen Eigenschaften zu den Halbmetallen (Metalloiden) gezählt. Arsen kommt in Mineralen häufig sulfidisch gebunden vor (chalkophil). Meist liegen die natürlichen Gehalte von Arsen in Böden zwischen 0,1 mg/kg und 20 mg/kg.⁴ In stark belasteten Gebieten in Deutschland können Konzentrationen bis zu mehreren Hundert mg/kg nachgewiesen werden.⁴ In Gewässern ist Arsen häufig an Oxidations- und Reduktionsreaktionen, Methylierungen, Ionenaustausch, Ausfällung und Adsorptionsreaktionen beteiligt und verhält sich demnach zwischen den Umweltmedien Luft, Wasser und Boden im Vergleich zu anderen Elementen sehr mobil.^{5,6}

Die wichtigsten anorganischen Arsenverbindungen in Gewässern sind die arsenige Säure (H_3AsO_3), die Arsensäure (H_3AsO_4) und deren Salze (Arsenite und Arsenate) sowie Arsensulfide.⁷ Im Vergleich zu anderen Elementen kommt Arsen natürlicherweise in einer Vielzahl verschiedener anorganischer und organischer Verbindungen vor. Organismen können aufgenommene anorganische Arsenverbindungen in organische Verbindungen umwandeln. So ist Arsen in Fisch in Form der organischen Verbindung Arsenobetain als vergleichsweise große (hohe Molekülmasse) und weitestgehend unbedenkliche Verbindung vorhanden.⁸ Arsen kann sich in Organismen und der Nahrungskette anreichern und unter anderem das Wachstum von Pflanzen beeinträchtigen (weshalb es auch als Herbizid eingesetzt wurde).^{5,9,10} In weiten Teilen der Welt ist arsenhaltiges Grundwasser ein massives Problem für die menschliche Gesundheit. Dies ist in Deutschland glücklicherweise nicht der Fall.

Die International Agency for Research on Cancer (IARC) hat Arsen und anorganische Arsenverbindungen als humankarzinogen eingestuft.¹¹ Die Toxizität von Arsen ist stark abhängig von der chemischen Wertigkeit (Oxidationsstufe) und der Art der Verbindung.⁷ Insbesondere die Verbindungen mit dreiwertigem Arsen (z. B. Arsin (gasförmig), Trimethylarsin (gasförmig) oder Arsenit) sind stark giftig und verursachen bei akuter Vergiftung blutige Brechdurchfälle, Kreislaufprobleme bis hin zu Atemlähmungen.¹²

Neben den natürlichen Einträgen durch Verwitterung arsenhaltiger Gesteine und Böden sowie durch vulkanische Aktivitäten und der damit verbundenen diffusen Ausbreitung über die Atmosphäre, können anthropogene Einträge die Arsenkonzentration in der Umwelt über das natürliche Maß hinaus erhöhen. So ist Arsen etwa ein unerwünschter Nebenbestandteil von Düngemitteln. Arsenhaltige Zusätze in Futtermitteln (z. B. als Antibiotika) können hierfür eine Ursache sein.⁹ In der Industrie wird Arsen als Zusatz für die Blei- und Kupferlegierungen sowie als Dotierungsmittel in der Halbleitertechnik eingesetzt.⁴ Bis in die 80er Jahre wurde es als Pflanzenschutzmittel und bis 2004 als Holzschutzmittel in Form von Chrom-Kupferarsenat-Verbindungen verwendet.^{5,7} Vorrangig bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen (Kohleverbrennung) und bei der Metallgewinnung und -legierung, bei der Eisen- und Stahlerzeugung, der Glaserzeugung sowie von Hausfeuerungsanlagen wird Arsen emittiert.^{4,10} Auch bei der Herstellung von Mikrochips wird Arsengas verwendet.⁸ Arsen in Form von Arsenik findet zudem Anwendung in der Medizin als Krebsmedikament.¹³

Gesetzlicher Hintergrund

Arsen gehört zu den flussgebietspezifischen Schadstoffen zur Beurteilung des ökologischen Zustandes und des ökologischen Potenzials gemäß der OGewV. Für die Einstufung des ökologischen Zustands ist dort eine JD-UQN von 40 mg/kg für Schwebstoffe angegeben.¹ Dieser Wert ist auch als Grenzwert für den Arsengehalt in landwirtschaftlichem Dünger in der Düngemittelverordnung (DüMV) festgelegt.¹⁴ Eine Kennzeichnungspflicht für Düngemittel gilt ab einer Arsenkonzentration von 20 mg/kg.¹⁴

Der Arsen-Grenzwert nach der aktuellen TrinkwV von 10 µg/l entspricht dem in der Grundwasserverordnung (GrwV) angegebenen Schwellenwert.^{2,15} Ab dem 12.01.2036 ist ein Grenzwert von 4 µg/l für alle Wasserversorgungsanlagen verpflichtend.²

Es wird von einer natürlichen Hintergrundkonzentration (HK) für Arsen im Rhein und seinen Nebenflüssen von 1 µg/l ausgegangen.³ Arsen gehört zu den Rhein-relevanten Stoffen, für die die Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) sogenannte JD-UQN-Rhein – entsprechend den Regeln der WRRL – abgeleitet hat, die nicht rechtlich bindend sind. Die JD-UQN-Rhein der IKSR für Arsen in gelöster Phase für den Rhein und weitere Binnenoberflächengewässer liegt – wie bereits erwähnt – bei 1,5 µg/l (HK + 0,5 µg/l). Die zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN) für den Rhein und weitere Binnenoberflächengewässer in gelöster Phase beträgt 9 µg/l (HK + 8 µg/l).³ Im Auftrag des Umweltbundesamtes wurden Vorschläge für die Aktualisierung der JD-UQN im Rahmen der Novelle der Oberflächengewässerverordnung (2011) erarbeitet. Nach Wenzel et al. (2014) liegt ein JD-UQN-Vorschlag für die gelöste Phase von 1,3 µg/l, ein ZHK-UQN-Vorschlag von 6,6 µg/l und für Sedimente ein JD-UQN-Vorschlag von 8,59 mg/kg vor.¹⁶

Da Arsen auch in verschiedenen Lebensmitteln, z. B. in Reis und Reisprodukten, enthalten ist, gibt es seit 2016 EU-Grenzwerte für anorganisch gebundenes Arsen in reishaltigen Lebensmitteln.¹⁸ Die Verwendung von Arsen in Pestiziden ist in Deutschland seit 1974 nicht mehr zugelassen.⁴ Zudem wird seit Jahrzehnten der Einsatz von Arbeitsstoffen, die mehr als 0,3 Gew.-% Arsen enthalten, stark eingeschränkt.⁴

Was kann jeder/jede tun, um einen Beitrag zu geringeren Konzentrationen zu leisten?

Vor dem Hintergrund der toxischen und kanzerogenen Wirkung von Arsen auf Lebewesen sollte die Konzentration in der Umwelt so niedrig wie möglich sein. Um die Arsenkonzentration zu vermindern, können alle einen Beitrag leisten:

- 1) Es gilt die Faustformel: Fossile Energieträger (Kohle, Öl, Gas) sparen, damit wird die Arsenfreisetzung in die Atmosphäre vermindert und der Klimaschutz unterstützt.
- 2) Achten Sie darauf, dass arsenhaltige Produkte, wie z. B. Batterien (PbAs-Spezies), sachgerecht recycelt werden.⁷
- 3) Ressourcenschonender Konsum hilft auf verschiedenen Ebenen umweltbelastende Elemente wie Arsen nicht zu mobilisieren.

Quellen:

- 1 [Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer \(OGewV, 2016\)](#)
- 2 [Trinkwasserverordnung \(TrinkwV, 2023\)](#)
- 3 [Internationale Kommission zum Schutz des Rheins \(IKSR, 2009\)](#)
- 4 [Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Sachsen \(LFULG, 2018\)](#)
- 5 [Umweltprobenbank des Bundes \(n.a.\)](#)
- 6 [Koch \(1995\): Umweltchemikalien: Physikalisch chemische Daten, Toxizität, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten](#)
- 7 [Düster \(2007\): Methylierte Arsen- und Antimonspezies in Böden und Sedimenten](#)
- 8 [Bundesanstalt für Gewässerkunde \(BfG, 2008\)](#)
- 9 [Umweltbundesamt \(UBA, 2022\)](#)
- 10 [Institut für Medizinische Informatik, Biometrie und Epidemiologie \(IMIBE, 2004\)](#)
- 11 [Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH \(FoBiG, 2005\)](#)
- 12 [Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie, Bauen und Klimaschutz \(n.a.\)](#)
- 13 [Europäische Kommission \(EU, 2008\)](#)
- 14 [Düngemittelverordnung \(DüMV, 2012\), zuletzt geändert am 02.10.2021](#)
- 15 [Grundwasserverordnung \(GrwV, 2010\), zuletzt geändert am 12.10.2022](#)
- 16 [Wenzel et al. \(2014\): EQS-Datasheet: Environmental quality standard Arsenic](#)
- 17 [Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Sachsen \(LFULG, 2018\)](#)
- 18 [Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmitteltechnik \(LGL, 2019\)](#)

Kontaktpersonen bei Fragen zum Thema Arsen:

Anna-Lena Gerloff und Dr. Lars Düster
Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)
G4-Radiologie und Gewässermonitoring
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz
Tel.: +49-(0)261-1306-5464
E-Mail: gerloff@bafg.de