



Chemical combine Bitterfeld, Germany  
source: Kreismuseum Bitterfeld, Germany

## Greetings from the past

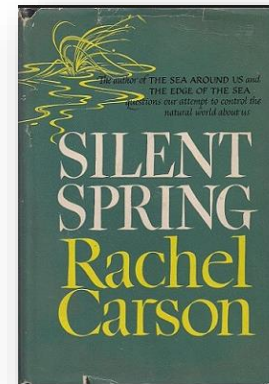
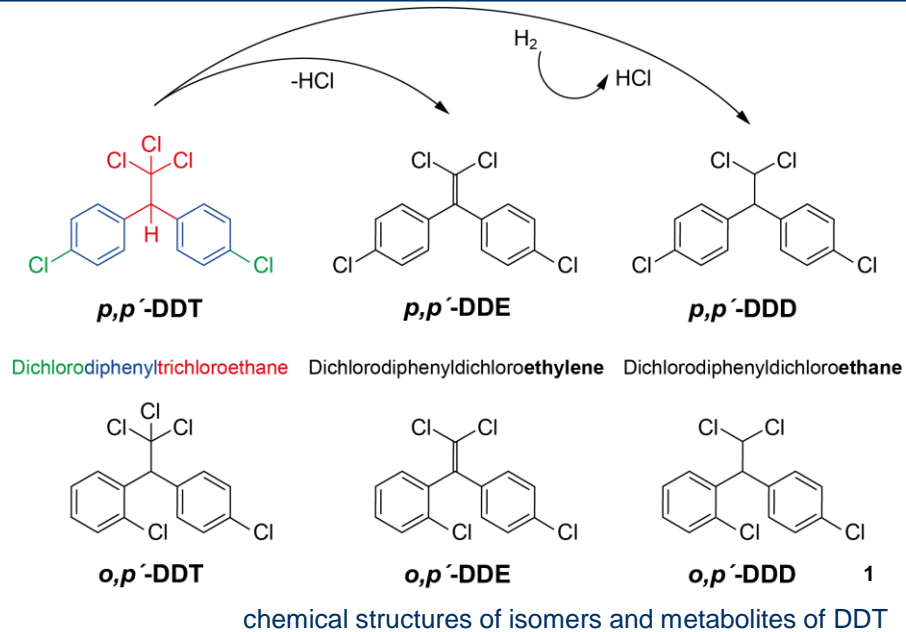
Development of DDX- and HCB- content in fresh suspended sediments

Ilka Carls, U. Ehrhorn, M. Bergemann & Dr. R. Schwartz

# From discovery to prohibition: DDT

## ➤ DDT - Dichlorodiphenyltrichloroethane

- ▶ DDT was first synthesized in 1874
- ▶ toxic and cancerogen chlororganic compounds
- ▶ insecticide, used since 1940s as a contact and stomach poison
- ▶ products: Gesarol, Neocid, Lauseto
- ▶ bioaccumulative, adsorptive and persistent
- ▶ a half-life between 837 to 6087 day ( $\approx 16,7$  years)
- ▶ DDT and some of its metabolites show endocrine-like effects (eggshell thinning)
- ▶ 1972 prohibition in West-Germany, 1974 in Czechoslovakia and from 1970 to the end of 1980ies successively prohibited in East-Germany
- ▶ The Stockholm Convention of 2001 prohibits production and application of DDT (only limited prod. & app. in disease control continues (e.g. malaria)).



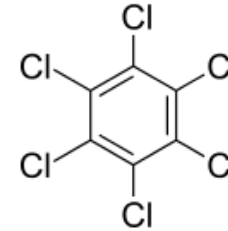
The risk of DDT-application was focused by the 1962 publication of **Rachel Carson's** book "Silent Spring"

# From discovery to prohibition: HCB

## ➤ HCB - Hexachlorobenzene

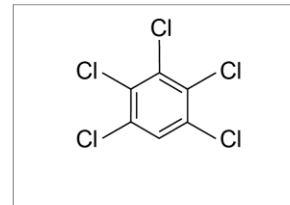
- ▶ Fungicide, introduced in 1945
- ▶ toxic organochloride
- ▶ formerly used as a seed treatment, especially on wheat to control the fungal disease bunt and also in wood preservatives
- ▶ bioaccumulative, adsorptive and persistent
- ▶ a half-life in soil between 3 and 6 years
- ▶ animal carcinogen and is considered to be a probable human carcinogen
- ▶ 1981 prohibition in West-, 1984 in East-Germany
- ▶ since 2004, a worldwide restriction or prohibition of use has been applied to the Stockholm Convention („dirty dozen“)

chemical structure of  
**Hexachlorobenzene**

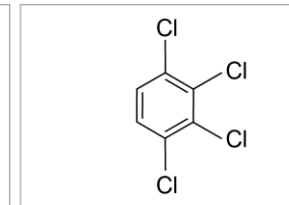


HCB metabolizes to:

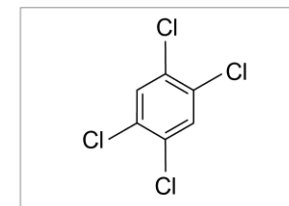
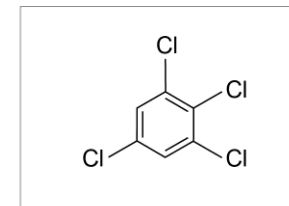
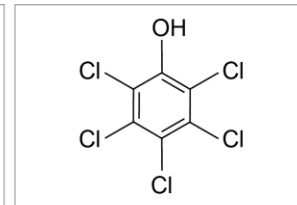
**Pentachlorobenzene**



**Tetrachlorobenzene**



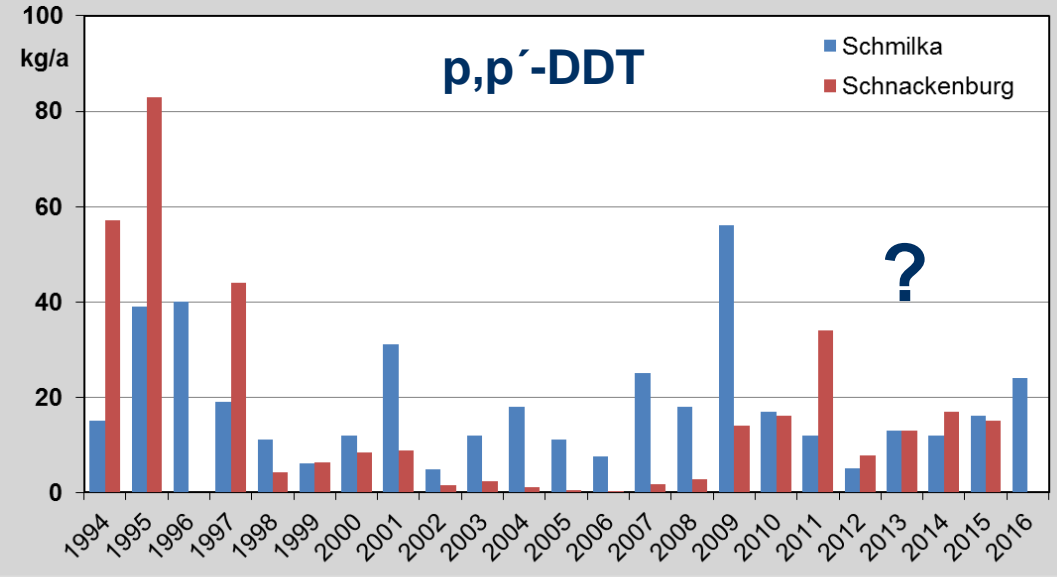
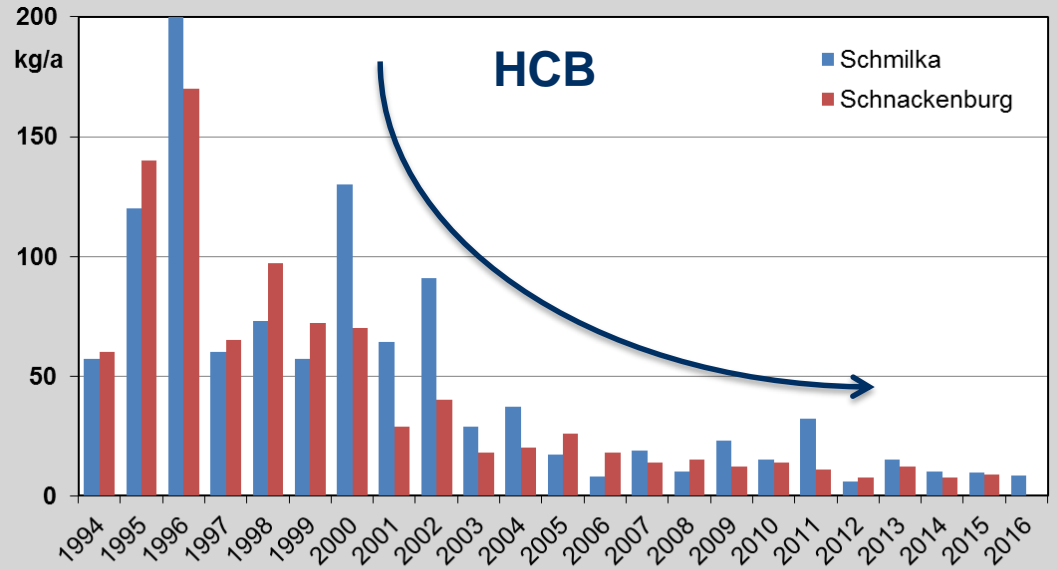
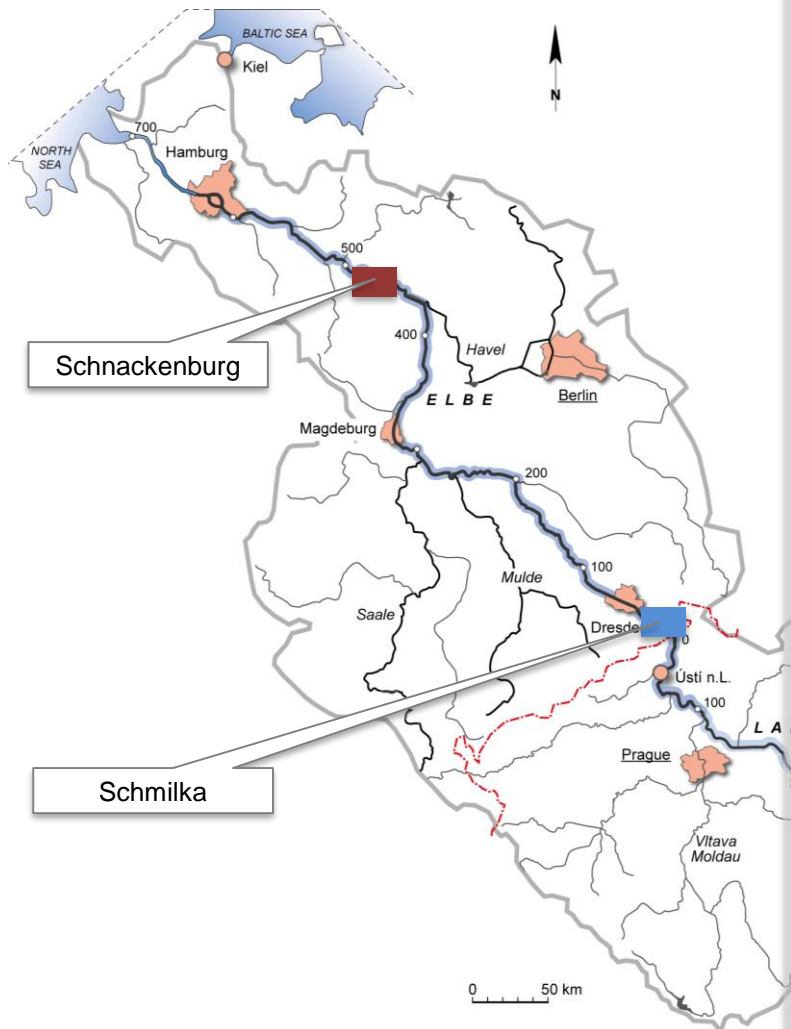
**Pentachlorophenol**



1

# Self-solving problem?

## particulate annual load



# Sediments on the move...



1



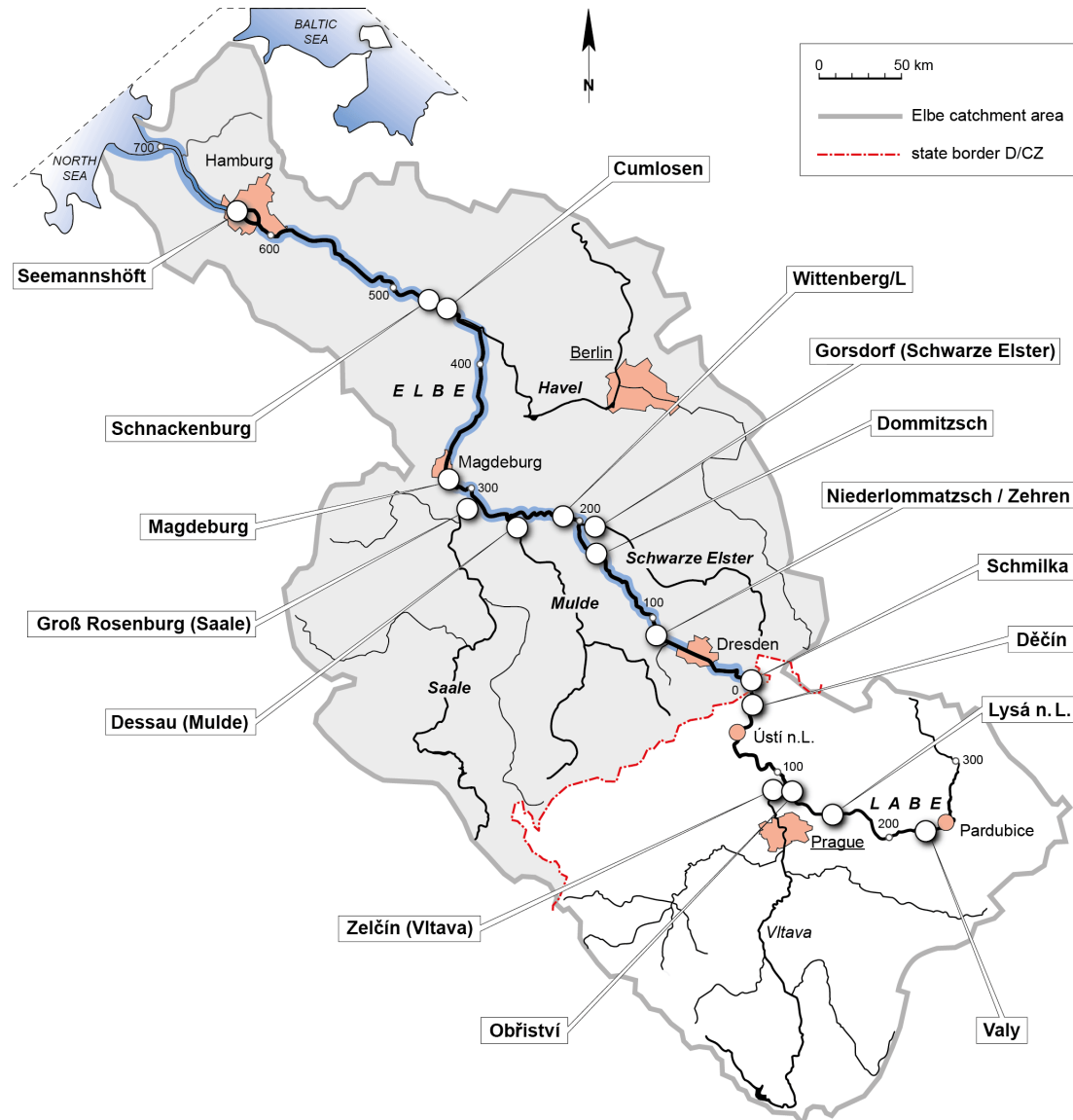
2



3



4





# Spatial and temporal development: HCB

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	
<b>Valy</b>	-	-	-	-	-	-	1,9	1,3	0,7	0,6	0,4	0,3	0,5	0,6	0,4	0,4	0,3	0,3	0,6	0,5	0,2	0,2	0,2	0,3	
<b>Lysá</b>	-	-	-	-	-	-	0,3	0,5	<0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	0,5	0,3	0,2	<0,2	<0,2	-	-	-	-	-	
<b>Obříství</b>	-	-	-	-	-	-	1,1	2,4	1,5	0,7	1,4	0,8	0,4	1,6	1,9	0,5	0,3	0,2	0,5	0,7	0,3	1,7	1,4	0,8	
<i>Vltava</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,4	-	-	0,2	0,2	0,3	0,2	0,7	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
<b>Děčín</b>	-	-	-	-	-	-	78	70	51	56	23	28	34	17	30	16	14	9,7	41	11	15	17	19	21	
<b>Schmilka</b>	46	24	32	60	36	47	56	44	27	74	16	20	14	6,6	10	9,8	9,0	4,6	8,9	3,3	11	9,6	13	9,0	
<b>Zehren</b>	58	13	7,6	37	23	36	38	45	22	35	11	8,7	7,6	3,8	6,4	7,3	7,4	4,6	5,7	2,9	5,8	5,5	8,8	6,3	
<b>Dommitzsch</b>	-	-	-	-	-	46	30	33	23	27	13	9,4	12	7,7	7,1	9,1	7,9	5,4	7,4	3,7	4,5	5,0	6,0	5,6	
<i>Schwarze Elster</i>	0,8	0,6	0,7	4,2	1,1	0,5	0,4	0,3	0,3	1,0	0,5	0,2	0,3	-	-	-	0,1	<0,1	0,2	0,1	0,1	<0,1	0,1	0,9	
<b>Wittenberg</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,1	10	8,7	9,1	8,9
<b>Mulde</b>	87	12	7,7	30	6,5	10	10	5,7	7,7	8,7	7,4	6,2	6,1	2,9	1,7	3,8	4,3	3,4	3,7	4,3	3,6	3,2	3,5	4,5	
<i>Saale</i>	15	3,3	3,4	1,4	0,9	1,0	1,1	1,4	1,0	0,9	0,8	1,3	1,0	0,6	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	1,2	0,6	
<b>Magdeburg</b>	16	9,0	16	-	10	9,9	8,0	12	9,3	7,7	5,2	4,9	6,4	9,0	2,1	3,0	4,3	2,2	3,7	3,8	3,0	3,8	1,5	2,4	
<b>Cumlosen</b>	-	8,1	-	31	10	11	-	6,6	6,5	4,9	3,1	3,9	5,9	2,6	2,0	2,2	6,3	1,5	2,9	3,3	2,5	3,8	4,0	5,2	
<b>Schnackenburg</b>	13	6,8	10	18	8,3	15	8,4	5,2	5,9	5,5	2,4	3,1	4,6	2,7	2,3	3,8	2,5	2,5	1,6	1,3	2,1	2,3	2,2	3,8	
<b>Bunthaus</b>	12	7,0	6,6	16	6,6	12	6,2	4,0	5,8	6,5	3,7	2,6	3,7	3,6	3,0	2,1	1,9	2,2	1,8	1,4	1,7	1,3	1,1	2,2	
<b>Seemannshöft</b>	2,6	2,7	2,9	9,1	2,2	2,5	1,8	1,1	0,8	1,6	1,1	0,6	0,6	0,6	0,6	1,1	0,5	0,9	0,8	0,4	0,5	0,3	0,3	0,2	



EF: Exceedance Factor

oSw = 17 µg HCB/kg  $\hat{=}$  SQI = 1,0

# Spatial and temporal development: p,p'-DDT

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
<b>Valy</b>	-	-	-	-	-	-	13	39	15	3,4	3,6	7,1	5,4	3,9	4,1	5,6	2,9	2,3	5,2	2,7	4,6	2,4	2,8	1,2
<b>Lysá</b>	-	-	-	-	-	-	4,7	7,3	8,8	7,2	3,0	5,2	4,3	3,1	3,8	3,9	2,1	2,5	1,9	-	-	-	-	-
<b>Obříství</b>	-	-	-	-	-	-	9,7	8,0	8,8	-	9,8	9,1	7,8	6,5	7,5	6,8	4,6	6,0	9,4	6,0	8,5	5,2	7,5	6,4
<i>Vltava</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	6,8	12	-	-	3,3	5,0	3,5	1,8	4,9	3,7	3,0	1,8	2,0	1,8	2,4	3,5
<b>Děčín</b>	-	-	-	-	-	-	282	246	1109	346	522	271	81	90	456	125	166	36	171	19	323	78	220	170
<b>Schmilka</b>	25	56	62	24	82	19	28	22	75	21	43	62	48	30	73	87	132	29	26	18	65	61	172	156
<b>Zehren</b>	73	35	79	12	70	18	24	22	44	26	30	92	39	29	67	62	73	39	44	27	66	56	97	118
<b>Dommitzsch</b>	-	-	-	-	-	18	20	15	38	19	32	109	69	87	57	98	91	56	70	43	60	93	92	114
<i>Schwarze Elster</i>	3,3	1,8	7,9	7,5	5,5	57	21	15	76	5,3	2,7	2,8	3,6	-	-	-	1,3	-	2,8	4,6	1,1	1,1	1,0	6,6
<b>Wittenberg</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	61	72	70	126
<i>Mulde</i>	1017	526	309	233	55	84	95	46	94	86	53	39	39	16	7,4	33	25	27	21	22	32	15	18	28
<i>Saale</i>	0,9	14	14	<6,7	9,7	11	7,2	4,6	4,7	3,7	5,0	7,6	2,9	2,5	0,9	9,3	4,3	6,6	4,9	4,0	3,0	2,0	5,8	5,2
<b>Magdeburg</b>	59	49	51	28	44	39	40	47	74	24	27	72	29	39	41	41	29	29	32	38	37	31	17	42
<b>Cumlosen</b>	-	53	-	32	33	11	25	34	27	14	19	15	32	<0,2	21	21	30	9,9	40	60	17	23	25	56
<b>Schnackenburg</b>	25	38	46	<6,7	36	4,9	6,7	5,3	7,8	1,0	1,6	0,9	0,3	0,1	1,6	2,8	25	18	28	11	13	25	23	63
<b>Bunthaus</b>	14	34	39	55	43	48	27	13	13	19	17	35	18	12	13	16	13	12	16	14	8,8	9,9	5,6	22
<b>Seemannshöft</b>	5,9	4,7	31	9,5	3,8	9,1	2,1	3,1	1,2	5,0	2,2	0,9	1,1	1,3	1,6	3,0	2,4	4,2	5,3	2,0	2,6	<1,7	1,8	<1,7



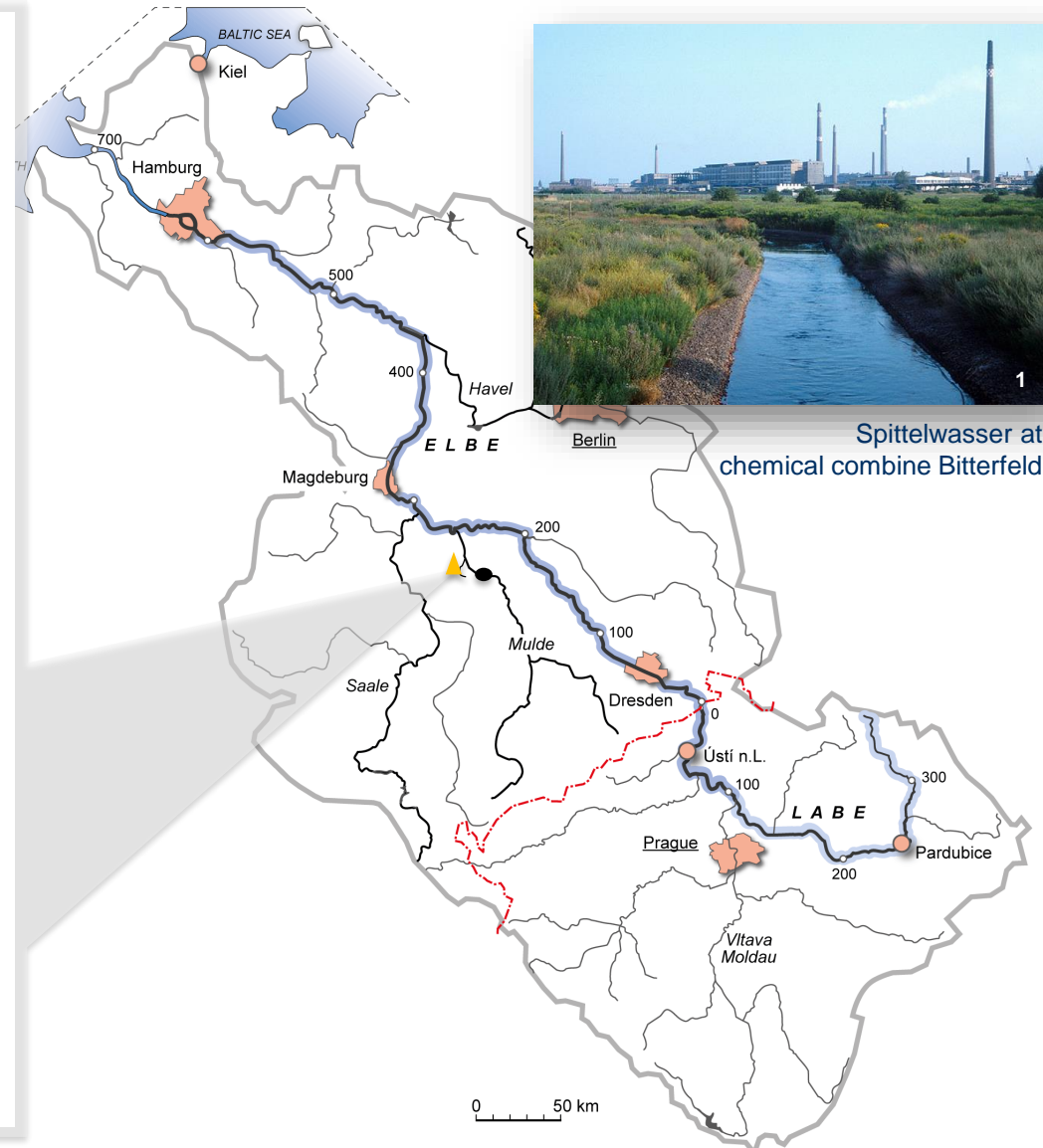
EF: Exceedance Factor

$$oSw = 3 \mu\text{g p,p'-DDT/kg} \triangleq SQI = 1,0$$

# From past to now - historical pollution source DE

## Spittelwasser, Bitterfeld

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Mercury	14	12	-	8,8	8,7	12	11	12
Cadmium	1,5	1,6	-	1,1	1,1	1,4	1,7	1,8
Lead	2,1	2,1	-	1,5	1,5	2,0	2,1	2,1
Zinc	1,2	1,3	-	1,1	1,1	1,6	1,7	1,6
Copper	0,7	0,7	-	0,5	0,5	0,7	0,7	0,9
Nickel	0,8	0,8	-	0,9	0,7	1,0	1,3	1,0
Arsenic	2,4	2,3	-	1,9	2,0	1,9	1,9	1,4
Chrome	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
α-HCH	339	219	156	140	307	229	222	224
β-HCH	706	388	275	272	734	406	280	184
γ-HCH	14	14	11	9,0	22	45	20	14
p,p'-DDT	159	193	66	68	86	93	108	115
p,p'-DDE	18	13	16	9,1	13	16	13	14
p,p'-DDD	191	142	111	95	171	157	130	103
PCB-28	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3
PCB-52	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4
PCB-101	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4
PCB-118	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3
PCB-138	0,6	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6
PCB-153	0,6	0,3	0,3	0,2	0,4	0,6	0,6	0,8
PCB-180	0,3	0,2	0,2	0,1	0,3	0,4	0,4	0,4
PeCB	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
HCB	24	18	16	13	13	13	20	21
Benzo(a)pyrene	0,6	0,6	0,5	0,4	0,3	0,6	0,6	0,7
Anthracene	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4
Fluoranthene	4,8	4,9	3,9	3,6	1,7	3,1	3,7	4,0
Sum 5 PAH	0,7	0,8	0,6	0,6	0,4	0,7	0,7	0,9
Tributyltin	63	43	30	68	105	143	104	97
Dioxins + Furans	54	42	26	23	29	42	39	21



Spittelwasser at chemical combine Bitterfeld

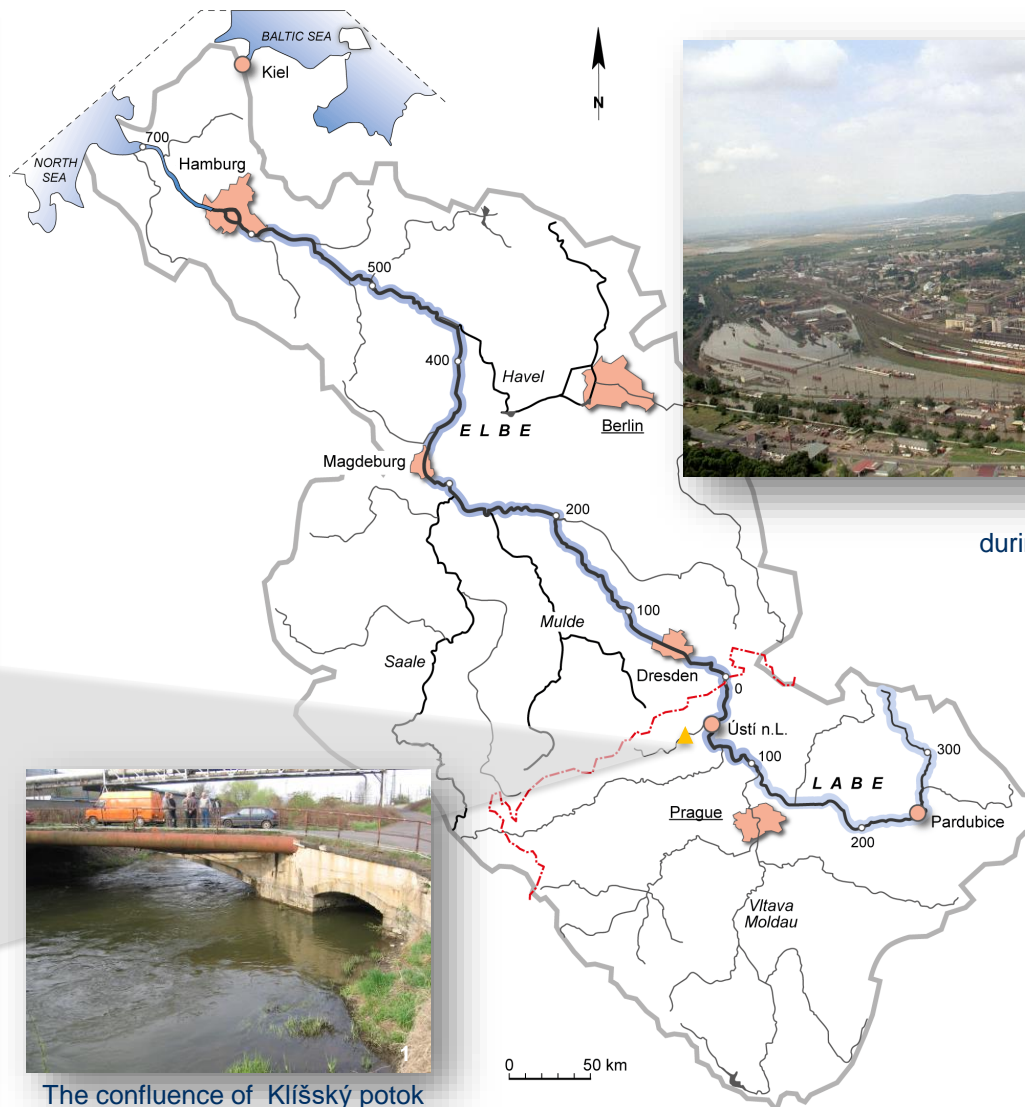


# From past to now - historical pollution source CZ

## Bílina bel. mth. Klíšský potok

2013

Mercury	17
Cadmium	2,0
Lead	3,1
Zinc	1,0
Copper	0,9
Nickel	1,4
Arsenic	1,9
Chrome	0,1
α-HCH	<3,3
β-HCH	1,2
γ-HCH	3,3
p,p'-DDT	137
p,p'-DDE	6,8
p,p'-DDD	<1,6
PCB-28	<0,3
PCB-52	<0,3
PCB-101	0,6
PCB-118	0,5
PCB-138	1,1
PCB-153	1,8
PCB-180	1,1
Sum 7 PCB	-
PeCB	<0,1
HCB	24
Benzo(a)pyrene	533
Anthracene	307
Fluoranthene	3160
Sum 5 PAH	448
Tributyltin	-
Dioxins + Furan	-



The confluence of Klíšský potok into Bílina

# From past to now - recent pollution sources CZ

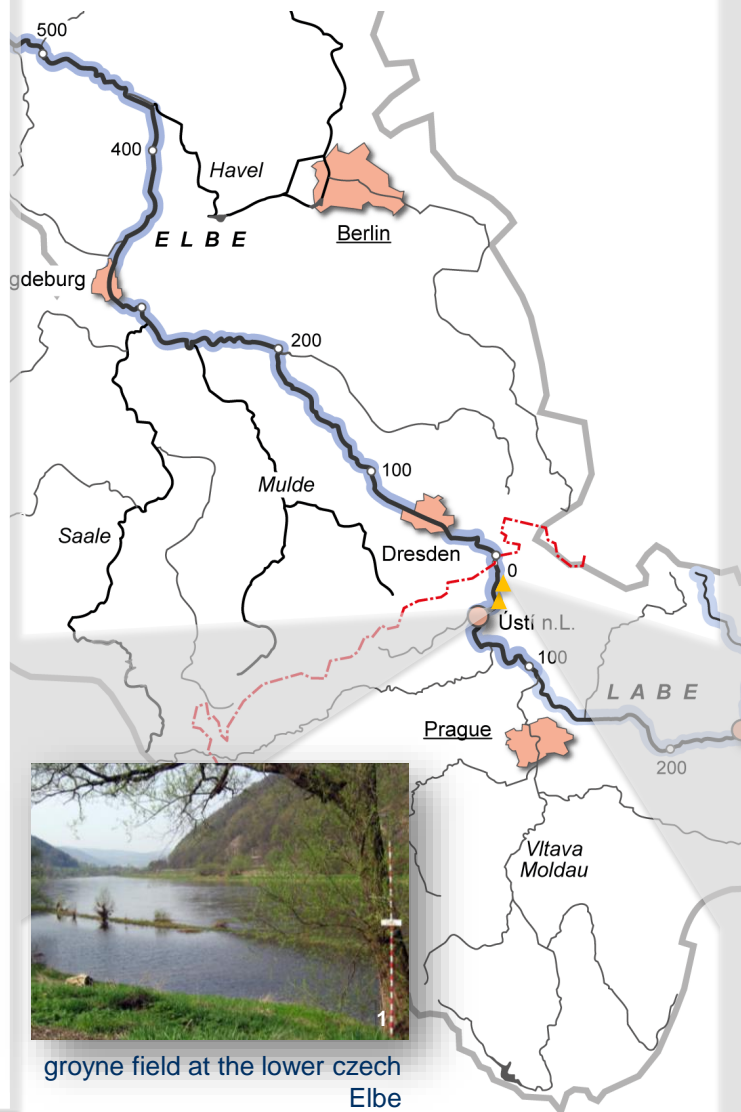


## Groyne field L9 (Labe, Malé Březno)

right bank, Labe-km 755,86 - 755,95

05/2013 07/2013

	05/2013	07/2013
Mercury	3,2	8,5
Cadmium	1,6	2,1
Lead	2,1	3,3
Zinc	0,8	1,1
Copper	0,6	1,1
Nickel	1,0	1,1
Arsenic	0,6	1,6
Chrome	0,2	0,2
α-HCH	<2,0	<2,0
β-HCH	<0,6	<0,6
γ-HCH	<2,0	<2,0
p,p'-DDT	19	49
p,p'-DDE	2,1	6,3
p,p'-DDD	4,7	331
PCB-28	0,5	0,2
PCB-52	1,1	0,4
PCB-101	1,1	0,5
PCB-118	0,2	0,2
PCB-138	2,2	0,9
PCB-153	2,6	1,3
PCB-180	2,2	0,9
PeCB	<0,1	<0,1
HCB	1,5	14
Benzo(a)pyrene	1138	1585
Anthracene	810	5968
Fluoranthene	4720	10400
Sum 5 PAH	735	1012
Tributyltin	<0,1	<0,1
Dioxins + Furans	-	-



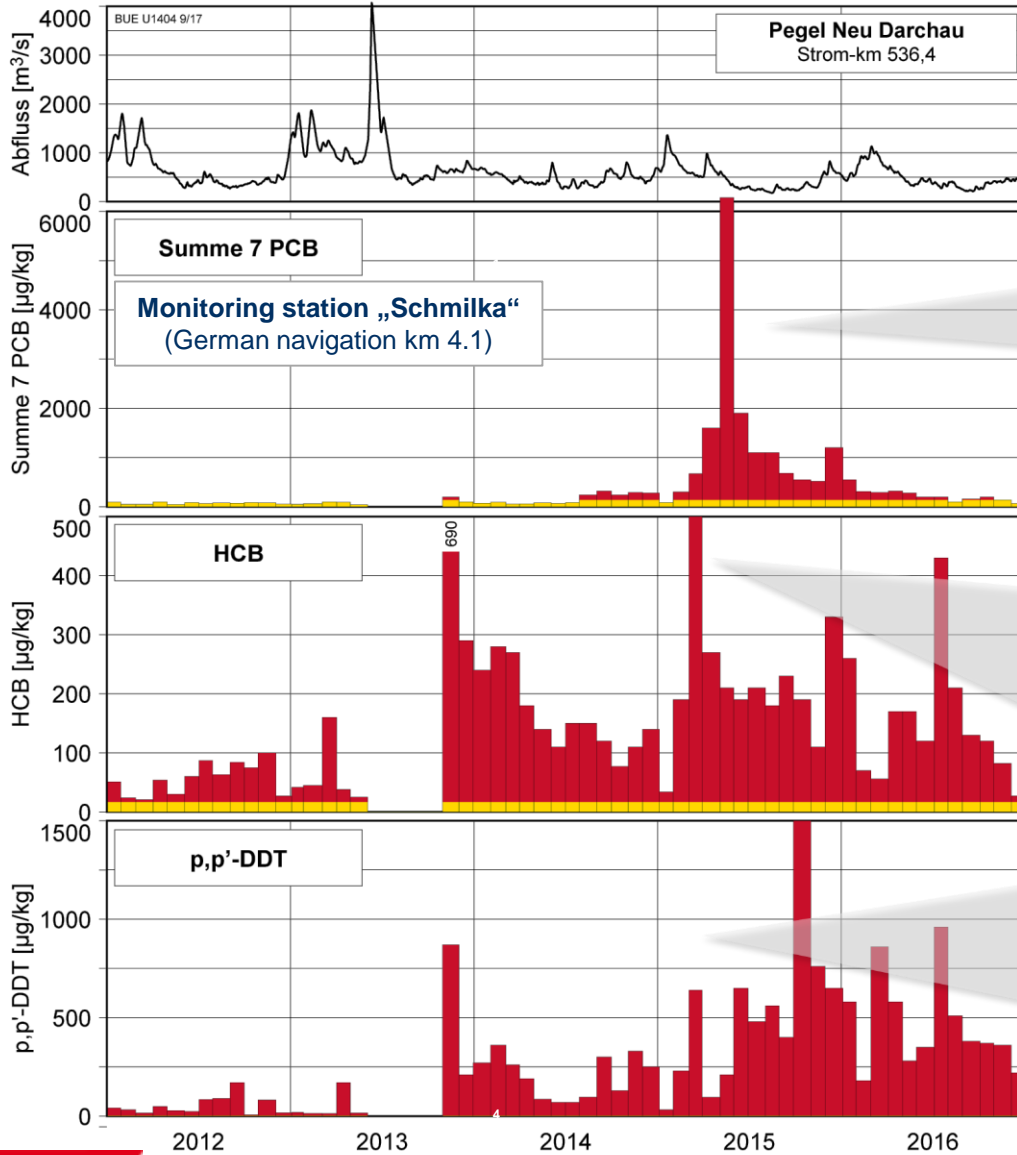
## Groyne field L8 (Labe, Malé Březno)

right bank, Labe-km 755,53 - 755,70

08/2012 05/2013 07/2013

	08/2012	05/2013	07/2013
Mercury	0,4	2,6	9,6
Cadmium	0,9	1,3	1,8
Lead	1,4	2,2	4,5
Zinc	0,3	0,7	1,2
Copper	0,5	0,5	1,3
Nickel	0,9	1,0	1,6
Arsenic	0,6	0,8	1,3
Chrome	0,1	0,2	0,3
α-HCH	<2,0	<2,0	<2,0
β-HCH	<0,6	<0,6	<0,6
γ-HCH	<2,0	<2,0	<2,0
p,p'-DDT	<1,0	50	707
p,p'-DDE	<0,4	6,0	33
p,p'-DDD	<0,9	6,9	235
PCB-28	<0,1	0,2	0,3
PCB-52	<0,1	0,2	0,3
PCB-101	<0,1	0,6	0,8
PCB-118	<0,1	0,2	0,3
PCB-138	<0,1	1,5	2,6
PCB-153	<0,1	1,7	3,7
PCB-180	<0,1	1,6	3,4
PeCB	<0,1	<0,1	0,1
HCB	0,4	1,1	155
Benzo(a)pyrene	<8,3	772	1733
Anthracene	16	681	2087
Fluoranthene	68	4760	11400
Sum 5 PAH	<2,0	454	1070
Tributyltin	<0,1	<0,1	<0,1
Dioxins + Furans	-	-	-

# Time independent events



DDX & HCB

## Primary point source



Railway bridge in Ústí nad Labem

## Secondary diffuse source

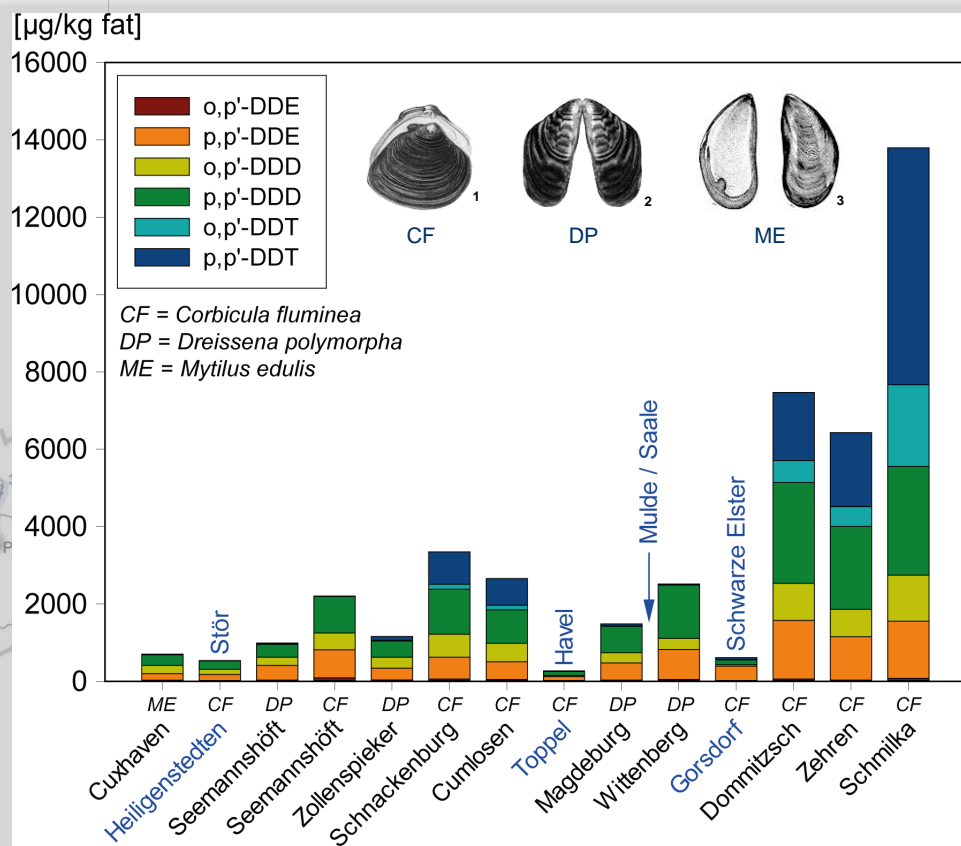


Dredging in the Czech Elbe, use of the underwater bulldozer "Komatsu"



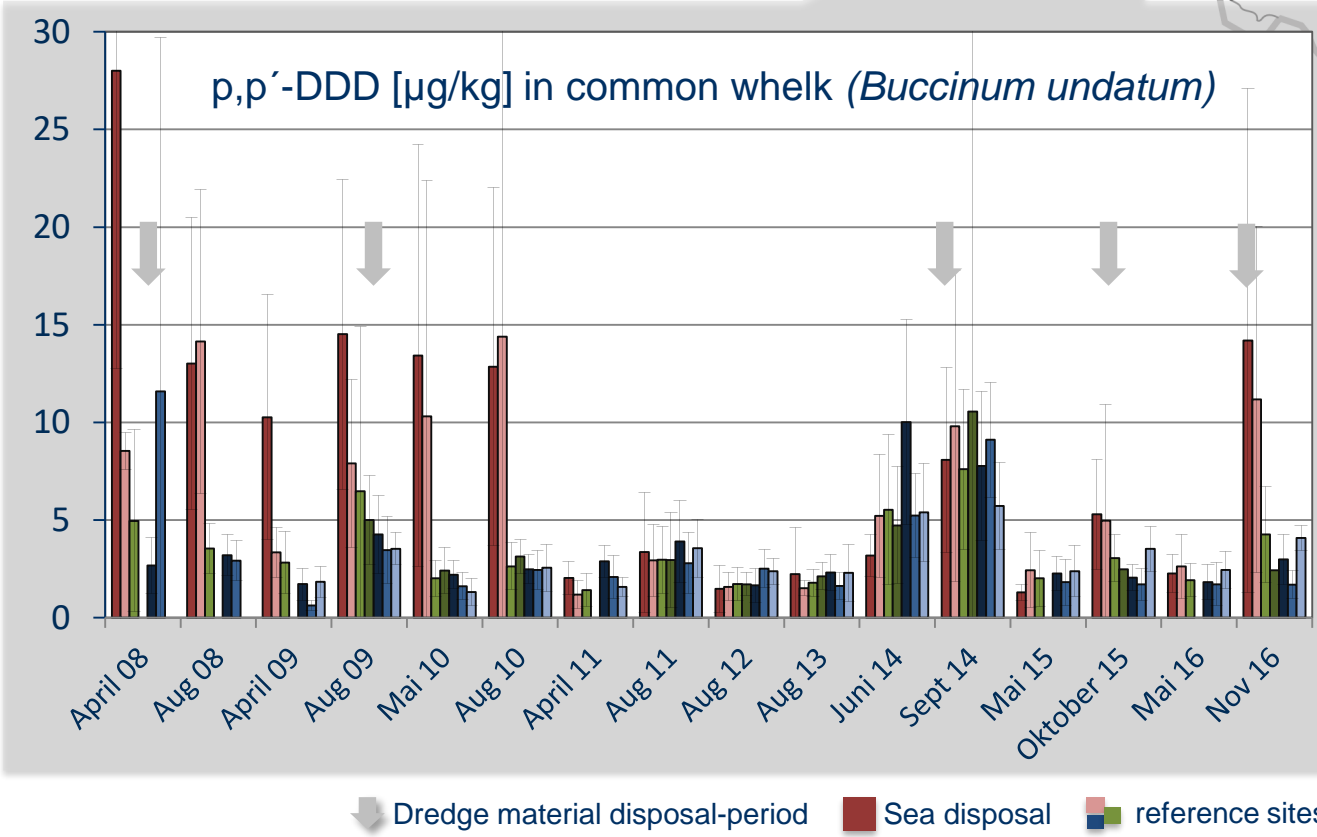
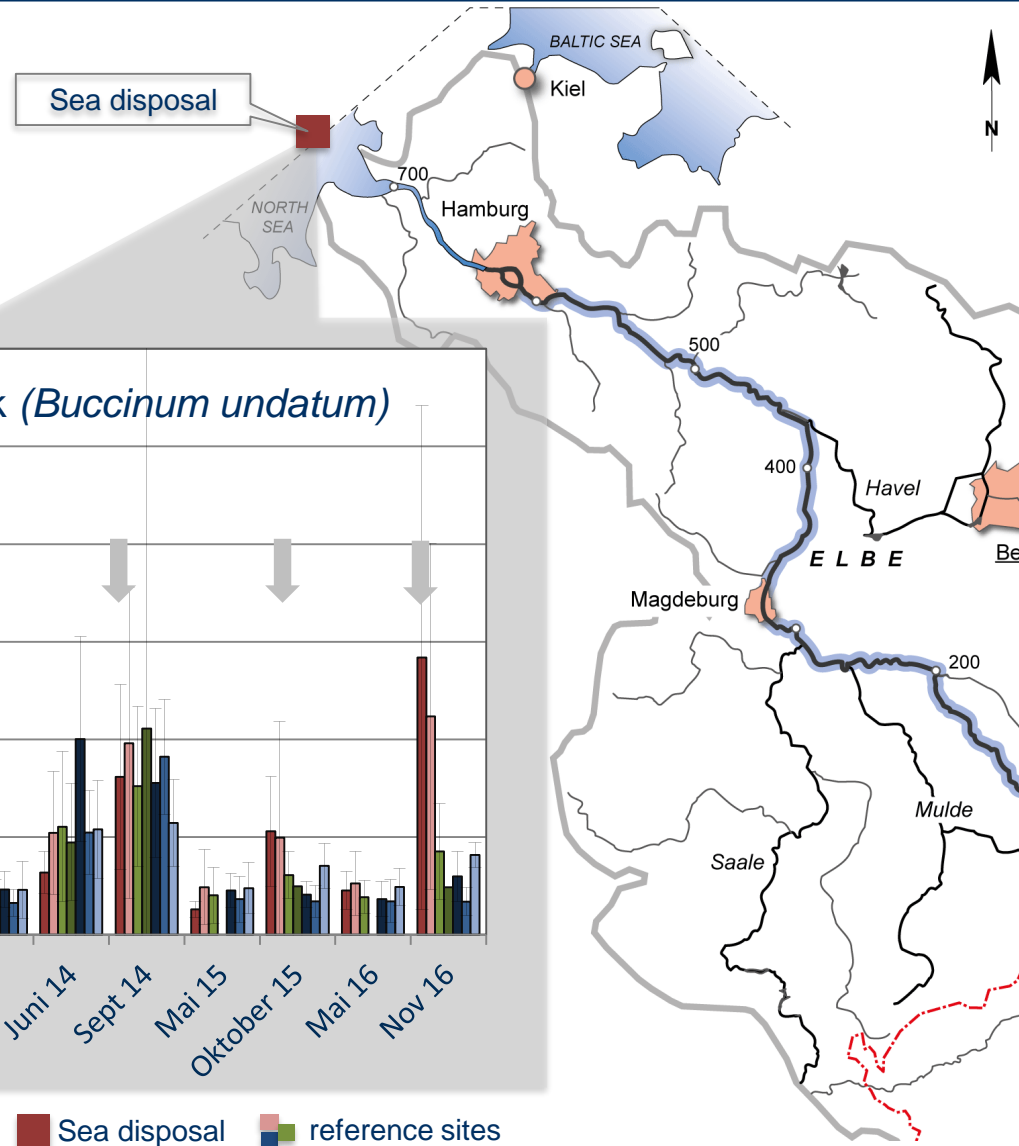
## Development of DDx-concentrations in mussels in the Elbe in 2016

pool samples [n= 8 to 20 individuals]



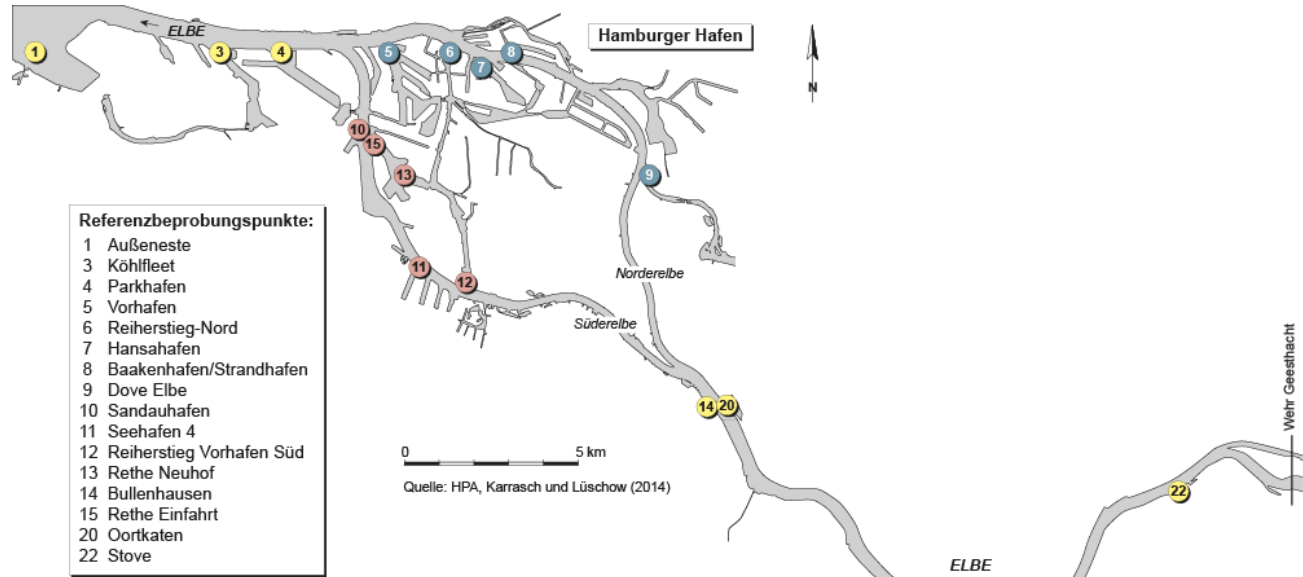


# Effects in the marine environment





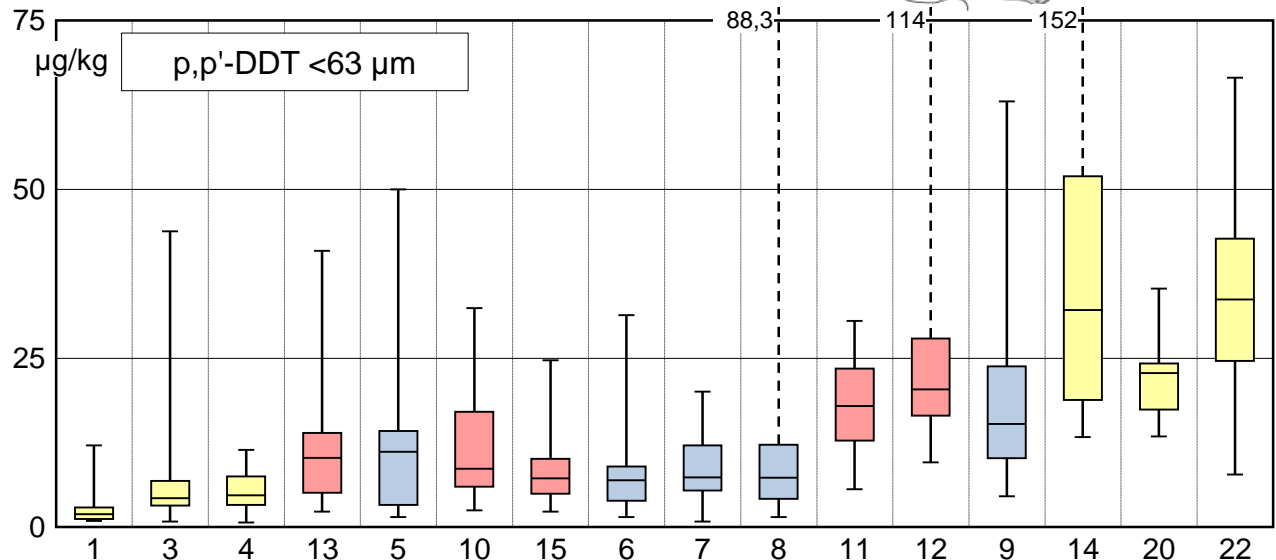
# Quality of dredged material (Port of Hamburg)



## Limits for handling dredged material (GÜBAK)

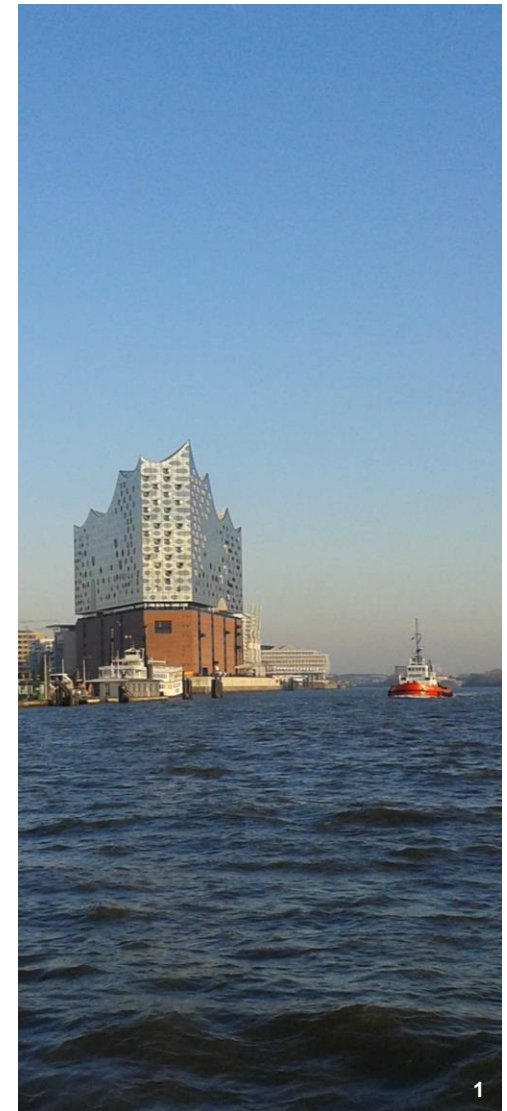
	Coastal waters	
< 63µm	TV1*	TV2*
DDT	1	3
DDE	1	3
DDD	2	6

\* Treshold Values



# Conclusion

- ▶ **Need to act remains!**
- ▶ 30 years after the ban. Pollutant does not disappear, distribution in the environment
- ▶ occurrence of long-distance transport
- ▶ discharge decides: river transport or floodplain deposition
- ▶ increasing pollutant transfer into the food web is proven
- ▶ remobilization of old sediments (triggered by maintenance work, flood events) creates load conditions comparable to times before prohibition
- ▶ upstream interference influences actions downstream
- ▶ prevent repetition! Minimizing risk by removal of HotSpots
- ▶ Using the International river basin community as an expert committee and political forum!





**Děkuji vám za pozornost!**

**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!**

