

## 6.01 AOX/TOC

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 29-33; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 18-19; HLUg 2003a (für 1999-2001), S. 2-6  
 Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 1-6

### I. Allgemeine Angaben

Der Summenparameter AOX gibt die Gesamtmenge der an Aktivkohle adsorbierbaren, schwach bis mittelpolaren organischen Halogene an. Er kann in der wässrigen Phase oder auch im Feststoff bestimmt werden. Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurden normalerweise nur Feststoffproben auf AOX untersucht, 2002/2003 jedoch auch das Wasser im Ablauf von Kläranlagen.

Organohalogenverbindungen zählen zu den prioritären Umweltschadstoffen. Sie sind lipophil, werden i.d.R. nur langsam abgebaut und akkumulieren in der Nahrungskette. Ihnen und damit dem Summenparameter AOX kommt toxikologisch/ökotoxikologisch große Bedeutung zu. Die meisten Angaben in diesem Kapitel beziehen sich auf Messungen des AOX.

Ebenfalls bestimmt wurde der Feststoffgehalt an TOC (Total Organic Carbon). Der TOC ist ein Summenparameter, der den gesamten in organischen Molekülen gebundenen Kohlenstoff umfasst. Er ist eine Kenngröße für die Belastung von Abwasser und Oberflächenwasser mit organischen Stoffen.

### II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.01.1: AOX/TOC – Messdaten 1991-2003</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächengewässer</b> Schwebstoff	AOX	1991-2000	zwischen 10 und 20 Oberflächengewässer, davon 9 durchgehend; Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
		2002/2003	6 Oberflächengewässer
	TOC	1991-2000	zwischen 5 und 21 Oberflächengewässer, davon 3 durchgehend; Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau (1995-2000)
		2002/2003	11 bzw. 8 Oberflächengewässer; 2-13 Messwerte/Jahr
Sediment	AOX	1991-2001	zwischen 1 und 6 Oberflächengewässer
	TOC	1991-2001	zwischen 1 und 6 Oberflächengewässer; Hafenbecken/Altrheinarme (1997/1998, 2000)
<b>2. Kommunale Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	AOX	2002	9 KKA
	AOX	2002/2003	9 KKA
		TOC	2002/2003
Ablauf (Schwebstoff)	AOX	2002/2003	9 KKA
	TOC	2002/2003	8 KKA

Klärschlamm	AOX	1991-1996	zwischen 1 und 3 KKA
	TOC	2002/2003	8 bzw. 9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen</b>			
Ablauf (Wasser)	AOX	2002	6 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	AOX	2002/2003	5 bzw. 6 IKA
	TOC	2002/2003	5 bzw. 6 IKA
Klärschlamm	AOX	1991-2001	zwischen 4 und 8 IKA, davon 4 durchgehend
		2002/2003	6 IKA
	TOC	2002/2003	6 IKA

Im Rahmen der regelmäßigen Überprüfung der chemischen Gewässergüte der hessischen Fließgewässer werden AOX und TOC außerdem in Wasserproben an den Messstellen des hessischen Gewässergüte-Messnetzes (HGM) gemessen (HLUG 2002).

### **III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

#### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Mit dem AOX werden vornehmlich organische Halogen-Verbindungen anthropogenen Ursprungs erfasst, die i.d.R. in der Natur selbst nicht vorkommen. Der AOX ist insofern ein wichtiger Parameter der Umweltvorsorge. Daneben werden mit dem AOX auch halogenorganische Verbindungen natürlichen Ursprungs erfasst, die in Wasser, Boden und Sediment gebildet werden. Jedoch besteht weitgehend Unkenntnis darüber, wie groß ggfs. der Anteil einer natürlichen Hintergrundbelastung mit AOX zu veranschlagen ist (vgl. Fokuhl 1999; Schulze-Rettmer 2001; Müller 2003). Viele der Halogenverbindungen sind schwer abbaubar. Der AOX von Abwässern ist ein abgabepflichtiger Schmutzfrachtparameter, der gemessen an der Abgabelast im Vergleich zum CSB (Chemischer Sauerstoff-Bedarf) als deutlich belastender für die Gewässer eingestuft wird. Der TOC ist neben dem CSB eine wichtige Kenngröße für die Belastung eines Oberflächengewässers mit organischen Stoffen, die natürlichen oder anthropogenen Ursprungs sein können. Für die Höhe des TOC spielen auch Faktoren wie Vegetation, Klima/Temperatur (als Wachstumsfaktor) u.ä. eine wichtige Rolle. Beide Summenparameter sind übergreifende Belastungsindikatoren, erfassen jedoch unterschiedliche Parameter. In beiden Fälle liegt, wie weiter unten anhand der Schwebstoffdaten gezeigt wird, die Spanne zwischen weniger und stärker belasteten Gewässern etwa bei 1:3. Dabei bewegt sich die Variationsbreite der Werte in den einzelnen Gewässern über den gesamten Beprobungszeitraum seit 1991 (Mittelwerte, Minimum zu Maximum) beim AOX zwischen 1:2 und 1:4, beim TOC zwischen 1:2 und 1:3.

Die AOX-Einträge setzen sich zusammen aus Belastungen aus kommunalen Kläranlagenabläufen, Einleitungen von Industrie und Gewerbe und aus diffusen Belastungen. Letztere machten Anfang der 90er Jahre ca. ein Drittel aus (Abschätzungen für die Ruhr), wobei sie hauptsächlich durch oberflächennahes Grundwasser sowie trockene und nasse Deposition zustande kamen (ATV-Arbeitsgruppe 1993). Beim häuslichen Abwasser betrug der Anteil durch Wasch- und Reinigungsmittel an der AOX-Gesamtbelastung 20-40 Prozent (Hagendorf 1992). Zur Entwicklung der AOX-Gehalte in Oberflächengewässern lässt sich generell festhalten, dass ein erheblicher Rückgang sowohl an leicht- wie auch schwerflüchtigen Organohalogen-Verbindungen seit den achtziger Jahren stattgefunden hat (Brauch/Jülich 1996). U.a.

hat dazu der Verzicht auf die Chlorbleiche in der Zellstoff- und Papierindustrie beigetragen. Im Rhein sanken die AOX-Frachten zu Beginn der 90er Jahre. Seit 1992 liegen sie etwa auf demselben Niveau (300 t/a bei Basel, 800 t/a bei Düsseldorf). Die AOX-Konzentrationen im Rhein und seinen Nebenflüssen zeigten im Zeitraum 1996-2000 nur geringfügige Veränderungen. (RIWA 2002).

Das Umweltbundesamt hat eine Gesamtberechnung der *punktuellen* AOX-Einträge für die Bundesrepublik durchführen lassen (Böhm et al. 2000; Bezugsjahre: 1993-1997 für kommunale, 1997 für industrielle Einleiter). Daraus geht hervor, dass knapp 50 Prozent der AOX-Einträge aus industriellen Direkteinleitungen und 50 Prozent aus kommunalen Kläranlagen stammen. Mit Abstand die wichtigsten Einleiterbranchen waren im genannten Zeitraum die Chemische Industrie (rd. 80 Prozent der industriellen Direkteinleitungen), gefolgt von der Zellstoff-, Papier- und Pappe-Industrie (13 Prozent) sowie dem Bereich Wasseraufbereitung/Kühlsysteme. Die Gesamtfracht aus den genannten Quellen wurde auf 837 t/a AOX berechnet. Rund die Hälfte der industriellen Einleitungen stammte von sechs Unternehmen, die in den Rhein einleiten. Darunter sind zwei oberhalb des hessischen Rheinabschnitts gelegene Unternehmen (Ciba-Geigy/Grenzach-Whylen und BASF/Ludwigshafen, mit zusammen rd. 44 Prozent der AOX-Einleitung der sechs industriellen Großeinleiter) sowie als größter hessischer Einleiter InfraServ/Höchst, auf den rd. 9,5 Prozent der Einleitung der sechs Großen in das Flussgebiet des Rheins entfielen.

Bei der Bewertung der Messgröße AOX ist zu berücksichtigen, dass bestimmte polare Chlorverbindungen (z.B. Chlorethanol oder Chloressigsäure) nur schlecht an Aktivkohle binden und daher nur teilweise registriert werden.

Die Verteilung des AOX zwischen Wasser- und Schwebstoffphase wurde aus Messungen, in denen der AOX sowohl im Wasser als auch im Schwebstoff hessischer Fließgewässer bestimmt wurde, abgeschätzt: Der schwebstoff-gebundene AOX-Anteil ließ sich zu 2-5 Prozent berechnen (vgl. HLFU 1997).

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität von AOX

Da es sich beim AOX um einen Summenparameter handelt, können keine direkten und allgemeingültigen Angaben zur Toxizität/Ökotoxizität getroffen werden. Der Summenparameter erfasst gleichermaßen toxische und weniger bzw. nichttoxische Verbindungen (zu letzteren gehören z.B. jodorganische Verbindungen aus Röntgenkontrastmitteln in Krankenhausabwässern; vgl. Steger-Hartmann et al. 1998; Brauch/Sacher 2001). Zugleich werden toxische Verbindungen wie Chloressigsäure nicht erfasst.

Generell zählen die Organohalogenverbindungen jedoch zu den Umweltstoffen mit besonderer toxikologischer/ökotoxikologischer Relevanz. Die Einführung von Halogenen, speziell von Chlor, in organische Moleküle erhöht im Allgemeinen deren Lipophilie sowie biologische Reaktivität und ist nahezu regelmäßig mit einer Verstärkung ihres toxischen Wirkpotentials verbunden (Henschler 1994). Halogenorganische Verbindungen neigen i.d.R. zur Akkumulation in der Nahrungskette. Sie werden meist nur langsam mikrobiologisch abgebaut. Von besonderer ökotoxikologischer Bedeutung sind halogenorganische Pestizide, bei denen Persistenz, Akkumulationsneigung und Toxizität zusammenfallen und die bestimmungsgemäß in die Umwelt ausgebracht werden. Halogenorganische Verbindungen stellen einen großen Teil der prioritären Verbindungen, für die nach WRRL Umweltqualitätsnormen aufgestellt werden. Ebenso

stellen sie einen großen Teil der bekannten mutagenen und kanzerogenen Verbindungen.

Ein hoher AOX gibt in jedem Fall Hinweise auf eine ausgeprägte Abwasser- und eine potentiell problematische Halogenbelastung. Beim Klärschlamm gilt AOX als schädliche Stoffgruppe mit vorrangiger Relevanz (Litz et al. 1998).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für AOX und TOC liegen eine Reihe von Zielwerten von LAWA und Flußgebietsgemeinschaften vor, die sich primär auf die Wasserphase beziehen. Für AOX gibt es auch zwei Vorgaben für Schwebstoff und schwebstoffbürtiges Sediment sowie für Klärschlamm.

Matrix	Parameter	Zielwerte: QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	AOX	25 µg/L (A)	LAWA <sup>1</sup>
		25 µg/L (T; A)	IKSE
		50 µg/L (T)	IKSR
	TOC	5 mg/L	LAWA <sup>1</sup>
9 mg/L (T; A)		IKSE	
Schwebstoff	AOX	50 mg/kg TS	ARGE Elbe
Schwebstoffbürtiges Sediment	AOX	50 mg/kg TS	IKSE <sup>2</sup>
Klärschlamm	AOX	500 mg/kg TS	AbfKlärV 1992; EU 2000 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> LAWA-Güteklassifikation für Summenkenngrößen, Güteklasse II, BMU 2001; <sup>2</sup> Nutzungsart „Landwirtschaftliche Verwertung von Sedimenten“; <sup>3</sup> 3. Entwurf zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie (EU 2000, Annex IV); (A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (T): Schutzgut Trinkwasserversorgung.

## IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

### 1. AOX im Wasser hessischer Oberflächengewässer

#### 1.1 AOX-Werte 1993-2001

Im Rahmen der regelmäßigen Überprüfung der chemischen Gewässergüte wird in hessischen Oberflächengewässern unabhängig von den Orientierenden Messungen auch der AOX in der Wasserphase bestimmt (HLUG 2002). Tab. 6.01.1 gibt die Werte für die Messstellen Main/Bischofsheim und Landgraben/Großgerau-Wallerstädten für die Jahre 1993-2001 wieder, anhand derer die Größenordnung der AOX-Gehalte im Wasser abgelesen werden kann.

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Main/Bischofsheim	35	27	20	19	<20	28	<20	<20	-
Landgraben/Großgerau-Wallerstädten	-	95	90	100	80	140	93	41	35

Daten nach HLUG 2002

Im Main bei Bischofsheim lag der AOX-Gehalt (90 Perzentil) 1993-2000 zwischen <20 und 35 µg/L; 1999 und 2000 unter 20 µg/L. Höhere Werte wurden im Landgra-

ben gemessen, der in starkem Maße Abwasser führt.<sup>1</sup> Die 90 Perzentil-Werte bewegten sich hier 1994-2001 zwischen 35 und 140 µg/L.

### 1.2 Zielwertüberschreitungen

Der LAWA-Zielwert (Gewässergüteklasse II, 25 µg/L) wurde im Main 1993, 1994 und 1998 überschritten; im Landgraben lagen die Werte in allen Jahren und z.T. weit über der Zielvorgabe.

## 2. AOX im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer

### 2.1 Mittelwerte und Spannbreite der AOX-Gehalte im Schwebstoff für alle beprobten Gewässer 1991-2000

Zwischen 1991 und 2000 wurden bei den Orientierenden Messungen zwischen zehn und zwanzig hessische Oberflächengewässer auf AOX beprobt. Der *Mittelwert* der AOX-Werte im Schwebstoff dieser wechselnden Auswahl hessischer Gewässer bewegte sich in einem „Korridor“ von 70-90 mg/kg TS (vgl. HLUG 2003a).

Bei allen Gewässern, die zwischen 1991 und 2000 regelmäßig am gleichen Ort beprobt wurden, lagen die *Mittelwerte pro Ort* zwischen 56 (Main/Seligenstadt) und 175 mg/kg TS (Rodau/Mündung). Die Spanne der Messwerte aus den letzten Jahren bewegt sich in diesem Rahmen. Sie reicht bei der Gesamtheit der beprobten Flüsse für 1999/2000 von 50 (Main/Seligenstadt 1999) bis 166 mg/kg TS (Rodau/Mündung 2000), für 2002/2003 von 66 (Lahn/Limburg-Staffel sowie Main/Bischofsheim) bis 124 mg/kg TS (Rodau/Mündung). Die in den einzelnen Oberflächengewässern gewonnenen Werte können von Jahr zu Jahr stark schwanken. Dies zeigt ein Vergleich der extremen Werte für 1998 und 1999: Beim Rhein folgte auf 151 mg/kg TS 1998 in 1999 ein Wert von 79 mg/kg TS, bei der Rodau betragen die entsprechenden Werte 237 und 68 mg/kg TS.

Eine Reihe von Flüssen liegt im langfristigen Mittel 1992-2000 deutlich *über* dem „Korridor“ von 70-90 mg/kg TS, so Rhein, Weschnitz, Schwarzbach, Rodau. Dass hierzu nicht nur Gewässer mit hohem, auch durch ihren Bor-Gehalt ausgewiesenem (kommunalem) Abwasseranteil gehören, sondern ebenso der Rhein, erklärt sich aus der o.a. Bedeutung der industriellen Punkteinleiter für die AOX-Belastung. *Niedriger* (unter 70 mg/kg TS) liegen im langfristigen Mittel Ohm, Fulda, Haune und Diemel, ebenso der Main bei Seligenstadt mit 56 mg/kg TS. Dagegen beträgt der Mittelwert für die weiter stromabwärts gelegene Messstation Main/Bischofsheim (nach den Einleitungen aus dem Frankfurter Raum) 86 mg/kg TS.

Die 1995 bis 2000 durchgeführte Sonderuntersuchung von Schwarzbach und Rodau ergab durchgängig hohe AOX-Belastungen des Schwebstoffs. Die Median- bzw. Mittelwerte bewegten sich zwischen 130 und 169 mg/kg TS, lagen also fast doppelt so hoch wie bei den anderen Oberflächengewässern. Dies hängt mit dem hohen Schmutzwasseranteil dieser Gewässer zusammen.

---

<sup>1</sup> Der Bor-Gehalt als Indikator für Abwasserbelastung lag beim Main/Bischofsheim 1996/97 unter 160 µg/L, im Landgraben/Mündung zwischen 441 und 743 µg/L (HLfU 1997).

## 2.2 AOX-Belastung im Schwebstoff der sechs kontinuierlich beprobten Gewässer 1991-2003; Trend

Tab. 6.01.2 führt nur die sechs 1991-2003 durchgehend beprobten Fließgewässer auf. Der Mittelwert der AOX-Gehalte dieser sechs Gewässer ist etwas höher als bei der o.a. größeren Gewässerauswahl und schwankt in den genannten Jahren zwischen 69 (1999) und 130 mg/kg TS (1992).

Die AOX-Gehalte der einzelnen Gewässer sind recht unterschiedlich. Die Spanne der Mittelwerte/Ort über die Jahre 1991-2003 reicht von 67 (Fulda) bis über 165 mg/kg TS (Rodau). Die Spanne beträgt also etwa 1:2,5; sie kann bei den Jahreswerten der einzelnen Fließgewässer durchaus noch höher liegen (1992 reicht die AOX-Schwebstoffkonzentration von 60 mg/kg TS in der Fulda bis 280 mg/kg TS in der Rodau, die Spanne beträgt 1:4,7). Rodau und Schwarzbach haben die im Durchschnitt höchsten AOX-Konzentrationen im Schwebstoff; die Fulda hat die geringsten Werte.

Die Höchstwerte wurden allesamt in Jahren 1991-1996 erreicht. Danach zeichnet sich bei den meisten, einschl. der stärker belasteten Gewässern (Rodau, Schwarzbach, Main, Nidda und Lahn) eine allmähliche Belastungsminderung ab. Bei der Fulda schwanken die Werte mehr oder weniger kontinuierlich um den Mittelwert. Nimmt man die Mittelwerte pro Jahr über alle sechs Flüsse, so ist ebenfalls eine allmähliche, wenn auch nicht sehr ausgeprägte Abschwächung der AOX-Belastung zu beobachten. Der Mittelwert für die Jahre 1991-1998 beträgt 110, für die Folgejahre 1999-2003 84 mg/kg TS (Reduktion um knapp 25 Prozent).

**Tab. 6.01.2: AOX im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1991-2003 (mg/kg TS)**

	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2002	2003	MW/Ort
Main	114	90	<b>198</b>	84	66	64	52	65	55	73	66	71	83,2
Fulda	43	60	62	58	78	<b>86</b>	78	74	57	79	72	58	67,1
Lahn	<b>130</b>	70	49	124	59	103	59	78	70	63	66	71	78,5
Nidda	92	<b>140</b>	100	102	78	72	98	86	70	91	81	77	90,6
Rodau	176	<b>280</b>	140	192	153	165	171	237	68	166	114	124	165,5
Schwarzbach	147	140	99	<b>174</b>	127	122	117	101	92	126	85	105	119,6
MW/Jahr	117	<b>130</b>	108	122	94	102	96	107	69	100	81	84	101

Messtellen: Main/Bischofsheim; Fulda/Hann. Münden; Lahn/Limburg-Staffel; Nidda/Mündung; Rodau/Mündung; Schwarzbach/Mündung. 2002/2003: jeweils MW aus zwei Messwerten. Grau unterlegt: Messwert >MW/Ort. Fett: Höchster Wert/Ort.

## 2.3 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Zur Bewertung können die Zielvorgaben für Schwebstoff (ARGE Elbe) bzw. schwebstoffbürtiges Sediment (IKSE; Nutzungsart „Landwirtschaftliche Verwertung von Sedimenten“) in Höhe von 50 mg/kg TS herangezogen werden (vgl. Übers. 6.01.2). Alle in Tab.6.01.2 aufgeführten AOX-Konzentrationen im Schwebstoff aus den sechs langfristig beprobten hessischen Oberflächengewässern liegen (mit Ausnahme eines Wertes, Fulda 1991) über dieser Zielvorgabe. Nur 11 von 204 AOX-Werten aus den Jahren 1991-2003 liegen unter 50 mg/kg TS.

Ein Vergleich der *Schwebstoff-AOX-Gehalte* hessischer Fließgewässer mit jenen anderer deutscher Flüsse für die Jahre 1994 und 1999-2001 ergab gleiche Größenordnungen (vgl. HLfU 1997; HLUG 2003a). Auch die 2002/2003 gefundenen AOX-

Konzentrationen im Schwebstoff lagen mit 48-134 mg/kg TS in der gleichen Größenordnung wie Vergleichs-Werte aus Rheinland-Pfalz (35-179 mg/kg TS) oder Sachsen (49-176 mg/kg TS) aus vorhergehenden Jahren. In einigen kleineren hessischen Gewässern wurden im Rahmen der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau jedoch noch weit höhere Werte gefunden (Maximum 354 mg/kg TS im Gundbach, 2000). Daten aus vergleichbaren kleinen und abwasserreichen Fließgewässern anderer Bundesländer waren jedoch nicht verfügbar.

### 3. AOX im Sediment

AOX-Sedimentuntersuchungen bei einer Reihe als belastet einzustufender Gewässer liegen für die Jahre 1991 (6 Gewässer, 15 Messstellen), 1992 (3 Gewässer, 9 Messstellen) und 1994 (nur Main, 6 Messstellen) vor. Durchgehend beprobt wurde der Main bei Eddersheim (rechts) im Zeitraum 1991-2001 (Werte aus sieben Jahren). Zwei Messwerte (1999/2000) stammen vom Gerätsbach (nach KA Langen).

#### 3.1 AOX – Sedimentwerte 1991-2001

Die AOX-Gehalte im Sediment variieren sehr stark (vgl. Tab. 6.01.3). In Neckar, Schwarzbach, Schwarzbach (Taunus) und Rodau (1991) lagen sie zwischen 20 und 100 mg/kg TS. In Schwarzbach und Gundbach (1992) und der Fulda bei Fulda-Gläserzell erreichte die Belastung mittlere Werte von 120 bis 220 mg/kg TS. Bei Fulda-Gläserzell zeigte sich die Wirkung der Kläranlageneinleitung: Oberhalb der KA wurde 48 mg/kg TS gemessen, nach der Kläranlage 218 mg/kg TS.

**Tab. 6.01.3: AOX im Sediment hessischer Oberflächengewässer 1991-2001 (mg/kg TS)**

20-100 mg/kg TS	120-220 mg/kg TS	240-913 mg/kg TS
Neckar, Schwarzbach, Schwarzbach (Taunus), Rodau: 1991; Fulda (Fulda-Gläserzell, obh. KA): 1991 Gerätsbach: 1999/2000	Fulda (Fulda-Gläserzell, unterh. KA): 1991 Schwarzbach, Gundbach: 1992	
Main/Griesheim: 1991; Main/Eddersheim (Mitte): 1991, 1994; Main/Eddersheim (rechts): 1991, 1999; Main/Kleinostheim: 1991, 1994; Main/Bischofsheim: 1991-1994	Main/Griesheim: 1992; Main/Eddersheim (Mitte) 1992 Main/Eddersheim (rechts): 1998	Main/Eddersheim (rechts) 1992-1997, 2001; Main/Offenbach 1994

Messstellen, soweit nicht angegeben: Neckar/Hirschhorn; Schwarzbach: obh. Hegbach, obh. Landgraben, Mündung; Main/Griesheim: drei Messstellen km 26, 28, 28 re. Inselufer; Rodau/Mündung; Gerätsbach n. KA Langen.

Im Main-Sediment bei Offenbach, Griesheim und Eddersheim mussten 1991-1994 teilweise hohe AOX-Werte von 170-390 mg/kg TS registriert werden (Maximalwert 745 mg/kg TS bei Eddersheim 1994). Die bei Eddersheim (rechts) in den Folgejahren (1997/98 bis 2001) fortgesetzten Probenahmen ergaben weiterhin stark streuende Werte: 1997/98 913/139 mg/kg TS, 1999 66 mg/kg TS, 2001 705 mg/kg TS AOX. Zwar geht hier die erhöhte AOX-Konzentration im Sediment auch mit einem höheren Gehalt an organischer Substanz insgesamt einher (erhöhter TOC-Anteil); die Schwankungen im AOX sind jedoch deutlich ausgeprägter und dürften auf die Inhomogenität des Sediments zurückzuführen sein. Die insgesamt hohe Sediment-Belastung des Mains bei Eddersheim ist Folge von Einleitungen der dort ansässigen

Industrie. Bei Bischofsheim erreichte die Sedimentbelastung dagegen nur Werte zwischen 52 und 65 mg/kg TS (1991-1994).

Die Werte für den Geräthsbach von 1999/2000 waren ebenfalls vergleichsweise niedrig (32 bzw. 88 mg/kg TS).

Daten für eine Trendaussage liegen nur vom Main bei Eddersheim (rechts) vor. Hier zeigt sich zwischen 1991 und 2001 keine wesentliche Veränderung der vergleichsweise hohen AOX-Sedimentbelastung.

### *3.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte*

Die Zielvorgabe nach IKSE von 50 mg/kg TS für schwebstoffbürtiges Sediment (vgl. Übers. 6.01.2) wird in fast allen Gewässern zumindest in einzelnen Messjahren oder geringfügig überschritten. Grundsätzliche Ausnahmen machen nur Neckar (1991) und Rodau/Mündung (1991), die allerdings nur einmal beprobt wurden. Zu beachten ist, dass die Messwerte von Jahr zu Jahr stark variieren können: Im Main bei Griesheim wurden 1991 11 mg/kg TS, 1992 170 mg/kg TS gemessen. Im Main wird bei den Messstellen Griesheim, Kleinostheim, Offenbach und Bischofsheim die Zielvorgabe 1991/92-1994 mit Werten zwischen 51 und 385 mg/kg TS fast immer überschritten, bei Eddersheim (rechts) mit Werten zwischen 66 und 913 mg/kg TS 1991-2001 stets.

## **4. AOX im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1991-2003**

### *4.1 AOX im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002*

#### *4.1.1 Werte (Wasser/Kläranlagenablauf)*

Für 2002 wurde der AOX-Gehalt im Wasser von neun kommunalen und sechs industriellen Kläranlagen bestimmt. Bei den kommunalen KA lag der AOX-Gehalt relativ gleichmäßig verteilt zwischen 26 und 65 µg/L (Mittelwert: 43 µg/L). Bei den industriellen Kläranlagen wurde nur bei einem Betrieb eine Belastung gemessen, die der Größenordnung der KKA entspricht (131, 67 µg/L). Bei drei der sechs Betriebe lagen die Werte zwischen 150 und 285 µg/L, bei zwei weiteren mit 470 (I13) und 910 µg/L (I11) noch deutlich darüber.

#### *4.1.2 Zielwertüberschreitungen*

Die für Oberflächenwasser geltenden Zielvorgaben von 25 bzw. 50 µg/L (vgl. Übersicht 6.01.2) von LAWA, IKSE und IKSR, die hilfsweise für die Beurteilung herangezogen werden können, wurden 2002 bei den neun KKA stets (25 µg/L) bzw. im Fall der 50 µg/L bei drei von ihnen (KKA Sindlingen, Hanau, Limburg) überschritten. Die IKA lagen generell über dem Wert von 50 µg/L.

### *4.2 AOX im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003*

#### *4.2.1 Werte (Schwebstoff/Kläranlagenablauf)*

Der AOX im Schwebstoff des Ablaufs *kommunaler KA* lag 2002 und 2003 in der gleichen Größenordnung: Die Spanne betrug 2002 91-203 mg/kg TS, 2003 82-257 mg/kg TS. Die Mittelwerte waren mit 151 bzw. 147 mg/kg TS nahezu identisch.



Das Maximum wurde in beiden Jahren in der KKA Gießen gemessen, die Minimalwerte in Fulda-Gläserzell (2002) und Frankfurt/M.-Sindlingen.

Bei den *industriellen KA* (2002: 5, 2003: 6) betrug die Spanne 2002 120-2.690 mg/kg TS und 2003 173-1.930 mg/kg TS. In beiden Jahren wiesen zwei IKA deutlich erhöhte AOX-Werte im Schwebstoff auf: Bei I11 wurden 1.890 und 998 mg/kg TS gemessen, bei I12 2.690 bzw. 1.930 mg/kg TS, also annähernd das Zehnfache der AOX-Maxima bei KKA. Die anderen IKA erreichten im Maximum eine Belastung um 600 mg/kg TS. Nur eine IKA (I41 mit den niedrigsten Werten) wies Belastungen auf, die jenen der KKA entsprach. Die hohen Werte bei den beiden IKA I11/I12 korrespondieren mit dem hohen Einleiter-Anteil von Infraser/Höchst an der AOX-Belastung der Rheinschiene, der in der o.a. Untersuchung von Böhm et al. (2000) identifiziert worden war (vgl. Abschn. III, Umwelteinträge und Vorkommen).

#### 4.2.2 Vergleich kommunale und industrielle KA, Ablaufwerte

Der Vergleich der AOX-Gehalte im Ablauf (Wasser, Schwebstoff) von kommunalen und industriellen Kläranlagen lässt zweierlei erkennen:

*Erstens* ist die AOX-Belastung der industriellen Kläranlagen fast immer deutlich höher als die der kommunalen Kläranlagen. *Zweitens* ist die Spannweite bei den industriellen KA bedeutend größer als bei den kommunalen KA. Die Spannweite zwischen niedrigstem und höchstem Messwert beträgt 2002 bei den kommunalen KA für die AOX-Wasserbelastung 1:3, für die Schwebstoffbelastung 2002 1:2 und 2003 1:3. Im Fall der industriellen KA liegt die Spanne beim Wasser bei 1:13,5, beim Schwebstoff 2002 bei 1:22, 2003 bei 1:11. Dies unterstreicht die Bedeutung der jeweiligen Produktpalette für die AOX-Belastung der industriellen Kläranlagen.

#### 4.2.3 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Für den AOX-Gehalt im Schwebstoff im KA-Ablauf gibt es keine speziellen Zielvorgaben. Hilfsweise kann auf die für Oberflächengewässer geltende Zielvorgabe der ARGE Elbe von 50 mg/kg TS verwiesen werden, die bei allen KKA und IKA überschritten wurde.

### 4.3 AOX im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen 1991-2003

#### 4.3.1 Werte (Klärschlamm KKA)

Zum AOX-Gehalt im Klärschlamm aus *kommunalen Kläranlagen* liegen nur wenige stichprobenartige Daten für die vier größten hessischen KA vor (eine KA wurde 1991-1995, drei nur 1994, eine nur 1996 beprobt). Die Werte bewegten sich zwischen 138 mg/kg TS (Frankfurt/Main-Sindlingen, 1994) und 3.220 mg/kg TS (Fulda-Gläserzell 1991). Bei der letztgenannten kommunalen KA, deren Klärschlamm wegen sehr hoher AOX-Gehalte von 1991 bis 1995 untersucht wurde, ging die Belastung bis 1995 auf 271 mg/kg TS herunter, was in der Größenordnung anderer kommunaler Klärschlämme aus den Jahren 1994-1996 liegt (138-775 mg/kg TS).

#### 4.3.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte (KKA)

Der Grenzwert der Klärschlammverordnung beträgt 500 mg/kg TS. Dieser Wert wurde bei den 1991-1996 beprobten Klärschlämmen aus KKA bei 4 von insgesamt 7 Messwerten überschritten (Fulda-Gläserzell 1991/1992, Hanau 1994 und Seligenstadt 1996). In Fulda-Gläserzell lagen die Befunde 1994/95 unter diesem Grenzwert, ebenso in Frankfurt/M.-Sindlingen 1994.

Die AOX-Konzentrationen (Mittelwerte) im Klärschlamm von 32 kommunalen Kläranlagen des Umlandverbandes Frankfurt bewegten sich 1993-1996 zwischen 212 und 257 mg/kg TS, die Maximalwerte zwischen 350 und 575 mg/kg TS. Nur in einem Jahr wurde die Marke von 500 mg/kg TS überschritten. (HLfU 1997)

Für 1994-1996 ergab eine Erhebung des UBA „Normalwerte“ für AOX im kommunalen Klärschlamm von 200-400 mg/kg TS; 90 Prozent der Werte lagen unter 400 mg/kg TS (Umwelt 1999). Die hessischen Werte von Mitte der 90er Jahre entsprechen AOX-Gehalten im Klärschlamm von 136 KKA aus NRW (Medianwerte zwischen 75 und 230 mg/kg TS; Stock et al. 2002) bzw. von 23 KKA aus Sachsen-Anhalt (Ende der 90er Jahre, Median 202 mg/kg MS, Maximum: 353 mg/kg TS; vgl. HLUG 2003a).

#### 4.3.3 Werte (Klärschlamm IKA)

Für sechs *industrielle Kläranlagen* liegen Langfristdaten zum AOX-Gehalt im Klärschlamm seit 1991 (ohne 1993) bis 2003 vor (vgl. Tab. 6.01.4).

Drei dieser IKA weisen durchgängig AOX-Gehalte im Klärschlamm zwischen 15 und 630 mg/kg TS auf, die in der Größenordnung der für Mitte der 90er Jahre registrierten Belastungen der kommunalen Klärschlämme liegen. Bei diesen drei IKA (I21, I31, I41) verändert sich die AOX-Belastung zwischen 1991 und 2003 im Grundsatz nicht. Sie liegt im Durchschnitt aller Werte bei 240 mg/kg TS, wobei die MW der drei IKA nahe beieinander liegen: I21: 226 mg/kg TS; I31: 214 mg/kg TS; I41: 272 mg/kg TS.

Bei den drei anderen IKA (I11 bzw. I12 ; I13) wurden bedeutend höhere AOX-Werte gemessen, die i.d.R. über 1.000 mg/kg TS liegen und im Maximum 9.210 mg/kg TS erreichten.

**Tab. 6.01.4: AOX im Klärschlamm von sechs hessischen industriellen Kläranlagen 1991-2003 (mg/kg TS)**

	1991	1992	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
I11	320	2.600	2.210	339	230	1.150	2.582	2.720	3.350	2.000	1.520	966
I12	9.210	7.400	6.480	2.180	>3.000	7.660	5.098	2.440	2.380	2.430	3.090	3.330
I13	862	1.600	1.660	1.688	1.570	722	896	914	780	876	584	231
I21	115	260	132	137	122	76	117	375	405	382	319	273
I31	281	230	-	-	268	164	31	434	15	230	274	212
I41	172	190	177	-	252	122	237	333	630	553	151	173

Im Einzelnen:

- Im Klärschlamm von I11 liegen nur wenige Jahreswerte deutlich unter 1.000 mg/kg TS, ansonsten zwischen 1.000 und 3.350 mg/kg TS. Eine Veränderung ist hier nicht zu beobachten (MW: 1.700 mg/kg TS).
- Bei dem Griesheimer Werk (I12) lag der AOX-Gehalt der Klärschlämme 1991-1998 im Durchschnitt bei 5.900 mg/kg TS, seitdem bei etwa 2.700 mg/kg TS, was etwa einer Halbierung der AOX-Gehalte entspricht.
- Bei I13 ist ebenfalls eine Halbierung der AOX-Gehalte festzustellen: vor 1997 lagen die Gehalte um 1.500 mg/kg TS, ab 1997 bei im Durchschnitt 715 mg/kg TS.

Auch hier zeigt sich, was schon bei den Ablaufdaten (Wasser und Schwebstoff) beobachtet wurde: Ein Teil der IKA weist Klärschlammgehalte an AOX auf, die der „normalen“ Belastung der KKA entspricht. Demgegenüber sind produktionsbedingt bei anderen IKA die AOX-Gehalte wesentlich höher.

### 5. TOC in Feststoffen – Befunde aus den orientierenden Messungen 1991-2003

Die TOC-Befunde aus den Orientierenden Messungen sind in Tab. 6.01.5 zusammengefasst.

TOC im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1991-2003, Jahreswerte*	3,3-27,6 %
TOC im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1991-2000/2001, MW/Ort**	5,7-19,0 %
TOC im Sediment hessischer Oberflächengewässer 1991-2001	0,9-10,3 %
TOC im Sediment des Lampertheimer Altrheins 2000	10,4-54,1 %
TOC im Schwebstoff kommunaler Kläranlagen 2002/2003	11,6-63,4 %
TOC im Schwebstoff industrieller Kläranlagen 2002/2003	24,3-55,6 %
TOC im Klärschlamm kommunaler Kläranlage	17,5-46,7 %
TOC im Klärschlamm industrieller Kläranlagen	5,6-30,0 %

\* Insgesamt 23 Gewässer mit zwischen einem und 13 Beprobungsjahren.

\*\* 10 von 1991-2000 bzw. 2001 kontinuierlich beprobte Gewässer; 7 dieser Gewässer wurden auch 2002 und 2003 auf TOC untersucht.

#### 5.1 TOC im Schwebstoff von hessischen Oberflächengewässern 1991-2003

Der TOC-Gehalt im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer wird seit 1991 gemessen. 1991 bis 2003 wurden i.d.R. zwischen 10 und 20 Gewässern beprobt (2001 nur 5, 2003 8 Gewässer), von denen für drei (Schwarzbach, Nidda, Rodau) Messwerte aus allen Jahren, für weitere vier (Weschnitz, Main/Bischofsheim, Lahn, Fulda) aus 12 von 13 Jahren vorliegen.

Die Werte, die hier in Prozent bezogen auf die Trockensubstanz angegeben werden, sind für die einzelnen Gewässer recht unterschiedlich. Die untere Grenze lag bei 3,3 Prozent (1992 in der Nidder, 1993 im Rhein). Die höchsten Werte wurden mit 21,3 Prozent (1994) und 27,6 Prozent (1998) in der Werra bei Witzenhausen gemessen. Die Werte für 2000/2001 lagen bei reduzierter Zahl der beprobten Gewässer (2000: 15, 2001: 5) in der gleichen Größenordnung (zwischen 5,2 Prozent im Main bei Bischofsheim und 18,3 Prozent in der Kinzig). Für 2002 und 2003 ergaben sich bei z.T. veränderten Probenahmestellen (dies betrifft 6 Fließgewässer) als Minimum 3,8 Prozent (Main bei Bischofsheim, 2002) und als Maximum 26,0 Prozent (Ablauf Edersee, 2003).

Zieht man die Mittelwerte pro Ort für alle 1991-2000 kontinuierlich beprobten Gewässer heran, so ergibt sich eine Spanne von 5,7 – 19,0 Prozent, also ungefähr von 1:3. Die Schwankungsbreite der jährlichen Werte für die einzelnen Flüsse liegt i.d.R. bei 1:2 bis 1:3, wobei ausgeprägtere Schwankungen eher bei kleineren Flüssen auftreten. Zu den Gewässern mit langfristig höheren Werten (>10 Prozent) gehören nicht nur stark abwasserbelastete Gewässer (Schwarzbach, Rodau), sondern auch solche Flüsse wie Kinzig, Lahn, Fulda und Werra.

Insgesamt zeigen die TOC-Schwebstoff-Gehalte hessischer Fließgewässer zwischen 1991 und 2003 bei Schwankungen von Jahr zu Jahr keine wesentliche Veränderung, so dass nicht von einem Trend gesprochen werden kann.

### 5.2 TOC im Sediment hessischer Oberflächengewässer

TOC-Bestimmungen im Sediment fanden zwischen 1991 und 2001 in den gleichen Messproben statt, in denen auch die AOX-Werte für Sediment bestimmt wurden (vgl. Abschn. IV.3, AOX im Sediment). Die 1991 bis 1994 gemessenen Werte lagen zwischen 0,9 und 8,2 Prozent, wobei die Schwankungen der Minima und Maxima in den jeweiligen Jahren gering waren. Im Main bei Eddersheim (rechts), wo 1991 bis 2001 Proben genommen wurden, bewegten sich die TOC-Gehalte des Sediments zwischen 2,9 und 10,3 Prozent. Wesentlich höhere Werte wurden im Lampertheimer Altheim an insgesamt 10 Messstellen (2000) gefunden. Der TOC-Gehalt variierte hier zwischen 10,4 und 54,1 Prozent.

### 5.3 TOC im Ablauf (Schwebstoff) von kommunalen und industriellen Kläranlagen

Beim TOC-Gehalt im Schwebstoff von 8 *kommunalen Kläranlagen* ergab sich 2002/2003 ein unterer Wert von 18,5 bzw. 11,6 Prozent und ein oberer Wert von 63,4 resp. 53,5 Prozent. Mittelwerte: 40,1 bzw. 35,2 Prozent.

Bei den fünf 2002 untersuchten *industriellen Kläranlagen* lagen die TOC-Gehalte im Schwebstoff in der gleichen Größenordnung. 2002 bewegten sich die Werte zwischen 28,8 und 45,9 Prozent, 2003 (6 IKA) zwischen 24,3 und 55,6 Prozent. Mittelwerte: 36,8 bzw. 37,5 Prozent.

### 5.4 TOC im Klärschlamm von kommunalen und industriellen Kläranlagen

Der TOC im Klärschlamm von neun *kommunalen Kläranlagen* erreichte 2002 Werte zwischen 17,5 Prozent (Kassel) und 39,5 Prozent (Sindlingen). 2003 lauteten die Werte 23,2 Prozent (Limburg) und 46,7 (Sindlingen). Mittelwerte: 26,4 bzw. 36,1 Prozent.

Bei fünf (2002) bzw. sechs (2003) industriellen Kläranlagen wurden folgende Werte gemessen: 5,6 - 29,3 Prozent (2002) und 9,1 - 30,0 Prozent (2003). Die Mittelwerte betragen 17,1 bzw. 19,7 Prozent.

Anders als beim Schwebstoff waren die TOC-Gehalte im Klärschlamm bei den IKA also geringer als bei den KKA.

## V. Bewertung

### 1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

In der *Wasserphase* wurde die AOX-Zielvorgabe der LAWA von 25 µg/L (vgl. Übers. 6.01.2) im Main/Bischofsheim zwischen 1993 und 2000 in drei Jahren, im abwasserreicheren Landgraben zwischen 1994 und 2001 in jedem Jahr überschritten (90 Perzentil-Wert).

Die Zielvorgabe der ARGE Elbe für AOX im *Schwebstoff* von 50 mg/kg TS wurde in Hessen in allen sechs 1991-2003 kontinuierlich beprobten Gewässern durchgängig überschritten. Der *Mittelwert* der AOX-Werte für die zehn bis zwanzig 1991-2000 beprobten hessischen Oberflächengewässer liegt mit 70-90 mg/kg TS ebenfalls über der Zielvorgabe von 50 mg/kg TS. Nur rd. 5 Prozent aller AOX-Werte der Jahre 1991-2003 lagen unter der Zielvorgabe.

Bei den (stark streuenden) *AOX-Sedimentfunden* aus den 90er Jahren hielten nur wenige Messwerte die AOX-Zielvorgabe der IKSE für die Nutzungsart „Landwirtschaftliche Verwertung von Sedimenten“ von 50 mg/kg TS ein. Im längerfristig untersuchten Main bei Eddersheim übertreffen die Sediment-Werte die Vorgabe bis zum 14-fachen (2001, 705 mg/kg TS; 1999 dagegen nur 66 mg/kg TS).

Der AOX-Grenzwert der Klärschlamm-Verordnung (AbfKlärV) beträgt 500 mg/kg TS. Im *kommunalen Klärschlamm* (nur wenige Messwerte im Rahmen der Orientierenden Messungen) mussten in der ersten Hälfte der 90er Jahre z.T. Überschreitungen dieses Grenzwertes registriert werden. Ein umfangreicheres Sample von hessischen Vergleichsdaten (Umlandverband Frankfurt/M. 1993-1996) ergab jedoch eine weitgehende Konformität der Messwerte mit dem 500-mg-Grenzwert. Allerdings liegen im Rahmen der Orientierenden Messungen keine Untersuchungen aus den letzten Jahren vor. Gegenüber den kommunalen Klärschlämmen weisen die industriellen Klärschlämme i.d.R. bedeutend höhere AOX-Belastungen (oberhalb des für industrielle Klärschlämme nicht geltenden Grenzwertes der AbfKlärV) auf.

## 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Anhand der Langfristdaten für AOX im *Schwebstoff* der sechs 1991-2003 beprobten Oberflächengewässer ist seit Ende der 90er Jahre eine – wenn auch nicht sehr ausgeprägte – Abnahme des AOX-Gehaltes zu konstatieren. Sie liegt in der Größenordnung von 25 Prozent Reduktion für die durchschnittliche AOX-Belastung der sechs Gewässer 1999-2003 gegenüber 1991-1998. Eine Reduktion zeigt sich auch bei den *Klärschlämmen der industriellen Kläranlagen*, für die Daten seit 1991 vorliegen: Während sich bei den vergleichsweise schwach belasteten IKA (ähnliches Belastungsniveau wie bei kommunalen Klärschlämmen) keine Veränderung beobachten lässt, kann bei zwei von drei hochbelasteten IKA seit 1997/1998 eine Halbierung der durchschnittlichen AOX-Konzentrationen im Klärschlamm registriert werden.

Im *Sediment* liegt für den Main/Eddersheim eine ausreichend weit zurückreichende Messreihe vor, die jedoch keinen Trend erkennen lässt.

Soweit *Vergleichswerte* aus anderen Bundesländern herangezogen werden konnten (Schwebstoff in Oberflächengewässern; kommunale Klärschlämme), ergaben sich keine besonderen Auffälligkeiten für die hessischen AOX-Befunde.

Beim *TOC* ist kein Trend festzustellen.

## 3. Zusammenfassende Bewertung

Der AOX ist ein wichtiger Indikator für kommunale und industrielle Belastung der Oberflächengewässer mit halogenhaltigen Umweltschadstoffen. Dies belegen, unabhängig von der Frage nach einer natürlichen AOX-Hintergrundbelastung, die ausgeprägten Differenzen im AOX-Gehalt von Schwebstoffen und Sedimenten bei den hessischen Fließgewässern: Differenzen bei Sedimentfunden unmittelbar vor und nach KA-Zulauf (Beispiel Fulda-Gläserzell); ausgeprägte Belastungsunterschiede vor (Main/Kleinostheim), im Bereich von (Main/Offenbach, Griesheim, Eddersheim) und nach kommunalen und industriellen Einleiter-Schwerpunkten, wie sich dies bei den Sedimentbefunden des Main zeigt; unterschiedlich hohe AOX-Gehalte im Schwebstoff zwischen abwasserreichen und abwasserärmeren Gewässern.

Die Zielwertüberschreitungen für AOX bei abwasserreichen kleineren Gewässern (Beispiel Landgraben) in der Wasserphase sowie die in allen Fließgewässern über der Zielvorgabe von 50 mg/kg TS liegenden AOX-Gehalte im Schwebstoff weisen, unbeschadet der unterschiedlichen „Strenge“ der Zielvorgaben für Wasser und Feststoffe (vgl. HLFU 1997), darauf hin, dass die AOX-Belastungen nach wie vor ein Problem für die Oberflächengewässer darstellen. Dies unterstreicht auch der Umstand, dass die AOX-Belastung im Schwebstoff seit Ende der 90er Jahre nur in einem bescheidenen Maße zurückgegangen ist. Dies gilt auch für die Klärschlämme von Industriebetrieben mit starkem, produktionsbedingtem Halogen-Eintrag in die Kläranlagen, bei denen nur z.T. eine deutliche AOX-Reduktion im Klärschlamm zu beobachten ist.

Insgesamt zeigen die Messbefunde, dass Einträge über kommunale und industrielle Kläranlagen, bei letzteren insbesondere über Betriebe mit entsprechender Produktpalette, eine wesentliche Quelle der AOX-Funde in Oberflächengewässern sind. Die z.T. hohen Sedimentgehalte dürfen als auch in Zukunft relevante Quelle von Gewässerbelastungen nicht außer Betracht gelassen werden.

### **VI. Lit.**

- ATV-Arbeitsgruppe 2.1.3 „AOX und Gewässerbeschaffenheit“, AOX und Gewässerbeschaffenheit, in: Korrespondenz Abwasser 40, 1993, S. 1503-1510
- BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2, Bonn 2001
- E. Böhm et al., Emissionsinventar Wasser für die Bundesrepublik Deutschland. Umweltbundesamt, Texte 53/00, Berlin 2000
- H.-J. Brauch/W. Jülich, in: IAWR-Rheinbericht '94-'95, Amsterdam 1996
- H.-J. Brauch/F. Sacher, Organische Mikroverunreinigungen – eine unendliche Geschichte? in: AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein), 33. Bericht 2001, Karlsruhe o.J., S. 157-172
- I. Fokuhl, Halogenorganische Verbindungen in Umweltkompartimenten: Untersuchungen über Zusammensetzung, Herkunft und Verbleib des AOX in Umweltwasserproben, Diss. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Oldenburg 1999
- U. Hagendorf, Organische Halogenverbindungen (AOX) aus diffusen Quellen im Haushalt (Papier, Geschirrspül- und Waschmaschinen), in: Korrespondenz Abwasser 39, 1992, S. 1776-1783
- D. Henschler, Toxikologie chlororganischer Verbindungen. Der Einfluß der Chlorsubstituenten auf die Toxizität organischer Moleküle, Weinheim u.a. [VCH] 1994
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooken, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLFU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1999: C. Fooken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLFU, Wiesbaden o.J. [1999]

- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2002: Hessischer Gewässergütebericht 1997 – Fortschreibung (Daten) 2001, CD-ROM Version 1.3/02 [Wiesbaden 2002]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Focken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG [Wiesbaden 2003]
- N. Litz et al., Konzept zur Ermittlung und Bewertung der Relevanz schädlicher organischer Inhaltsstoffe im Klärschlamm, in: Korrespondenz Abwasser 45, 1998, S.492-498
- G. Müller, Sense or *no-sense* of the sum-parameter for water soluble „adsorbable organic halogens“ (AOX) and „adsorbed organic halogens“ (AOX-S18) for the assessment of organohalogenes in sludges and sediments, in: Chemosphere 52, 2003, S. 371-379
- RIWA 2002: RIWA-Verband der Flusswasserwerke, Jahresbericht 1999-2000. Teil A: Der Rhein, Nieuwegein 2002
- R. Schulze-Rettmer, Ist der AOX noch sinnvoll? Auswertung des Buches „Halogenorganische Verbindungen“ und Konsequenzen, in: KA – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 48, 2001, S. 1602-1614
- T. Steger-Hartmann et al., Umweltverhalten und ökotoxikologische Bewertung von iodhaltigen Röntgenkontrastmitteln, in: Vom Wasser 91, 1998, S. 185-194
- H.-D. Stock et al., Umweltrelevante Schadstoffe in Klärschlamm, Dünger und Kompost in Nordrhein-Westfalen. Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten, in: Abfall – Recycling – Altlasten Bd. 27. 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, T. II, Aachen 2002, S. 67/1-26
- Umwelt 1999: Organische Schadstoffe bei der Klärschlammverwertung, in: Umwelt (Hrg. BMU) Nr. 2/1999, S. 75-78

## 6.02 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 34-40; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 20-22; HLUg 2003a (für 1999-2001), S. 7-18  
Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 7, 8, 9, 10, 11, 12.

### **I. Allgemeine Angaben**

Polychlorierte Biphenylen (PCB) sind schwer entflammbar und schwer flüchtige Öle. Sie bestehen aus zwei über eine C-C-Bindung miteinander verbundenen Benzolringen, bei denen 1-10 Wasserstoffatome durch Chlor-Atome substituiert sind. Theoretisch sind bei den PCB 209 Kongenere (Substanzen mit gleichem Grundgerüst, aber unterschiedlicher Anzahl an Chlorsubstituenten) möglich. Die PCB werden nach ihrem unterschiedlichen Chlorierungsgrad (mono- bis decachlorierte PCB) und aufgrund der Stellungsisomerie unterschieden. Wegen ihrer chemischen Beständigkeit haben die PCB ein breites Anwendungsspektrum gefunden. Über 130 der möglichen 209 Kongenere sind in der Umwelt nachgewiesen worden.

In den orientierenden Messungen der Jahre 1991-2003 wurden die Konzentrationen der sechs sog. „DIN-Kongenere“ gemessen, die seit längerem als Leit-PCB zur Bestimmung der Umweltkonzentrationen an PCB dienen, sowie coplanare PCB.

#### **1. PCB-DIN-Kongenere**

Die sechs DIN-Kongenere

- PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180

sind die quantitativ bedeutendsten Kongenere der industriellen PCB-Gemische. Sie enthalten drei (PCB 28), vier (PCB 52), fünf (PCB 101), sechs (PCB 138, 153) bzw. sieben (PCB 180) Chloratome. Es handelt sich um mono- (PCB 28) bzw. di-ortho-chlorierte PCB, die – im Gegensatz zu den coplanaren PCB – keine dioxinähnlichen biochemischen und toxischen Effekte zeigen. Um auf den Gesamt-PCB-Gehalt zu schließen, wird der Summenwert der sechs Kongenere mit dem Erfahrungswert fünf multipliziert (nach LAGA; vgl. Behnisch 1997). Mit dem Begriff *DIN-PCB-Gehalt* ist im folgenden immer die *Summe* der o.g. sechs DIN-PCB gemeint.

#### **2. Coplanare PCB**

In verschiedenem Umfang wurden die Konzentrationen von insgesamt 12 coplanaren PCB (dioxinähnliche „WHO-PCB“<sup>1</sup>) gemessen. Dies betrifft seit 1995 die vier Kongenere

- PCB 77, PCB 105, PCB 126 und PCB 169,

sowie ab 1999 acht weitere Kongenere:

- PCB 81, PCB 106/123, PCB 114, PCB 118, PCB 156, PCB 157, PCB 167 und PCB 189.

---

<sup>1</sup> „WHO-PCB“ wegen der ihnen von der WHO zugeordneten Dioxin-Toxizitätsäquivalente (s.u.)



Vor 1999 waren coplanare PCB im Schwebstoff bei einer BG von 1 µg/kg TS meist nicht nachweisbar. Erst mit der Erniedrigung der BG (1999) wurde dies möglich. Bei den coplanaren (WHO-)PCB sind Trenderfassungen kaum zu treffen, da für die Zeit vor 1999 i.d.R. keine Vergleichswerte vorliegen.

Die coplanaren PCB sind im Unterschied zu den DIN-Kongeneren in der ortho-Stellung nicht – so die PCB 77, 81, 126 und 169 – oder höchstens einfach chloriert (non- oder mono-ortho-PCB). Dadurch sind die beiden aromatischen Ringe leichter drehbar. Sie können sich in einer Ebene befinden, womit sie dioxinähnliche Eigenschaften annehmen und entsprechende Effekte auslösen.

Die PCB 77 und 81 sind vierfach chloriert. Die PCB 105, 106/123, 114, 118 und 126 enthalten fünf, die PCB 156, 157, 167 und 169 sechs sowie PCB 189 sieben Chloratome.

## II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.02.1: PCB – Messdaten 1991-2003</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- Gewässer: Schwebstoff</b>	6 DIN-PCB	1991-2001  2002-2003 1995-2000	zwischen 9 und 20 Oberflächen-Gewässer, davon 9 (fast) durchgehend beprobt 7 bzw. 6 Oberflächen-Gewässer Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
	Coplanare PCB (4)	1995-2001	zwischen 9 und 18 Oberflächen-Gewässer, davon 10 (fast) durchgehend beprobt
	Coplanare PCB (8)	1999-2001	zwischen 9 und 18 Oberflächen-Gewässer
	Coplanare PCB (4 bzw. 10)	1995-2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau (4 in 1995-1999; 10 in 2000)
	Coplanare PCB (12)	2002-2003	7 bzw. 6 Oberflächen-Gewässer
Sediment	6 DIN-PCB	1991/1992 1995-2000	Main und Lahn Einzelmessungen Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
	Coplanare PCB (10)	1996-2000	Einzelmessungen Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
<b>2. Kommunale Kläranlagen: Ablauf (Schwebstoff)</b>	6 DIN-PCB	2002	8 KA
	Coplanare PCB (12)	2002	8 KA
Klärschlamm	6 DIN-PCB	1994-1998 und 2000; 2002	4 KA, davon 1 durchgehend beprobt 10 KA
	Coplanare PCB (12)	2002	10 KA
<b>3. Industrielle Kläranlagen: Ablauf (Schwebstoff)</b>	6 DIN-PCB	2002	5 IKA
	Coplanare PCB (12)	2002	5 IKA
Klärschlamm	6 DIN-PCB	2002	6 IKA
	Coplanare PCB (12)	2002	6 IKA

Aus den Orientierenden Messungen liegen hauptsächlich Messdaten zu den sechs PCB-DIN-Kongeneren und den 12 PCB-WHO-Kongeneren *im Schwebstoff* hessischer Oberflächengewässer für die Jahre 1991-2003 vor (vgl. Übersicht 6.02.1). Dazu kommen einige *Sediment-Daten* (DIN-PCB) sowie Messdaten aus *Klärschlämmen* und *Schwebstoff kommunaler und industrieller Kläranlagen* (DIN- und WHO-PCB) für verschiedene Jahre.

### **III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

#### **1. PCB-DIN-Kongenere**

##### *1.1 Umwelteinträge und Vorkommen*

*Anwendung:* Bei den *technisch angewandten PCB* handelt es sich meist um Gemische mit einem Chlorgehalt zwischen 30 und 60 Prozent (bekannte Handelsnamen: Clophen von Bayer AG, Aroclor von Monsanto). Auf Grund ihrer Stabilität und flammhemmenden Eigenschaften wurden die PCB in der Vergangenheit für vielfältige Zwecke eingesetzt (als Schmiermittel, Kühl- und Isolierflüssigkeiten in Transformatoren, Dielektrika in Kondensatoren, Hydraulik-Flüssigkeiten u.a. im Bergbau, Weichmacher und Flammschutzmittel in Kunststoffen, Kitten, Dichtungs- und Vergussmassen, Hilfsmittel der Textil- und Papierindustrie, Formulierungshilfsmittel für Pestizide usw.). Die *Hauptanwendungen* von PCB lagen vor ihrem Verbot in Deutschland im Jahre 1989 im Bereich von Altanlagen in der Elektroindustrie und im Bergbau. Auf offene Anwendungen entfiel etwa ein Drittel der PCB-Verwendung. Insgesamt wurden lt. UBA-Schätzungen rd. 85.000 t PCB eingesetzt (UBA 1998; Richter et al. 2001).

*Regulierung:* Die PCB-Anwendung in *offenen* Systemen (z.B. als Weichmacher und Flammschutzmittel in Kunststoffen) wurde in Deutschland 1978 untersagt (EG-Richtlinie von 1976). Der Einsatz in *geschlossenen* Systemen (z.B. in Kondensatoren einschl. Kleinkondensatoren für Haushaltsgeräte und Leuchtstoffröhren, in Transformatoren oder als Hydrauliköl im Bergbau) blieb bis zur PCB-Verbots-Verordnung 1989 gestattet, mit der Herstellung, Inverkehrbringen und Verwendung der PCB verboten wurden. Die Herstellung von PCB war in der BRD Ende 1983 eingestellt worden. 1988 standen einer Schätzung zufolge rd. drei Viertel der eingesetzten PCB noch zur Entsorgung an (vgl. ifeu 1998). Bis 1999 sollten alle PCB-gefüllten Erzeugnisse außer Betrieb genommen sein.

*Umwelteinträge:* Trotz der Verbote stellt diese Substanzklasse auch heute ein aktuelles Belastungsproblem dar. PCB sind ubiquitär vorhanden. Für 1996 wurde die Eintragsmenge in die Umwelt für die Bundesrepublik auf ca. 42 t/a geschätzt. Dies entspricht etwa der gleichen Menge wie 1990 und etwa einem Viertel der Menge von 1985 bzw. 1980. Für 1975 wurde eine PCB-Eintragsmenge von über 320 t/a geschätzt (vgl. Richter et al. 2001). Der Eintrag in Oberflächengewässer erfolgt hauptsächlich über diffuse Quellen einschl. Altlasten und Mülldeponien, ferner aus der Atmosphäre. Kläranlagenabläufe und Regenüberläufe (Straßenentwässerung) spielen ebenfalls eine wichtige Rolle. Als Trendindikator kann der deutliche Rückgang der PCB-Sediment-Konzentrationen in den Mündungsgebieten von Rhein und Maas zwischen 1986 und 1996 um ca. 70 Prozent dienen (OSPAR 2000 nach SRU 2004).

Wichtige anwendungsbedingte *Emissionsquellen* der 90er Jahre (und später) dürften zuerst die offenen PCB-Anwendungen gewesen sein, insbesondere PCB-haltige

Dichtungsstoffe. Erwähnenswert ist hier auch der Einsatz von PCB in kohlefreien Durchschreibepapieren, die über Recyclingpapier und deren Verwendung für die Herstellung von Toilettenpapier abwasserrelevant wurden (ifeu 1998). Gewässerrelevant sind ebenfalls die geschlossenen Anwendungen (Elektrogeräte, Hydraulikflüssigkeiten). Aus entsprechenden Altgeräten sowie Deponien, insbesondere der Entsorgung von PCB-haltigen Kleinkondensatoren über Hausmüll und Schrotthandel, werden nach wie vor PCB emittiert. PCB gasen aus entsprechend belasteten Materialien und Altlasten aus (Büchen et al. 2001). PCB-Emissionsquellen sind auch Verbrennungsprozesse der Abfallentsorgung (Behnisch 1997; Akai et al. 2001).

### 1.2 Stoffeigenschaften, Toxizität

*Zusammensetzung und Quellenidentifizierung:* Auf die Quellen der PCB-Kontamination kann u.U. anhand des Kongenerenmusters der gefundenen PCB geschlossen werden. In den technischen PCB dominieren die DIN-Kongenere. Die PCB 138, 153 und 180 spielen dabei die entscheidende Rolle (vgl. Behnisch 1997). Niedrigchlorierte PCB wie PCB 28 und 52 fanden besonders in Hydraulikflüssigkeiten im Bergbau Verwendung. Treten sie in größerem Maße in Umweltproben auf, wie in der Vergangenheit z.B. in der Saar oder der Lippe, so wird dies mit dem Eintrag aus Grubenwässern in Verbindung gebracht (vgl. Breitung/Schumacher 1996; Busch/Büther 2000). Jedoch sind hierfür auch andere Quellen denkbar, z.B. die Verwendung PCB-haltiger Altöle als Verschalungsmittel (vgl. Koch 2003, niedrigchlorierte PCB im Sediment des Teltow-Kanals).

*Stoffeigenschaften:* Die *Wasserlöslichkeit* der PCB ist generell gering und nimmt mit steigendem Chlorierungsgrad ab. Sie beträgt für PCB 28 (Trichlorbiphenyl) 407 µg/L, für PCB 52 (Tetrachlorbiphenyl) 121 µg/L, für PCB 101 (Pentachlorbiphenyl) 13 µg/L und für das Hexachlorbiphenyl PCB 138 nur noch 1,3 µg/L (Fieser et al. 1996).

*Abbau bzw. Transformation* der PCB in der Umwelt erfolgen i.d.R. nur langsam und unvollständig. Als Grenze für den aeroben Abbau von PCB wird ein Chlorgehalt von  $\leq 5$  Atomen angegeben, wobei auch die Stellung der Chlor-Atome für Transformation/Abbau von Bedeutung ist. Die höherchlorierten PCB sind stabil; sie werden unter anaeroben Bedingungen sehr langsam dechloriert. (Übersicht bei Michels et al. 2001)

Der *Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient* der PCB steigt mit wachsendem Chlorierungsgrad. Er wird für Trichlorbiphenyle mit ca. 5,5, für Tetrachlorbiphenyle mit 5,3-5,8, für Pentachlorbiphenyle mit 5,9 und für Hexachlorbiphenyle mit 6,7 angegeben (Behnisch 1997). PCB reichern sich bevorzugt in Sediment und Schwebstoff an. Götz et al. (1994) bestimmten den schwebstoffgebundenen PCB-Anteil in einer Elbe-Probe zu >98 Prozent. Untersuchungen von Sediment-Kernen (Ost-Deutschland) ergaben höhere PCB-Konzentrationen in älteren, niedrigere in jüngeren Schichten. Dies wird als Ausdruck eines abnehmenden PCB-Eintrags interpretiert (Koch 2003).

Wegen ihrer Persistenz und Lipophilie findet eine erhebliche *PCB-Anreicherung* in der Nahrungskette statt. So ergab die Untersuchung der PCB-Akkumulation in Süßwasser-Muscheln (*Dreissena polymorpha*) bei den biologisch abbaubaren, niedrig chlorierten PCB-Kongeneren (PCB 28 und PCB 52) eine geringe, bei den im Ökosystem persistenten, höher chlorierten PCB (PCB 101, 138, 153, 180) dagegen eine teilweise erhebliche Anreicherung (PCB 138 bis zu 1.000 µg/kg Fett; Busch 2000). Es wurden Biokonzentrationsfaktoren bis über  $10^5$  im aquatischen Bereich gefunden

(UBA 1986). Persistenz und Anreicherungsvermögen der PCB führen auch zu relativ hohen PCB-Gehalten der Frauenmilch. Dies gilt besonders für die PCB-Kongener 138, 153 und 180. Bei einem Gesamtgehalt an DIN-PCB von 1,2 mg/kg Fett machten PCB 138 und 153 je 0,3 mg/kg und PCB 180 0,2 mg/kg Fett aus (UBA, Umweltprobenbank 2002, Referenzwerte für 2000).

Die *toxischen Wirkungen* von PCB sind sehr vielfältig. Die von ihnen ausgehende Gefahr für aquatische Systeme ergibt sich nicht aus ihrer akuten Giftigkeit, sondern aus ihren langfristigen, chronischen Wirkungen. Es wurden genotoxische, immunotoxische, neurotoxische und tumorpromovierende Effekte beobachtet. Bei aquatischen Organismen und bei Vögeln wirkt sich eine PCB-Kontamination vor allem in Reproduktionsstörungen und Wachstumshemmungen aus (vgl. Behnisch 1997; UBA, Umweltprobenbank 2002). Es liegen aus in-vitro- und Tierversuchen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung von PCB vor (vgl. DFG 2002). Die endokrine Wirkung von PCB ist in den letzten Jahren genauer untersucht worden. Viele der bisher geprüften, nicht-coplanaren PCB zeigen in vivo mehr oder minder hohe östrogene Aktivität (nähere Angaben bei Gülden et al. 1997). PCB passieren die Plazentaschranke und können über die Muttermilch weitergegeben werden. Vielfältige Beeinträchtigungen und eine erniedrigte Lebenserwartung zeigten sich bei Kindern von Müttern, die bei einer Reisöl-Verseuchung in Japan (1968, Yusho) bzw. Taiwan (1978/79, Yu-Cheng) während der Schwangerschaft PCB-kontaminiertes Reisöl zu sich genommen hatten. PCB müssen als fruchtschädigend und als beeinträchtigend für die menschliche Fortpflanzungsfähigkeit und Fruchtbarkeit angesehen werden (BAuA 1998). Die EU-Kommission hält gerade wegen der Anreicherung der „klassischen“ DIN-PCB in aquatischen Biota wie Fisch oder Schalentieren eine neue Risikobewertung dieser PCB für erforderlich (vgl. EU-Kommission 2001).

Die PCB werden als Gruppe unter den 12 Stoffen der POP-Konvention (Stockholm-Konvention 2001) aufgeführt, die in Zukunft weltweit eliminiert werden sollen. DIN-PCB im Klärschlamm gelten als „Stoffe mit vorrangiger Relevanz“ (Litz et al. 1998).

### 1.3 Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für die DIN-PCB gelten Qualitätsziele nach 76/464/EWG bzw. Qualitätsnormen nach VO-WRRL (20 µg/kg TS im Feststoff je Kongener). Niedriger sind die Zielvorgaben der ARGE Elbe. Die Klärschlammverordnung sieht Höchstwerte von 200 µg/kg TS je Kongener vor. Für Lebensmittel gelten Höchstmengen nach Schadstoff-Höchstmengenverordnung von 200 bzw. 300 µg/kg Lebensmittel (vgl. Übers. 6.02.2).

<b>Übersicht 6.02.2: DIN-PCB – Bewertungsgrundlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte: QN/QZ/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Schwebstoff	DIN-PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180	20 µg/kg TS je Kongener	76/464/EWG, VO-WRRL
	DIN-PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180	5 µg/kg TS je Kongener	ARGE Elbe
Klärschlamm	DIN-PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180	200 µg/kg TS je Kongener	AbfKlärV 1992
Lebensmittel (Biota)	DIN-PCB 28, 52, 101, 180	200 µg/kg Lebensmittel (Frischgewicht)	SHmV 2003, Anlage, Liste A
	DIN-PCB 138, 153	300 µg/kg Lebensmittel (Frischgewicht)	

## 2. Coplanare PCB

### 2.1 Umwelteinträge und Vorkommen

Die coplanaren PCB sind *Bestandteil des komplexen PCB-Gemischs*. Für sie gelten damit generell die gleichen Angaben zu Verwendung, Eintrag, Umweltverhalten und Verboten wie für die DIN-PCB. Die coplanaren PCB treten in den früher eingesetzten, heute verbotenen technischen Gemischen für offene wie geschlossene Anwendungen nur in untergeordnetem Anteil auf, entstehen aber bevorzugt bei *Verbrennungs-Prozessen* und können bei Proben aus thermischen Quellen mengenmäßig eine zumindest gleichwertige Rolle spielen.

### 2.2 Stoffeigenschaften

Auf Grund ihrer bereits eingangs erwähnten strukturellen Eigenschaften – Dioxin-Ähnlichkeit – haben die coplanaren PCB eine höhere Toxizität als die sehr viel häufiger vorkommenden DIN-PCB. Zu den dioxinähnlichen PCBs zählen hauptsächlich 3 non-ortho und 8 mono-ortho PCB. Ihre *Toxizität* beruht bei Wirbeltieren u.a. auf der Bindung an den im Zellsaft (Cytosol) liegenden „Ah-Rezeptor“, mit dem sie einen Komplex bilden, der in den Zellkern wandert, dort an die DNS andockt und bestimmte Gene aktiviert. In der Folge werden eine Vielzahl biologischer Effekte ausgelöst, die den Organismus schädigen können. Ihre akute Toxizität wird als relativ gering beurteilt. Dagegen dominieren chronische Schadwirkungen. Es werden u.a. neurotoxische und reproduktionsschädigende Effekte, immuntoxische Wirkungen sowie Tumorpromotion beobachtet (vgl. Behnisch 1997; BAuA 1998). Im Unterschied zu den DIN-Kongeneren wirken die auf ihre endokrine Wirkung untersuchten coplanaren PCB antiöstrogen (Gülden u.a. 1997).

*Dioxin-Toxizitätsäquivalente*: Die strukturelle Verwandtschaft der 12 angeführten coplanaren PCB, ihre Bindung an den Ah-Rezeptor, die dem 2,3,7,8-TCDD (Tetrachlordibenzodioxin) ähnliche Wirkung im Tierexperiment sowie ihre hohe Persistenz in Umwelt und Organismen haben die WHO 1997 veranlasst, den coplanaren PCB sog. *TEF-Werte* (Toxizitätsäquivalenzfaktoren, bezogen auf 2,3,7,8-TCDD) zuzuordnen, so dass sie hinsichtlich ihrer Toxizität unmittelbar mit Dioxinen und Furanen verglichen werden können. Die Faktoren betragen für

PCB 126	0,1
PCB 169	0,01
PCB 114, 156, 157	0,0005
PCB 81, 77, 105, 118, 123, 189	0,0001
PCB 167	0,00001 (vgl. Johnke et al. 2001).

Die WHO hat 1998 bei der Festlegung des TDI-Werts für Dioxine/Furane die dioxinähnlichen PCB („WHO-PCB“) einbezogen. Der Wert liegt bei 1-4 pg Dioxin-Äquivalente (WHO-TEQ) pro Kg Körpergewicht (KGW) und Tag. Im Sinne eines vorsorgenden Verbraucherschutzes wird der Wert von 1 pg WHO-TEQ/kg KGW pro Tag seither als Zielwert für Risikobewertungen zugrunde gelegt (vgl. UBA 2001). Der Anteil der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ kann den von Dibenzodioxinen und -furanen übersteigen. So lag der Anteil der PCB an der Dioxin-Belastung in Frauenmilch (Studien von Mitte der 90er Jahre) bei 50-65 Prozent, im menschlichen Fettgewebe bei 73 Prozent; in Fischproben dominierten die PCB den TEQ ebenfalls (verschiedene Quellen, zusammengefasst bei Behnisch 1997).

### 2.3 Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für das coplanare PCB 118 gilt eine Qualitätsnorm nach VO-WRRL (20 µg/kg TS im Schwebstoff; vgl. Übers. 6.02.3).

<b>Übersicht 6.02.3: Coplanare PCB – Bewertungsgrundlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>QZ/QN</b>	<b>Quelle</b>
Schwebstoff	PCB 118	20 µg/kg TS je Kongener	76/464/EWG, VO-WRRL

## IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

### 1. DIN-PCB im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern

Alle sechs DIN-Kongeneren wurden im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1991-2003 regelmäßig nachgewiesen.

#### 1.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002 wurden sieben, im Folgejahr (ohne die Rodau) sechs Oberflächengewässer auf PCB beprobt, darunter die Lahn mit jeweils zwei Probenahmestellen (Limburg-Staffel sowie Heuchelheim bzw. Lahнау-Atzbach).

*Quellen der PCB-Belastung:* Wie oben dargestellt gibt das Verhältnis der beiden Kongeneren-Gruppen der DIN-PCB Hinweise auf die Quellen der PCB-Belastung:

Die für 2002/2003 zusammengezogenen *Jahresmittelwerte* der Konzentrationen von PCB 28, 52 und 101 über alle beprobten Gewässer bewegten sich zwischen 3,3 und 9,1 µg/kg TS, für die Kongeneren 153, 138 und 180 zwischen 14,8 und 21,4 µg/kg TS. Diese Relation der beiden Kongeneren-Gruppen ähnelt der Kongeneren-Verteilung in technischen PCB-Gemischen (vgl. Behnisch 1997) und dem Vorkommen in anderen, nicht durch Grubenabwässer belasteten Oberflächengewässern (vgl. Breitung/Schumacher 1996). Gegenüber den Vorjahren ist keine Veränderung festzustellen.

*Belastungshöhe und Belastungsunterschiede:* In 2002/2003 reichte die *Spannweite der Jahresmittelwerte/Messstelle* für den DIN-PCB-Gehalt (Summe der sechs Kongeneren) in den beprobten Flüssen von 32,4 µg/kg TS (Main/Bischofsheim, 2002) bis über 203 µg/kg TS (Schwarzbach/Mündung, 2003). Die gleiche Spannweite zeigt sich bei den für Langfristvergleiche herangezogenen Septemberwerten der seit 1991 durchgehend beprobten Oberflächengewässer (vgl. Tab. 6.02.1). Sie reicht hier von 28.6 µg/kg TS (Fulda/Hann.Münden) bis 205 µg/kg TS (Schwarzbach/Mündung).

Die beachtlichen PCB-Konzentrationsunterschiede zwischen den Gewässern wurden auch in den Vorjahren beobachtet. Die Auswertung der Messdaten für 1999-2001 (HLUG 2003a) hatte DIN-PCB-Gehalte im Schwebstoff

- bei 15 Probenahmeorten zwischen 20 und 50 µg/kg TS,
- bei fünf Messstellen von vier Flüssen (Weschnitz, Nidda, Lahn und Dill) zwischen 50 und 100 µg/kg TS sowie
- bei fünf weiteren Messstellen aus drei anderen Fließgewässern (Schwarzbach, Gerätsbach, Rodau) über 100 µg/kg TS

ergeben. Die höchsten Konzentrationen fanden sich 2002/2003 erneut im Schwarzbach und in der Rodau (2002), den Gewässern mit besonders hohem Schmutzwasseranteil.

Die *Jahresmittelwerte* für die Summe der 6 DIN-Kongenere über alle in diesen beiden Jahren beprobten Flüsse lagen 2002 und 2003 bei jeweils 70,8 µg/kg TS (2002 mit, 2003 ohne die Rodau). Die vergleichbaren September-MW der für die Langfristbetrachtung herangezogenen Gewässerauswahl in Tab. 6.02.1 (2002 zuzüglich Rodau) lauten 74,4 bzw. 75,5 µg/kg TS. Dies bedeutet bei diesen Gewässern keine wesentliche Veränderung gegenüber den Vorjahren.

### 1.2 Vergleich mit den Befunden seit 1991 (ausgewählte Messstellen)

Für die langfristige Bewertung werden die Septemberwerte<sup>2</sup> für die 1991 bis 2003 kontinuierlich beprobten Oberflächengewässer herangezogen (Weschnitz/Mündung; Schwarzbach/Mündung; Main/Bischofsheim; Nidda/Mündung; Lahn/Limburg-Staffel; Fulda/Hann.Münden).<sup>3</sup>

Tab. 6.02.1 enthält die Septemberwerte für die Messstellen, die 2000-2003 (mit einer Ausnahme) durchgehend beprobt wurden, sowie für Vergleichszwecke die entsprechenden Mittelwerte/Ort 1991-1993, 1991-2001 und 2000-2003. Sie lässt folgendes erkennen:

*Erstens* liegen bei den einzelnen Messstellen die Werte für die Summe der 6 DIN-PCB in den letzten vier Jahren (2000-2003) jeweils trotz Streuungen im gleichen „Korridor“. Die Werte für 2003 sind gegenüber dem MW/Ort für 2000-2003 meist etwas erhöht (Ausnahme: Lahn).

**Tab. 6.02.1: Summe der 6 DIN-PCB (Septemberwerte) im Schwebstoff ausgewählter hessischer Oberflächengewässer (µg/kg TS)**

Fließgewässer/Ort	MW/Ort 1991-1993	MW/Ort 1991-1999	2000	2001	2002	2003	MW/Ort 2000-2003
Weschnitz/Mündung	86	72	40,9	65,7	50,3	61,0	54,5
Schwarzbach/Mündung	155	165	153,1	160,5	179,0	205,0	174,4
Main/Bischofsheim	67	45	31	29,9	45,5	47,8	38,6
Nidda/Mündung	103	88	52,8	61,5	56,7	61,4	58,1
Lahn/Limburg-Staffel	113	73	73,6	63,0	41,0	42,9	51,4
Fulda/Hann.Münden	150	41	-	29,8	28,6	36,2	31,5
MW aller Messorte	<b>[112,3]</b>	<b>[80,7]</b>	70,3	68,4	66,9	75,7	<b>[68,1]</b>

\* Werte bis 2001 nach HLUg 2003b. Werte >MW/Ort 1991-1999 (Basis: Septemberwerte) hervorgehoben.

<sup>2</sup> Septemberwerte, da für die Vergleichsperiode 1991-2001 nur entspr. Herbst-Werte vorliegen.

<sup>3</sup> Bei den orientierenden Messungen 1991-2003 wechselte die Gewässerauswahl und die Zahl der Messstellen (z.B. liegen für 1999 neun Messwerte aus neun Oberflächengewässern, für 1994 28 Messwerte aus 20 Oberflächengewässern vor; vgl. HLUg 2003b, Tab. 7). Angesichts der großen Spannweite der PCB-Konzentrationen zwischen schwach- und starkbelasteten Gewässern können die jährlichen Mittel- bzw. Medianwerte über alle Messorte wegen dieser wechselnden Beprobung für die Langfristbetrachtung nicht verwendet werden.

*Zweitens* ergibt sich im langfristigen Vergleich trotz etwas unterschiedlicher Entwicklung bei den einzelnen Gewässern ein erkennbarer Trend der Belastungsreduzierung. Mit Ausnahme des Schwarzbach liegen die MW 2000-2003 in allen Gewässern deutlich unter jenen für 1991-1993. Der Mittelwert über alle Messorte hat sich 2000-2003 gegenüber 1991-1993 um annähernd 40 Prozent vermindert.

*Drittens*: Die Tendenz der Belastungsreduzierung hat sich in den 90er Jahren abgeschwächt. Dies zeigt sich, wenn man die MW/Ort für 2000-2003 mit jenen für 1991-1993 und für 1991-1999 vergleicht. Die MW-Reduzierung über alle Messorte beträgt beim Vergleich 2000-2003 zu 1991-1999 nur etwa 15 Prozent. Beim Schwarzbach liegt der MW 2000/2003 *über* dem Mittel 1991-1993. In den 90er Jahren steigt die Belastung im Schwarzbach noch an (der MW 1991-1999 liegt über dem MW für Anfang der 90er Jahre). Die PCB-Höchstbelastung wurde hier mit 205 µg/kg TS 2003 registriert.

Die Abschwächung der Belastungsminderung zeigt sich auch, wenn zusätzliche Messwerte für den Main/Bischofsheim herangezogen werden. Der Main entspricht mit einer Belastungsreduktion von rd. 40 Prozent der PCB-Konzentration zwischen 1991-1993 und 2000-2003 dem allgemeinen Trend. Er wird seit 1995 *monatlich* auf PCB im Schwebstoff untersucht (vgl. Tab. 8 in HLUG 2003b). Die Median-Werte für den Gesamtgehalt der DIN-PCB im Main/Bischofsheim (Tab. 6.02.2) fallen seit Mitte der 90er Jahre nur noch leicht ab (das Mittel für 1995-2003 beträgt knapp 34). In 2003 lag das Maximum (53,9 µg/kg TS) erstmals seit 1998 wieder über 50 µg/kg TS.

**Tab. 6.02.2: Summe der 6 DIN-PCB (Median) im Schwebstoff des Main bei Bischofsheim 1995 - 2003 (µg/kg TS)**

1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
39	33	39	35	30	31	30	31	34

### 1.3 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Die Feststoff-Qualitätsnorm nach VO-WRRRL beträgt *für jedes einzelne Kongener* der DIN-PCB 20 µg/kg TS (das coplanare PCB 118 wird weiter unten behandelt). Qualitätsnorm-Überschreitungen (MW/Messstelle  $\geq$ QN; vgl. Tab. 6.02.3) betrafen 2002 und 2003 den Schwarzbach (PCB 101, 138, 153 und 180), 2002 die Rodau (PCB 138, 153 und 180), beides stark abwasserbelastete Gewässer, sowie die Fulda (PCB 28). Die Höchstwerte wurden stets für PCB 153 (Schwarzbach, MW 2003: 59,4 µg/kg TS; Rodau, MW 2002: 37 µg/kg TS), in der Fulda für PCB 28 (MW 2002: 22 µg/kg TS) gemessen. Tab. 6.02.3 gibt auch die jeweils gemessenen höchsten PCB-*Einzelwerte* an (ebenfalls stets PCB 153, nur in der Fulda PCB 28).<sup>4</sup>

Der Blick auf „bedeutsame Konzentrationen“ i.S. der Überschreitung der halben Qualitätsnorm von 10 µg/kg TS (MW  $>^{1/2}$  QN – MW  $<$ QN) zeigt, dass auch andere Gewässer durchaus PCB-belastet sind (Tab. 6.02.3). Entsprechende MW wurden im Schwarzbach für PCB 28 (2002, 2003) und PCB 52 (2002), in der Rodau 2002 für PCB 101 sowie für die PCB 138 und 153 in beiden Jahren in Weschnitz, Nidda, Lahn/Limburg-Staffel und Lahn/Heuchelheim, für PCB 153 im Main/Bischofsheim

<sup>4</sup> In der Fulda waren 2002 zwei von vier Messwerten für PCB 28 (34,2 bzw. 51,2 µg/kg TS) und PCB 52 (10,7 bzw. 16,3 µg/kg TS) stark erhöht, ohne dass die Ursachen für diese Abweichungen geklärt werden konnten.



(2003) sowie für PCB 180 in beiden Jahren in Weschnitz, Nidda und Lahn/Heuchelheim gemessen.

Fließgewässer/Ort	MW $\geq$ QZ (20 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) für	MW $> \frac{1}{2}$ QZ - MW < QZ (10- < 20 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) für	Maximum (Einzelwert, $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )
Schwarzbach/Mündung	PCB 101, 138, 153, 180 (2002/, 2003)	PCB 28 (2002/2003), PCB 52 (2002)	PCB 153: 60,9
Rodau/Mündung (nur 2002)	PCB 138, 153, 180 (2002)	PCB 101	PCB 153: 35,2
Fulda/Hann.Münden	PCB 28 (2002)		PCB 28: 51,2
Weschnitz/Mündung		PCB 138, 153, 180 (2002/2003)	PCB 153: 53,2
Nidda/Mündung		PCB 138, 153 (2002/2003)	PCB 153: 19,7
Lahn/Limburg-Staffel		PCB 138, 153, 180 (2002/2003)	PCB 153: 16,8
Lahn/Heuchelheim		PCB 138, 153, 180 (2002/2003)	PCB 153: 27,0
Main/Bischofsheim		PCB 153 (2003)	PCB 153: 16,5

Tab. 6.02.4 gibt die Häufigkeit der QZ-Überschreitungen (einzelne Messwerte, nicht MW/Messstelle) nach DIN-Kongeneren in Prozent der Messwerte an. Aus beiden Jahren liegen zusammen je Kongener 75 Messwerte vor. Am häufigsten betrafen QZ-Überschreitungen PCB 153, für das auch die höchsten Werte gemessen wurden (Maximum im Schwarzbach mit knapp 61  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ; vgl. Tab. 6.02.3). Annähernd ein Fünftel der Messwerte für PCB 153 überschritten das QZ; über 70 Prozent lagen über 10  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  ( $\frac{1}{2}$ QZ). Die Übersicht lässt deutlich erkennen, dass die Hauptbelastung auf die drei höherchlorierten DIN-Kongenere 138, 153 und 180 zurückzuführen ist.

PCB-Kongener	$n \geq \frac{1}{2}$ QZ (Prozent der Messwerte)	$n \geq$ QZ (Prozent der Messwerte)
28	9	3
52	12	-
101	16	8
138	63	15
153	71	19
180	44	15

*Schwebstoff-Vergleichsdaten aus anderen Bundesländern* zeigen, dass die Schwebstoff-Belastung mit DIN-PCB in den hessischen Fließgewässern in der gleichen Größenordnung liegt wie die vieler anderer Oberflächengewässer der Bundesrepublik (vgl. HLfU 1997; HLOG 2003a). Die bei Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG für 1999-2001 festgestellten PCB-Qualitätsziel-Überschreitungen in der Bundesrepublik (LAWA-Messstellen-Netz) betrafen meistens die PCB 138, 153 und 180 (UBA 2003). Dies entspricht den hessischen Befunden.

## 2. Coplanare PCB im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern

### 2.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Wie in den Vorjahren waren auch 2002/2003 die Konzentrationen der 12 coplanaren PCB im Schwebstoff der genannten sieben (2002) bzw. sechs (2003) hessischen Oberflächengewässer sehr unterschiedlich. Zehn PCB wurden regelmäßig, zwei (PCB 81 und 169) nur gelegentlich und in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen.

Die Konzentrationsabstufung nach Kongeneren zeigt sich bei Betrachtung der *Jahresmittelwerte für die einzelnen Kongenere* über alle beprobten Gewässer (in Klammern: Spanne der MW/Messstelle):

- *Mittelwerte >1 µg/kg TS* ergaben sich für vier PCB:  
PCB 118 (Spanne von 1,9-12,9 µg/kg TS),  
PCB 156 (Spanne von 0,7-4,6 µg/kg TS),  
PCB 105 (Spanne von 0,7-4,3 µg/kg TS) sowie  
PCB 167 (Spanne von 0,4-1,0 µg/kg TS);
- *Mittelwerte zwischen 0,1 und 1 µg/kg TS* zeigten fünf PCB:  
PCB 77 (Spanne von 0,2-2,0 [Schwarzbach] µg/kg TS), PCB 114, PCB 123/106, PCB 157 und PCB 189;
- *Mittelwerte < 0,1 µg/kg TS* wurden bei den drei PCB 126, 169 und 81 gemessen, wobei die beiden letzten nicht regelmäßig nachgewiesen werden konnten.

Die *Jahresmittelwerte für den Gesamtgehalt an schwebstoffgebundenen coplanaren PCB* (Summe der 12 coplanaren PCB) in den beprobten Gewässern lagen 2002/2003 bei 10,2 bzw. 10,7 µg/kg TS (bei ausgeprägten Unterschieden zwischen den einzelnen Fließgewässern; s.u.). Dies entspricht etwa 14 bis 15 Prozent des Gesamtgehalts an DIN-Kongeneren (in den Vorjahren 1999-2001: 17 Prozent). Insoweit sind bei den hier in Frage stehenden Gewässern keine auffälligen Veränderungen gegenüber den Vorjahren zu beobachten.

Konzentrationsunterschiede bei der Schwebstoffbelastung mit coplanaren PCB zeigen sich wie bei den DIN-PCB auch *nach Messstellen bzw. Gewässern*. Für den Gesamtgehalt an coplanaren PCB (Jahresmittelwerte/Ort) ergibt sich eine Spanne von 4,4 µg/kg TS (Fulda/Hann.Münden, 2002) bis 28,8 µg/kg TS im Schwarzbach (2003), der wie in den Vorjahren als abwasserreiches Gewässer deutlich hervorsticht. Die gleichen Unterschiede in der WHO-PCB-Belastung der einzelnen Gewässer sind auch bei Betrachtung der *Septemberwerte* (Tab. 6.02.5) erkennbar.

### 2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1995 bzw. 1999 (ausgewählte Messstellen)

Die coplanaren PCB 77, 105, 126 und 169 wurden in den Orientierenden Messungen in Hessen seit 1995 untersucht. Dass sie vor 1999 im Schwebstoff meist nicht gefunden wurden, lag an der erst 1999 erniedrigten BG von 1 µg/kg TS. Die anderen acht coplanaren PCB wurden 1999 ins Untersuchungssample aufgenommen. Daher können hier nur Aussagen für die Jahre 1999 ff getroffen werden.

Beim Vergleich 1999-2003 werden wie bei den DIN-PCB nur die Messstellen herangezogen, die (mit wenigen Ausnahmen) in allen Jahren beprobt wurden. Basis sind auch hier die *September-Werte* (vgl. Tab. 6.02.5).

Die Werte der einzelnen Messstellen für 2002/2003 liegen zwar im wesentlichen in der Größenordnung des Mittelwerts/Ort, sind aber 2003 (wie 2001) erhöht. Der hohe Wert für den Schwarzbach 2003 und die relativ deutliche PCB-Reduktion in der Lahn bei Limburg-Staffel<sup>5</sup> fallen auf.

Fließgewässer/Ort	1999	2000	2001	2002	2003	MW/Ort
Weschnitz/Mündung	-	6,79	10,68	6,98	9,51	8,49
Schwarzbach/Mündung	17,65	15,98	27,00	16,67	30,39	21,54
Main/Bischofsheim	6,99	6,00	5,58	8,05	8,40	7,00
Nidda/Mündung	-	8,64	10,41	8,04	9,09	9,05
Lahn/Limburg-Staffel	-	17,41	13,07	6,31	6,44	10,81
Fulda/Hann.Münden	4,80	-	5,40	4,51	5,76	5,12
MW aller Messorte	9,81	10,96	10,36	8,43	11,60	10,34

\* Werte bis 2001 nach HLUg 2003b. Werte >MW/Ort hervorgehoben.

Der Blick auf die Mittelwerte aller Messorte zeigt, dass sich die Gesamtbelastung mit coplanaren PCB in den angeführten Fließgewässern 1999-2003 nicht grundsätzlich verändert hat. Dies entspricht der Tendenz für diese Jahre bei den DIN-PCB (vgl. Tab. 6.02.1). Langfristdaten sind für die coplanaren PCB nicht verfügbar. PCB-Nachweise für 1995 bis 2003 gibt es nur für PCB 77 aus dem Schwarzbach sowie für PCB 105 aus Schwarzbach, Rodau und Lahn/Limburg-Staffel. Diese Werte lassen keinen Trend erkennen. Auch dies steht nicht in Widerspruch zu den Ergebnissen für die DIN-PCB, bei denen sich der Reduktionstrend seit Mitte der 90er Jahre stark abgeschwächt hatte.

### 2.3 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Für die coplanaren PCB-Spezies gibt es anders als bei den DIN-PCB generell keine gewässerrelevanten Zielvorgaben mit Ausnahme von PCB 118, für das 76/464/EWG wie für die DIN-PCB 20 µg/kg TS als QZ vorschreibt. Dieser Wert wurde 2002 und 2003 nirgendwo überschritten. Im Schwarzbach lag der Wert für PCB 118 2002 und 2003 über dem halben QZ (Maximum: 14,0 µg/kg TS, 2003).

Die hessischen Werte für coplanare PCB sind im Vergleich zu den Messbefunden aus anderen Bundesländern nicht auffällig. Für PCB 118 wurden Überschreitungen des QZ in den letzten Jahren aus Rur, Mosel und Saar (bzw. des halben QZ aus Lippe und Emscher) berichtet (vgl. UBA 2003; HLUg 2003b).

### 3. PCB im Sediment hessischer Oberflächengewässer

Bei den sehr punktuellen Sedimentbeprobungen (vgl. Tab. 6.02.6) wurden im Main bei Griesheim, Eddersheim und Bischofsheim 1992 *Gesamt-DIN-PCB-Gehalte* von 40-212 µg/kg TS gemessen. In der Rodau lagen die Werte 1996 bei 131/131/138 und 158 µg/kg TS, im besonders stark belasteten Geräthsbach 1997 bis 2000 zwischen 746 und 250 µg/kg TS. Bei einer Längsbeprobung der Lahn in 2002 wurden Werte zwischen 1,5 µg/kg TS in Limburg-Staffel und 134 µg/kg TS in Marburg-Ronshausen ermittelt. 2000 wurden im Geräthsbach für 10 WHO-PCB (ohne PCB 118 und 167) ca. 13 µg/kg TS bestimmt (ca. 5 Prozent der DIN-PCB-Summe).

<sup>5</sup> Der Septemberwert für 2001 weicht in der Lahn allerdings deutlich vom Jahresmittelwert (aus vier Messwerten) ab – der MW beträgt 8,9, der Septemberwert 13,1 µg/kg TS – während 2002 und 2003 September- und Jahresmittelwerte eng beieinander liegen. Für 2000 liegt nur der Herbst-Wert vor.

Die in hessischen Sedimenten gefundenen DIN-PCB streuen mit Werten zwischen 40 und 746 µg/kg TS stark. Dies ist nicht ungewöhnlich und entspricht Befunden aus anderen Bundesländern, bei denen sich auch zeigt, dass industrie- und siedlungsnah Standorte deutlich stärker belastet sind. Bei sechs Flüssen in Schleswig-Holstein lag der MW der DIN-PCB-Belastung z.B. bei 38 µg/kg TS, im Sediment von innerstädtischen Kanälen Hamburgs dagegen bei >250 µg/kg TS (vgl. HLUG 2003a mit Vergleichswerten; Koch 2003; Grunewald et al. 2004).

<b>Tab. 6.02.6: PCB in Sedimenten hessischer Oberflächengewässer (µg/kg TS)</b>		
<b>Gewässer/Jahr/Ort</b>	<b>Summe 6 DIN-PCB</b>	<b>Summe 10 WHO-PCB (ohne PCB 118, 167)</b>
Main 1992: - Griesheim (3 Messstellen) - Eddersheim (2 Messstellen) - Bischofsheim	144, 132, 159 90, 212 40	
Rodau 1996: - obh. Bieber - Mündung	158 138	
Geräthsbach (nach KA Langen): - 1997 - 1998 - 2000	746 396 250,4	13,25
Lahn 2002 (7 Proben zwischen Cölbe und Limburg-Staffel)	Min 1,5 (Staffel) Max 134 (Marburg-Ronshausen)	

nach HLUG 2003b, Tab. 11 und 12

#### **4. PCB-Anreicherung in Fisch aus hessischen Oberflächengewässern**

Von Interesse sind auch Angaben zur PCB-Anreicherung in Biota (ESWE 2003). In Fisch (Aalfilet) aus hessischen Oberflächengewässern wurden die DIN-PCB 1999 und 2000 regelmäßig nachgewiesen (1999: 12 Flüsse, 18 Fangstellen; 2000: 14 Flüsse, 19 Fangstellen). Nur PCB 28 wurde in einigen Fällen nicht gefunden.

Die Schadstoff-Höchstmengen-Verordnung legt für Süßwasserfisch Grenzwerte für die DIN-Kongener PCB 28, 52, 101 und 180 von jeweils 200 µg/kg, für die Kongenere 138 und 153 von jeweils 300 µg/kg fest. Bei deren Überschreitung dürfen die Fische nicht mehr vermarktet werden. Diese Höchstwerte wurden 1999 an 12 von 18 Fangstellen in Rhein, Lahn, Ohm, Dill, Fulda, Schwalm, Main, Nidda und Weschnitz bei mindestens einem der drei PCB-Kongenere 138, 153 oder 180 überschritten. Im Jahr 2000 war dies an 6 von 19 Fangstellen der Fall. Die PCB-Gesamtbelastung (Summe der 6 DIN-Kongenere) lag 1999 zwischen 0,2 und 1,9 mg/kg Filet, im Jahr 2000 bei 0,2-1,4 mg/kg Filet (ESWE 2003).

#### **5. PCB-Belastung in Schwebstoff und Klärschlamm hessischer Kläranlagen**

2002 wurden bei kommunalen und industriellen Kläranlagen Hessens Klärschlämme und Schwebstoffproben im Kläranlagenauslauf auf PCB beprobt (jeweils ein Messwert). Die Schlammproben stammten durchgängig vom Ende August, die Schwebstoffproben wurden zu verschiedenen Zeiten gewonnen (i.d.R. zweite Jahreshälfte). Für DIN-PCB liegen einige kommunale Klärschlammproben auch aus den Jahren 1994 bis 1998 und 2000 vor, mehr oder weniger durchgehend jedoch nur für die KA Gießen (vgl. HLUG 2003b, Tab. 12).

### 5.1 PCB im Ablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen

Für 2002 können Schwebstoffproben aus den Ausläufen von acht kommunalen und fünf industriellen Kläranlagen ausgewertet werden.

Bei den *kommunalen Kläranlagen* bewegt sich der Gesamtgehalt an DIN-PCB im Schwebstoff zwischen 51 und 169 µg/kg TS, bei den 12 WHO-PCB zwischen 9,0 und 27,4 µg/kg TS (vgl. Tab. 6.02.7).

Die Hauptbelastung entfällt überall auf die DIN-PCB. Die WHO-PCB umfassen zwischen 11 und 20 Gewichts-Prozent der Summe der DIN-PCB, was mit einem Durchschnitt von ca. 16 Prozent auch der in den Fließgewässern gefundenen Relation entspricht und auf allgemeine Verunreinigung durch technische PCB hindeutet.

Die Kongeneren-Verteilung ist bei allen KA relativ einheitlich. PCB 52 trat in Hanau und auch in Kassel mit etwas erhöhten Werten auf.

**Tab. 6.02.7: Summe der DIN- und der WHO-PCB im Ablauf (Schwebstoff) acht hessischer kommunaler KA 2002 (µg/kg TS)**

Kläranlage	Summe 6 DIN-PCB (µg/kg TS) 2002	Summe 12 WHO-PCB (µg/kg TS) 2002	WHO-PCB in Prozent der DIN-PCB
Fulda-Gläserzell	68,90	11,66	16,9
Limburg, Lahn	70,80	10,17	14,4
Sindlingen, Frankfurt/M.	140,00	27,38	19,6
Kassel	64,70	12,12	18,7
Gießen	129,00	18,22	14,1
Niederrad, Frankfurt/M.	51,00	8,95	17,5
Hanau	169,25	18,72	11,1
Darmstadt	127,00	18,63	14,7
Spannweite	51,0-169,3	9,0-27,4	11,1-19,6

Bei den fünf *industriellen Kläranlagen* sieht das Bild etwas anders aus (vgl. Tab. 6.02.8). Der DIN-PCB-Gehalt im Schwebstoff liegt zwischen 7,8 und 158 µg/kg TS und ist damit eher niedriger als bei den kommunalen KA. Allerdings ist die Spanne größer.

**Tab. 6.02.8: Summe der DIN- und der WHO-PCB im Ablauf (Schwebstoff) fünf hessischer industrieller KA 2002 (µg/kg TS)**

Kläranlage	Summe 6 DIN-PCB (µg/kg TS)	Summe 12 WHO-PCB (µg/kg TS)	WHO-PCB in Prozent der DIN-PCB
I13	22,70	24,87	109,6
I12	158,00	22,05	14,0
I11	21,40	122,97	574,6
I41	7,80	0,75	9,6
I21	145,00	19,43	13,4
Spannweite	7,80-158,00	0,75-122,97	9,6-574,6

Hervorgehoben: stark abweichende PCB-Zusammensetzung.

Im einzelnen zeigen sich deutliche Abweichungen von der normalerweise im Schwebstoff (Fließgewässer; kommunale KA-Abläufe) beobachteten Kongeneren-Verteilung der DIN-PCB: Bei vier der fünf industriellen KA (Ausnahme: I21) sind die niederchlorierten PCB 28 und 52 vergleichsweise stark (im Fall I11 nur PCB 52), die höherchlorierten PCB (101-180) dagegen relativ schwach vertreten. Der relativ hohe

Anteil der niedrigchlorierten Kongenere im Schwebstoff der industriellen KA kann kaum mit verzögertem Abbau erklärt werden, da er sonst auch bei den kommunalen KA beobachtet werden müsste. Daher ist ein erhöhter Eintrag dieser DIN-PCB-Spezies zu vermuten.

Bei den coplanaren WHO-PCB weist nur eine industrielle KA einen deutlich höheren absoluten Wert aus als die kommunalen KA (I11 mit 123 µg/kg TS). Die anderen bewegen sich der Größenordnung nach im Horizont der kommunalen KA (vgl. Tab. 6.02.7). Der hohe WHO-PCB-Gehalt geht bei I11 fast ausschließlich auf das Konto von PCB 77. Bei drei der fünf industriellen KA entspricht das Verhältnis von DIN- zu coplanaren PCB mit 10-14 Prozent etwa der Relation, die im Schwebstoff der Oberflächengewässer und der kommunalen KA-Ausläufe gefunden wurde. Dagegen macht der Gehalt an coplanaren PCB bei I11 wegen des hohen PCB 77-Eintrags rd. das 5,8fache der DIN-PCB aus. Bei I13 enthält der Schwebstoff etwa gleichviel coplanare wie DIN-PCB. Dies spricht für einen spezifischen Eintrag von coplanaren PCB (bei I13 PCB 114, bei I11 PCB 77).

## 5.2 PCB im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen

### 5.2.1 Kommunale Kläranlagen

Klärschlamm-Proben liegen für 2002 aus insgesamt zehn *kommunalen Kläranlagen* vor. Sie weisen DIN-PCB-Gehalte zwischen 69 und 230 µg/kg TS sowie WHO-PCB-Gehalte zwischen 17 und knapp 28 µg/kg TS auf (vgl. Tab. 6.02.9). Die PCB-Werte streuen also insgesamt um den Faktor 3. Letzteres wurde auch bei den Schwebstoffbelastungen in den KA-Ausläufen beobachtet.

Die PCB-Zusammensetzung entspricht in fast allen Fällen mit einer Relation WHO-PCB zu DIN-PCB von ca. 15:100 der auch sonst beobachteten „Normalverteilung“ (abweichend Niederrad mit erhöhtem Anteil coplanarer PCB; Relation: 24:100).

Kläranlage	Summe 6 DIN-PCB (µg/kg TS) 2002	Summe 12 WHO-PCB (µg/kg TS) 2002	WHO-PCB in Prozent der DIN-PCB
Fulda-Gläserzell	91,00	13,16	14,5
Limburg, Lahn	171,00	25,09	14,7
Wiesbaden	109,00	15,45	14,2
Sindlingen, Frankfurt/M.	69,00	11,65	16,9
Kassel	110,00	19,65	17,9
Gießen	230,00	27,55	12,0
Wetzlar-Dorlar	211,00	23,60	11,2
Niederrad, Frankfurt/M.	74,75	18,22	24,4
Hanau	152,00	26,43	17,4
Darmstadt	106,00	16,68	15,7
Spannweite	69-230	11,7-27,6	11,2-24,4

Hervorgehoben: abweichende PCB-Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung der DIN-PCB nach Kongeneren ist bei allen kommunalen KA relativ einheitlich. Bei der KA Hanau fällt – wie auch bei den Schwebstoffproben - PCB 52 mit einem Anteil von 24 Prozent an den DIN-PCB aus dem Rahmen (sonst streut der PCB-52-Anteil zwischen 3 und 12 Prozent).

*Zielwertüberschreitung:* Der in der Klärschlamm-Verordnung (AbfKlärV v. 15.4.1992, §4) für DIN-PCB in landwirtschaftlich verwendeten Klärschlämmen festgesetzte Höchstgehalt je Kongener von 200 µg/kg TS wird von den untersuchten kommunalen Klärschlämmen stets unterschritten. Die Höchstwerte für einzelne Kongenere betragen 64,3 µg/KG TS (PCB 138, KA Gießen 2002) bzw. 63,2 µg/kg TS (PCB 153, KA Wetzlar-Dorlar, 2002).

Daten für eine *Langfristbetrachtung* sind kaum verfügbar. 1994 ergab sich für die vier kommunale KA Fulda/Gläserzell, Gießen, Wetzlar und Frankfurt/M.-Sindlingen ein DIN-PCB-Gehalt im Klärschlamm von 110-247 µg/kg TS (HLUG 2003b, Tab. 12). 2002 wurden im Schlamm dieser vier KA im Durchschnitt um ca. 23 Prozent niedrigere Werte gemessen (zwischen 69 und 230 µg/kg TS). Für die KA Gießen liegt eine längerfristige Messreihe vor (Tab. 6.02.10). Sie zeigt zwischen 1994 und 1998 eine deutliche Verminderung der PCB-Gehalte im Klärschlamm um etwa 40 Prozent, dann aber wieder ansteigende Werte, die 2002 fast das Ausgangsniveau von 1994 erreichten.

**Tab. 6.02.10: Summe der 6 DIN-PCB im Klärschlamm der KA Gießen 1994-2002 (µg/kg TS)**

KA	1994	1996	1997	1998	2000	2002
Gießen	247	219	186	144	181,4	230

*Vergleichswerte:* Für die Bundesrepublik werden folgende durchschnittlichen DIN-PCB-Belastungen im kommunalen Klärschlamm genannt (BMU 1999): 1989 265 µg/kg TS (Median) bzw. 340 µg/kg TS (arithmetisches Mittel); 1994 und 1996 158 bzw. 154 µg/kg TS (gewogenes Mittel). Die DIN-PCB-Gehalte in Klärschlämmen des Umlandverbandes Frankfurt/M. (90. Perzentil) hatten sich gegenüber 1991 (603 µg/kg TS) von 1993 bis 1997 auf Gehalte zwischen 277 und 369 µg/kg TS vermindert, ohne dass in diesem Schwankungsbereich signifikante Änderungen beobachtet werden konnten (UBA, Dioxine 2002). Das arithmetische Mittel der DIN-PCB-Gehalte der 10 kommunalen Klärschlämme aus Hessen für 2002 (vgl. Tab. 6.02.9) von 132 µg/kg TS (Median: 110 µg/kg/TS) liegt etwas unter den genannten Durchschnittswerten der BRD für 1994 bzw. 1996. Der gegenüber Ende der 80er Jahre bis Mitte der 90er Jahre erkennbare Rückgang in der PCB-Belastung hat sich demnach höchstens schwach fortgesetzt. Bei einer neueren Klärschlammuntersuchung in Sachsen-Anhalt (23 KA; vgl. Sachsen-Anhalt 1999) wurde der Grenzwert für die DIN-Einzelkongenere ebenfalls in keinem Fall überschritten. Der PCB-Gesamtgehalt lag in Sachsen-Anhalt in einem Fall über 0,2 mg/kg TS, in Hessen bei 10 KA in zwei Fällen.

### 5.2.2 Industrielle Kläranlagen

Bei den sechs *industriellen Kläranlagen* (vgl. Tab. 6.02.11) ist die *Spannweite der DIN-PCB-Gehalte* im Klärschlamm mit Werten zwischen 3 und 348 µg/kg TS größer als bei den kommunalen KA. Drei IKA haben höhere, die übrigen niedrige DIN-PCB-Gehalte als die kommunalen KA, darunter eine IKA (I41), die generell in Schlamm und Schwebstoff nur schwach PCB-belastet ist.

Bei den WHO-PCB reicht die Spanne von 0,4-491 µg/kg TS. Aber auch hier ist das Bild gespalten: Drei Anlagen haben im Vergleich zu den kommunalen KA eine höhere WHO-PCB-Belastung im Schlamm (zwischen 35 und 51 µg/kg TS: I12, I31, I21). Dies sind die Anlagen, die auch einen höheren DIN-PCB-Gehalt aufweisen. Bei zwei

Anlagen (I13 und I41) sind die Werte eher niedrig. Aus dem Rahmen fällt die I11: Wie der Schwebstoff ist auch der Klärschlamm hier gering mit DIN-PCB, aber extrem stark mit WHO-PCB belastet, ohne dass die genaue Ursache hierfür bekannt wäre.

Kläranlage	Summe 6 DIN-PCB (µg/kg TS)	Summe 12 WHO-PCB (µg/kg TS)	WHO-PCB/DIN-PCB (%)
I13	37,70	21,24	56,3
I12	234,00	35,07	15,0
I11	28,50	490,92	1.722,5
I41	3,01	0,36	12,0
I31	244,00	47,60	19,5
I21	348,00	50,53	14,5
Spannweite	3,0-348,0	0,4-490,9	12,0-1.722,5

Hervorgehoben: stark abweichende PCB-Zusammensetzung.

Das *Verhältnis von WHO- zu DIN-PCB* entspricht bei vier der sechs KA der „Normalverteilung“. Erhöhte WHO-Anteile zeigen – wie beim Schwebstoff – die IKA I13 und besonders I11 (56 bzw. 1.723 Prozent des DIN-PCB-Gehalts), was im letztgenannten Fall auf den sehr hohen Eintrag von PCB 77 zurückzuführen ist.

*Zusammensetzung der DIN-Kongeneren:* Bei den IKA I13 und I12 sind die höherchlorierten DIN-PCB schwächer vertreten als PCB 28 und 52 (wie im Schwebstoff). Bei den anderen vier industriellen KA entspricht die Verteilung der DIN-PCB eher dem „Normalfall“ (wie bei den kommunalen KA). Bei den mit DIN-PCB hochbelasteten Schlämmen ist eine sehr unterschiedliche Kongeneren-Verteilung zu beobachten:

- bei I12 dominieren die niedrigchlorierten PCB 28 (65 Prozent des DIN-PCB-Gehalts) und 52 (22 Prozent);
- bei I31 machen die PCB 52, 101, 153, 138 und 180 zwischen 9 (PCB 52) und 28 Prozent (PCB 138) der Belastung aus;
- bei I21 entfallen rd. 58 Prozent des DIN-PCB-Gehalts auf die beiden Kongenere 153 und 138.

Höchstwerte einzelner DIN-PCB-Kongeneren: PCB 28: 154 µg/kg TS (I12, 2002); PCB 52: 50,7 µg/kg TS (I12, 2002); PCB 101: 54,80 µg/kg TS (I21, 2002); PCB 153: 105 µg/kg TS (I21, 2002), PCB 138: 96,3 µg/kg TS (I21, 2002); PCB 180: 39 µg/kg TS (I21, 2002).

Höchstwerte einzelner WHO-PCB-Kongeneren: Bei I11 fällt eine PCB 77-Konzentration von 477 µg/kg TS auf. PCB 118 wurde bei I31 mit 23,6 und bei I21 mit 20,4 µg/kg TS gemessen. Sonst bewegen sich die Höchstkonzentrationen von coplanaren PCB zwischen 5,5 µg/kg TS (PCB 167, I21) und 15,9 µg/kg TS (PCB 114, I13).

*Zielwerte:* Industrielle Klärschlämme dürfen lt. Klärschlamm-Verordnung nicht auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden ausgebracht werden. Daher gibt es hier auch keine Zielvorgaben bzw. Grenzwerte.



### 5.3 Vergleich von kommunalen und industriellen Kläranlagen

Zwischen kommunalen und industriellen Kläranlagen bestehen hinsichtlich der PCB-Belastung von Schlamm und Schwebstoff z.T. deutliche Unterschiede:

- Während das DIN-WHO-Verhältnis bei den *kommunalen* Kläranlagen in Schlamm und Schwebstoff recht einheitlich ist („Normalverteilung“), zeigen sich bei den *industriellen* KA deutliche Unterschiede: Zwei KA haben in Schlamm und Schwebstoff stark erhöhte WHO-PCB-Anteile.
- Die Zusammensetzung der DIN-PCB-Gehalte nach Kongeneren ist bei den *kommunalen* Kläranlagen in Schlamm und Schwebstoff ebenfalls relativ einheitlich. Bei den *industriellen* KA zeigen sich viele Abweichungen.
- Die DIN-PCB-Belastung im Schwebstoff ist bei industriellen KA nicht höher als bei den kommunalen KA. Bei der Hälfte der industriellen Kläranlagen ist sie im Klärschlamm dagegen etwas höher als bei der am stärksten belasteten kommunalen KA. Bei den WHO-PCB sind Schwebstoff, besonders aber der Klärschlamm der industriellen KA z.T. deutlich stärker belastet.

Die in Schwebstoff und Schlamm gleichermaßen auftretenden Abweichungen bei den industriellen Klärschlämmen im Vergleich zu den kommunalen Kläranlagen dürften mit spezifischen PCB-Einträgen (unterschiedlicher Eintrag von PCB-Kongeneren) zusammenhängen. Bei den industriellen KA auftretende Unterschiede in der Belastung von Schwebstoff einerseits und Klärschlamm andererseits können ev. mit den unterschiedlichen Beprobungszeiten erklärt werden, wenn angenommen wird, dass bei den industriellen KA der PCB-Eintrag wegen Schwankungen im Produktionsregime zeitlich stärker variiert als bei den kommunalen KA, bei denen der PCB-input aus gleichmäßiger fließenden diffusen Eintragsquellen stammen sollte.

### V. Vergleichswerte

Auf Vergleichswerte aus anderen Bundesländern war in den einzelnen Abschnitten verwiesen worden (vgl. auch entsprechende Angaben zu den letzten Jahren in HLUg 2003a). Zusammenfassend ergibt sich, dass die hessischen Befunde bei DIN- und coplanaren PCB im *Schwebstoff* aus Oberflächengewässern nicht auffällig sind. Auch die (wenigen) *Sediment*-Befunde zu DIN-PCB liegen im Rahmen der aus anderen Untersuchungen bekannten Größenordnungen. Bei der DIN-PCB-Belastung kommunaler *Klärschlämme* liegen die hessischen Werte für 2002 etwas unter den Durchschnittswerten der BRD für 1994 bzw. 1996 und etwas über Vergleichswerten aus Sachsen-Anhalt von 1999.

### VI. Bewertung

#### 1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Grundlage der Bewertung sind die in den Übersichten 6.02.2 und 6.02.3 zusammengestellten Zielwerte.

Im *Schwebstoff* hessischer Oberflächengewässer werden in den Jahren 2002/2003 die QZ nach 76/464/EWG bei DIN-PCB in Schwarzbach (2002/2003) und Rodau (nur 2002 beprobt) als abwasserreichen Gewässern sowie bei PCB 28 in der Fulda (2002) überschritten. Bei den höherchlorierten DIN-PCB liegen zwischen 15 Prozent (PCB 138, 180) und 19 Prozent (PCB 153, Hauptkontaminant) aller Messwerte über

dem QZ. Zu berücksichtigen sind jedoch auch die „bedeutsamen Konzentrationen“ (>1/2 QZ), die in Weschnitz, Nidda und Lahn für mehrere PCB in beiden Jahren und im Main 2003 (PCB 153) gemessen wurden. Zwischen 44 und 71 Prozent der einzelnen Messwerte der höherchlorierten PCB überschreiten 10 µg/kg TS. Dies verweist darauf, dass die PCB-Belastung im Schwebstoff nach wie vor ein Problem darstellt. Die coplanaren PCB überschreiten den Zielwert in keinem Fall, allerdings liegt PCB 118 im Schwarzbach 2002 und 2003 über dem halben QZ.

Die Zielvorgabe der Arge Elbe von 5 µg/kg TS je Kongener wird 2003 im Fall der PCB 101, 138, 153 und 180 in allen Oberflächengewässern überschritten (einzige Ausnahme: PCB 101 in der Fulda/Hann.Münden <5 µg/kg TS), bei PCB 28 und 52 sowie bei PCB 118 nur im Schwarzbach.

Dass die PCB nach wie vor gewässerrelevant sind, zeigt sich auch in der häufigen bis sehr häufigen Überschreitung der Grenzwerte der Schadstoffhöchstmengenverordnung für DIN-PCB in Fisch (Aal-Filet, 1999 und 2000).

QZ-Überschreitungen im kommunalen Klärschlamm traten nicht auf. Auch das halbe QZ wurde in keinem Fall erreicht; die zugelassene Höchstmenge wurde in Einzelfällen zu max. einem Drittel ausgeschöpft. Die Summe der 6-DIN-PCB lag mit zwei Ausnahmen (Gießen und Wetzlar) unter 200 µg/kg TS.

## 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

*Schwebstoff in Oberflächengewässern:* Die aus den orientierenden Messungen der Jahre 1991 bis 2003 vorliegenden Messdaten lassen bei den DIN-PCB im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer einen deutlichen Trend der Belastungsreduzierung erkennen. Bei den über die Gesamtperiode beprobten Messstellen ergibt sich im Vergleich der Jahre 1991-1993 zu 2000-2003 eine Belastungsminderung um annähernd 40 Prozent. Die Daten zeigen weiter, dass sich die Belastungsminderung in den neunziger Jahren abgeschwächt hat und dass sich in den letzten Jahren (2000-2003) keine wesentlichen Veränderungen ergeben haben. Für die coplanaren PCB sind keine Trendaussagen möglich, da hierfür nicht genügend lange Zeitreihen vorliegen. Die verfügbaren Daten seit 1999, in wenigen Fällen seit 1995, lassen keine wesentlichen Belastungsveränderungen erkennen und entsprechen damit dem Bild, das sich für diese Zeit auch bei den DIN-PCB ergibt.

Gegenüber Befunden aus anderen Bundesländern sind die Schwebstoff-PCB-Daten aus Hessen nicht auffällig, sie bewegen sich im gleichen Rahmen.

*Klärschlamm:* Bei den vier kommunalen Kläranlagen, für die längerfristige Aussagen zum DIN-PCB-Gehalt im Klärschlamm getroffen werden können, ergab sich zwischen 1994 und 2002 eine Konzentrationsminderung um ca. 23 Prozent. Dies spricht für einen ähnlichen Tendenz wie beim Schwebstoff. Die für eine dieser Kläranlagen vorliegenden Jahreswerte zeigen eine ausgeprägte Abnahme der PCB-Gehalte bis 1998 (um ca. 40 Prozent), anschließend aber wieder einen deutlichen Anstieg bis 2002. Vergleichswerte aus anderen Bundesländern sowie vom Umlandverband Frankfurt/M. ergeben für den Anfang der 90er Jahre ebenfalls eine deutliche PCB-Minderung im Klärschlamm, Mitte der 90er Jahre aber ein eher gleichbleibendes Belastungsniveau. Auch hier scheint sich eine ähnlicher Verlauf wie bei den Schwebstoffwerten abzuzeichnen.

Die PCB-Belastung in den kommunalen Klärschlämmen 2002 in Hessen war gegenüber Vergleichswerten aus Sachsen-Anhalt (1999) nicht auffällig.

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Die PCB-Gehalte im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern sind erkennbar zurückgegangen. Der Minderungstrend vom Anfang der 90er Jahre hat sich jedoch abgeschwächt. Die PCB-Belastung erreicht nach wie vor in zahlreichen Gewässern eine beachtliche Höhe knapp unterhalb des QZ. Besonders in abwasserreichen Gewässern wird das QZ überschritten.

Die Kongeneren-Zusammensetzung der PCB-Gehalte kommunaler Klärschlämme und des Schwebstoffs in den Ausläufen kommunaler Kläranlagen ist relativ einheitlich und verweist auf diffuse Belastungen mit technischen PCB. Anders die stark abweichende Zusammensetzung bei einigen industriellen Kläranlagen, die auf spezifische Einträge hindeuten. Die Belastung der industriellen Klärschlämme mit DIN- und insbesondere dioxinähnlichen WHO-PCB ist im Vergleich zu den kommunalen Klärschlämmen in einigen Fällen etwas, gelegentlich stark erhöht.

### VII. Lit.

- AbfKlärV: Klärschlammverordnung vom 15. April 1992,  
[http://www.umweltministerium.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/abfklaerv\\_aenderung.pdf](http://www.umweltministerium.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/abfklaerv_aenderung.pdf)
- S. Akai et al., Dioxin-like PCBs released from waste incineration and their deposition flux, in: *Environmental Science and Technology* 35, 2001, S. 3601-3607
- BAuA 1998: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Begründungen zur Bewertung von Stoffen als krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend: Polychlorierte Biphenyle (PCB), Ausgabe Mai 1998
- P. Behnisch, Isomerspezifische Untersuchungen über Eintrag, Verbleib und Risikoabschätzung der nicht-, mono- und di-ortho-chlorierten Biphenyle in der Umwelt (Diss. Univ. Tübingen 1997), Konstanz 1997
- BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), Organische Schadstoffe bei der Klärschlammverwertung, Umwelt, H. 2/1999, S. 75-78
- V. Breitung/D. Schumacher, Räumliche und zeitliche Verteilung von PCB in Schwebstoffen und Sedimenten in Fließgewässern, in: *Vom Wasser* 87, 1996, S. 101-112
- M. Büchen et al., Immissionsbelastung durch Dioxine und PCB-Vergleich der Immissionsentwicklung, in: HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), Jahresbericht 2001, Wiesbaden 2002, S. 51-58
- D. Busch, Zebrauscheln im Dienste des Umweltschutzes – Akkumulationsmonitoring von biologisch verfügbaren Schadstoffanteilen in der Weser, in: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Gewässergütebericht 2000 – Sonderbericht – 30 Jahre Biologische Gewässerüberwachung in Nordrhein-Westfalen, Essen 2000, S. 41-47
- D. Busch/H. Büther, Zuviel Salz in der Suppe – Notwendigkeit eines einheitlichen Grubenwasserkonzeptes für Emscher und Lippe, in: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Gewässergütebericht 2000 – Sonderbericht – 30 Jahre Biologische Gewässerüberwachung in Nordrhein-Westfalen, Essen 2000, S. 323-334

- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Weinheim [Wiley-VCH] 2002
- ESWE (ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie, Wiesbaden), Schadstoffe in Fischen hessischer Fließgewässer, unveröff. Daten des HLUg, Wiesbaden 2003
- EU-Kommission (Kommission der Europäischen Gemeinschaften), Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle vom 24.10.2001 (Komm[2001]593endgültig)
- C. Fieseler et al., Biologischer Abbau von chlorierten Aromaten in Feststoffen, BMFT-Forschungsbericht 14508942, 1996
- R. Götz et al., Quantification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB) in the picogram/liter range in water of the river Elbe, Fres. J. Anal. Chem. 348, 1994, S. 694-695
- K. Grunewald et al., Elbehochwasser 2002 – Ein Rückblick. Schadstoffbelastung von Schlamm- und Sedimentproben im Raum Dresden (Sachsen), in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 16, 2004, S. 7-14
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2002: 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, Jahresbericht 2002 [Wiesbaden 2002]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG [Wiesbaden 2003]
- ifeu (Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH), Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland, Stoffband C, UBA-FE-Vorhaben 10402365, 1998
- B. Johnke et al., Neue Bewertung bei den Toxizitätsäquivalenten für Dioxine/Furane und für PCB durch die WHO, in: UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 13, 2001, S. 175-180

- M. Koch, Quellenermittlung von Schadstoffen in kommunalen Abwässern und Sedimenten, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 246, Düsseldorf 2003
- N. Litz et al., Konzept zur Ermittlung und Bewertung der Relevanz schädlicher organischer Inhaltsstoffe im Klärschlamm, in: Korrespondenz Abwasser 45, 1998, S. 492-498
- J. Michels et al., Biologische Verfahren zur Bodensanierung (Hrg. Umweltbundesamt), Berlin 2001
- St. Richter et al., POPs – Stand der Entwicklung zur Emissionsinventarisierung, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 13, 2001, S. 165-170
- Sachsen-Anhalt, Landesamt für Umweltschutz, Untersuchungen zur Hintergrundbelastung von kommunalen Klärschlämmen im Land Sachsen-Anhalt, Fachinformationen Nr. 1/1999, o.O.
- SHmV, Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmitteln (Schadstoff-Höchstmengenverordnung – SHmV) vom 19.12.2003  
[http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/shmv\\_2003/gesamt.pdf](http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/shmv_2003/gesamt.pdf)
- SRU (Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen), Meeresumweltschutz für Nord- und Ostsee, Sondergutachten 2004
- UBA (Umweltbundesamt), Beitrag zur Beurteilung von 19 gefährlichen Stoffen in oberirdischen Gewässern (C. Gottschalk et al.); Umweltbundesamt Texte 10/86, Berlin 1986
- UBA (Umweltbundesamt), Polychlorierte Biphenyle,  
<http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/polychlorierte-biphenyle.htm>
- UBA (Umweltbundesamt), Gemeinsame Presseerklärung des Umweltbundesamtes (UBA) und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV): Expertenrunde der Weltgesundheitsorganisation diskutiert gesundheitliche Bewertung von PCB, Presse-Information v. 11.9.2001
- UBA (Umweltbundesamt), Dioxine – Daten aus Deutschland. Daten zur Dioxinbelastung der Umwelt. 3. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE; Dioxin-Referenzmessprogramm. 4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE, Berlin 2002
- UBA (Umweltbundesamt), Kommission Human-Biomonitoring, Umweltprobenbank 2002, Referenz- und HBM-Werte, nach: <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info/daten/umweltprobenbank-des-bundes.htm>
- UBA (Umweltbundesamt), Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft für den Zeitraum 1999-2001 v. 10. 2. 2003
- VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]  
[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)

## 6. 03 Aromatische Chlorkohlenwasserstoffe und andere CKW

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 41-51; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 23-25; HLUG 2003a (für 1999-2001), S. 19-36  
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 13 - 21

### I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen 1991-1993 wurden in wechselndem Umfang die folgenden *Chloraromaten* bestimmt:

- Chlorbenzol;
- 1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol;
- 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Trichlorbenzol;
- 1,2,3,4-, 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol;
- Penta- und Hexachlorbenzol;
- 2-, 3- und 4-Chlortoluol sowie 2,4-Dichlortoluol.

Chlorbenzole und -toluole sind kernchlorierte aromatische Verbindungen. Sie haben als Zwischenprodukte der chemischen Industrie, als biozid wirksame Stoffe und Lösemittel weite Verbreitung gefunden. Ihre stofflichen Eigenschaften hängen in hohem Maße vom Grad der Chlorierung des Benzolkerns ab. Sie sind generell schwer wasserlöslich, nicht leicht abbaubar, bioakkumulativ und toxikologisch bedenklich.

Daneben wurden folgende *nichtaromatische CKW* mit bestimmt, die als Neben- und Abfallprodukte der chlorchemischen Industrie auftreten und toxisch sind:

- Hexachlorbutadien;
- Penta- und Hexachlorethan.

### II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.03.1: Aromatische und andere CKW – Messdaten 1991-2003</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- Gewässer:</b> Wasser	Chlorbenzol	1994/1995	Wechselnde Zahl von Gewässern (max 13) und Messwerten (max. 24)
	Monochlortoluole	1991/1992, 1994/1995	
	Dichlorbenzole	1991/1992	
	Trichlorbenzole	1991/1992, 2003	
	Penta-, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien	2002/2003	
Schwebstoff	Chlortoluole	1994-2003	1-12 Gewässer
	Dichlorbenzole	1991/1992, 1994-2003	1-12 Gewässer
	Trichlorbenzole	1991/1992, 1994-2003	1-12 Gewässer
	Tetrachlorbenzole	1991/1992, 1994-2003	1-12 Gewässer, wechselnde Zahl der Parameter
	Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol	1991-2003	1-20 Gewässer
	Hexachlorbutadien	1994-2003	1-12 Gewässer

Schwebstoff	Penta-, Hexachlorethan	1999-2003	Fulda, Hann.-Mü.; 2003 6 Gewässer
	alle vorstehenden Parameter	1995/1996	Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
	Hexachlorbenzol	1995-2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
Sediment	Chlortoluole, Dichlorbenzole, Trichlorbenzole, Tetrachlorbenzole, Penta-, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, Penta- Hexachlorethan	1991/1992, 1994, 1997-1999, 2001	Main; wechselnde Zahl von Parametern (max. 17) und Messstellen.
<b>2. Kommunale Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)			
	Chlorbenzol	1994/1995	7/8 KA
	Monochlortoluole	1994/1995, 2002	7-9 KA
	Dichlorbenzole; Hexachlorethan	2002	9 KA
	Trichlorbenzole, Penta-, Hexachlorbenzol; Hexachlorbutadien	2002/2003	9 KA
Ablauf (Schwebstoff)	alle Parameter (ohne Chlorbenzol und Chlorethane)	2002/2003	9/8 KA
	Penta-, Hexachlorethan	2003	8 KA
Klärschlamm	Chlortoluole, Di-, Tri-, Tetrachlorbenzole, Pentachlorbenzol, Hexachlorbutadien	1996; 2000-2003	2 bzw. 9 KA
	Hexachlorbenzol	1995-1998; 2000-2003	8-10 KA
	Penta-, Hexachlorethan	2003	9 KA
<b>3. Industrielle Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)			
	Chlorbenzol	1995	4 IKA
	Monochlortoluole	1991/1992, 1995, 2002	4-7 IKA
	Dichlorbenzole	1991/1992, 2002	6-7 IKA
	Trichlorbenzole	1991/1992, 2002/2003	6-7 IKA
	Penta-, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien	2002/2003	6 IKA
	Hexachlorethan	2002	6 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	alle Parameter (ohne Chlorbenzol und Chlorethane)	2002/2003	8/6 KA
	Penta-, Hexachlorethan	2003	6 KA
Klärschlamm	Chlortoluole	1994-1996, 2000-2003	3-6 IKA
	Di-, Trichlorbenzole; 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol, Penta-, Hexachlorbenzol	1991/1992, 1994-1996, 2000-2003	3-6 IKA
	1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	1992, 2000-2003	3-6 IKA
	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	1991/1992, 2000-2003	3-6 IKA
	Hexachlorbutadien	1995/1996, 2000-2003	3-6 IKA
	Penta-, Hexachlorethan	2003	5 IKA

Die Chlorbenzole und -toluole sowie die nichtaromatischen CKW wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen bei den Oberflächengewässern in Wasser, Schwebstoff und Sediment, bei den kommunalen und industriellen Kläranlagen im Wasser und Schwebstoff (Abfluss) sowie im Klärschlamm bestimmt (vgl. Übersicht 6.03.1). Die Zahl der Parameter und der Probenahmeorte wechselten im zeitlichen Verlauf z.T. beträchtlich. Dies ist bei Vergleichen und Trendaussagen zu berücksichtigen.

Bei den Oberflächengewässern sind *Langfristedaten zur Konzentration im Schwebstoff* für Chlortoluole, Chlorbenzole und Hexachlorbutadien verfügbar. Gleiches gilt für Chlortoluole und -benzole aus dem *Sediment* des Main, wenn auch mit wechselnder Zahl der Messstellen.

Bei den *kommunalen und industriellen Kläranlagen* beschränkt sich die Beprobung des Kläranlagenablaufs (Wasser) im wesentlichen auf Zweijahreswerte von Anfang bzw. Mitte der 90er Jahre sowie auf 2002/2003. Die Schwebstoffe im Auslauf wurden ausschließlich 2002/2003 untersucht. Längerfristige Reihen liegen dagegen für Klärschlämme vor (Chlortoluole, Chlorbenzole, Hexachlorbutadien).

Penta- und Hexachlorbenzol sind die Stoffe, für die die umfassendste Datenbasis verfügbar ist.

Im Folgenden werden aus Gründen der Übersichtlichkeit zuerst die Chlorbenzole und Chlortoluole mit Ausnahme von Hexachlorbenzol (HCB) besprochen, das als Leitsubstanz eine eigene Betrachtung verdient. Danach werden die drei Nichtaromaten Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan behandelt.

### **III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

#### **III.1 Chlorbenzole und Chlortoluole mit Ausnahme von Hexachlorbenzol**

Auf eine nähere Charakterisierung von Chlorbenzol wird verzichtet, da es nur 1994/95 stichprobenartig im Wasser bestimmt und (fast) nicht nachgewiesen werden konnte (Stoffcharakterisierung bei Koch 1995).

##### *1.1 Umwelteinträge und Vorkommen*

*Chlortoluole:* Monochlortoluole, die als Vorprodukte für Farbstoffe, Pflanzenschutzmittel, Flammschutzmittel und Weichmacher, Pharmazeutika etc. dienen, ferner als Prozesslösemittel und Lösemittel für Pflanzenschutzmittel, wurden in der Bundesrepublik Anfang der 1990er Jahre in einer Größenordnung von 50.000 t/a hergestellt, was auch etwa der heutigen Produktionsmenge entspricht (Bayer AG 2003). Der Gesamteintrag durch Abwässer in die Hydrosphäre wurde damals auf ca. 1 t/a geschätzt (vgl. BUA-Stoffber. 38, 1989). 1990-2000 wurde das Qualitätsziel für 2- und 4-Chlortoluol im Rhein (1 µg/L nach 76/464/EWG) erreicht bzw. deutlich unterschritten (IKSR 2002).

*Dichlorbenzole:* Von den drei Dichlorbenzolen haben 1,2- und 1,4-Dichlorbenzol wirtschaftlich die größere Bedeutung, vorwiegend als Zwischenprodukte bei der Farbstoff- und Herbizidherstellung. 1989 wurden in der Bundesrepublik 12.000 t 1,2-Dichlorbenzol hergestellt und ca. 10.000 t intern weiterverarbeitet. Diese Größenordnung gilt auch aktuell. Die Produktion von 1,3-Dichlorbenzol ist gegenüber Ende der 80er Jahre (3-4.000 t/a) stark zurückgegangen und liegt heute bei ca. 500 t/a. Bei 1,4-Dichlorbenzol hat der Produktionsumfang demgegenüber zugenommen (20-25.000 t/a). Der derzeitige Verbrauch im abwasserrelevanten Hygienesektor („Geruchsübertöner im Sanitärbereich“) wird von Herstellerseite auf 300-400 t/a geschätzt.

*Trichlorbenzole:* Die Trichlorbenzole dienen als Zwischenprodukte für organische Synthesen, insbesondere von Herbiziden, ferner als Lösungsmittel, Farbstoffträger und Korrosionshemmstoff. 1,2,4-Trichlorbenzol ist die quantitativ entscheidende Ver-



bindung. Die in der Bundesrepublik erzeugte Menge, die weitgehend exportiert wird, ist vom Ende der 80er Jahre (ca. 5.000 t/a) bis in die letzten Jahre deutlich zurückgegangen, wurde aber wieder ausgeweitet. Der einzige deutsche Hersteller bietet TriCB nicht mehr für umweltoffene Anwendungen (z.B. Farbstoffträger) an (vgl. BUA-Stoffber. 16 und 17, 1988; Koch 1995; Bayer AG 2003). 2004 hat die EG-Kommission vorgeschlagen, dass TriCB nur noch als Zwischenprodukt verwendet und in Verkehr gebracht werden darf (EG-Kommission 2004). Im Rhein wurde die IKSZ-Zielvorgabe für Trichlorbenzole (je 0,1 µg/L, Schutzgut Trinkwasserversorgung) 1990-2000 erreicht bzw. deutlich unterschritten (IKSZ 2002).

*Tetrachlorbenzole:* Von den Tetrachlorbenzolen ist nur 1,2,4,5-TetraCB in der Vergangenheit quantitativ relevant gewesen. Es hatte bis 1983 große Bedeutung als Vorprodukt für 2,4,5-Trichlorphenol bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und wurde danach in der BRD noch bis 1986 gezielt hergestellt (zuletzt ca. 300 t/a). Später fiel es nur als Zwischenprodukt in geringerer Menge an. In den 1960er und 1970er Jahren wurden ca. 1.000 t 1,2,4,5-TetraCB PCB-haltigen Transformatorenölen zugesetzt.

*Pentachlorbenzol* ist Zwischenprodukt bei organischen Synthesen und kommt u.a. als Verunreinigung in chlorierten organischen Verbindungen wie Hexachlorbenzol bzw. als unbeabsichtigtes Neben- und Abbauprodukt vor. Es wurde früher zusammen mit PCB als Isolatorflüssigkeit eingesetzt.

### 1.2 Stoffeigenschaften, Toxizität

*Chlortoluole:* Chlortoluole haben eine geringe Wasserlöslichkeit. Der log  $K_{ow}$  von Monochlortoluolen wird mit 3,5 angegeben; im Fall von 2,4-Dichlortoluol liegt er bei 4,2, so dass Bioakkumulation zu erwarten ist. Die Chlortoluole sind biologisch nicht abbaubar und in WGK 2 eingestuft. 2,4-Dichlortoluol ist als N („umweltgefährlich“) und R 51/53 („Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben“) eingestuft (Bayer 2001).

*Dichlorbenzole:* 1,2-Dichlorbenzol ist als „umweltgefährlich“ (N) und R50/53 („Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben“) eingestuft. 1,2- und 1,3-Dichlorbenzol sind im Unterschied zu 1,4-Dichlorbenzol biologisch nicht leicht abbaubar. Der log  $K_{ow}$  der Dichlorbenzole liegt bei etwa 3,4-3,5, so dass Bioakkumulation zu erwarten ist; Einstufung in WGK 2 (IPCS/BgVV; BUA-Stoffber. 8, 1987; BUA-Stoffber. 53, 1991; BUA-Stoffber. 133, 1994; Koch 1995; Bayer AG 2003). 1,4-Dichlorbenzol ist als krebserzeugend für den Menschen anzusehen (MAK-Liste, DFG 2002). 1,4-Dichlorbenzol unterliegt einem Risk Assessment nach 793/93/EWG (RA 1999).

*Trichlorbenzole:* Die Trichlorbenzole sind biologisch nicht leicht abbaubar. Ihr log  $K_{ow}$  liegt bei 4-4,5, so dass Bioakkumulation zu erwarten ist. Einstufung in WGK 3 (stark wassergefährdend). 1,2,4-TriCB, das quantitativ wichtigste Isomer, wird unter aeroben Bedingungen in Kläranlagen mäßig abgebaut (MUNLV 2004). Die Trichlorbenzole stehen auf der Liste der 14 „zu prüfenden prioritären Stoffe“ der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG). Da sie als technische Mischung hergestellt werden, in der alle drei Isomere enthalten sind, werden sie als Gruppe aufgeführt, wobei 1,2,4-Trichlorbenzol als Leitparameter dient. Die Trichlorbenzole stehen im Verdacht endokriner Wirkung und gehören zu den prioritären Schadstoffen der OSPAR-Liste (OSPAR 2002 und 2002 a). Bei 1,2,4-Trichlorbenzol liegen An-

haltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vor (MAK-Liste, DFG 2002). Das Risk Assessment zu 1,2,4-Trichlorbenzol nach 793/93/EG schlägt eine Einstufung als R50/53 („Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben“) und N („umweltgefährlich“) vor (RAR 1,2,4-Trichlorbenzol 2000). Daran anknüpfend hat die EG-Kommission 2004 eine Verwendungsbeschränkung für TriCB vorgeschlagen (EG-Kommission 2004).

*Tetrachlorbenzole:* Alle Tetrachlorbenzole sind biologisch nicht leicht abbaubar. Ihr  $\log K_{ow}$  liegt bei 4,5, so dass Bioakkumulation zu erwarten ist (Koch 1995; BUA-Stoffber. 86, 1991; BUA-Erg.Ber. 210, 1998).

*Pentachlorbenzol:* Mit einem  $\log K_{ow}$  zwischen 5 und 5,6 ist Pentachlorbenzol bioakkumulativ; es ist faktisch wasserunlöslich und hat eine ausgeprägte Tendenz zur Geoakkumulation. Einstufung als „umweltgefährlich“ (N) und R50/53 („Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben“); WGK 3 (Vogelsang et al. 1986; Koch 1995; IPCS/BgVV; BUA-Stoffber. 119, 1994). Pentachlorbenzol steht auf der Liste der 11 „prioritär gefährlichen Stoffe“ der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG).

### 1.3 Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Chlorbenzol, Di- und Trichlorbenzole, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol sowie Chlortoluole bestehen Zielvorgaben nach 76/464/EWG für die Wasserphase (zwischen 1 und 10  $\mu\text{g/L}$ ); die UQN nach WRRL für die Summe der drei Trichlorbenzol-Isomere beträgt 0,4  $\mu\text{g/L}$ , für Pentachlorbenzol 0,007  $\mu\text{g/L}$ . Darüberhinaus gibt es eine Reihe weiterer QZ (LAWA, Flussgebietskommissionen), die sich jedoch ebenfalls nur auf die Wasserphase beziehen, sowie ferner Normvorschläge für Klärschlamm (sh. Übersicht 6.03.2 und 6.03.3 im Abschnitt IV.1).

## III.2 Hexachlorbenzol (HCB)

### 2.1 Umwelteinträge und -vorkommen

HCB gilt traditionell als wichtiger Indikator chlorchemischer Gewässerbelastung und ist gut dokumentiert (vgl. Fiedler et al. 1995; BUA-Erg.Ber. 1999). HCB steht auf der Liste der 11 „prioritär gefährlichen Stoffe“ der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG). HCB gehört zu den 12 POPs der Stockholm-Konvention (2001); es wird auch in Fisch und Sediment von Hochgebirgsseen nachgewiesen, was Persistenz und Ferntransport belegt (Greenpeace 2002). Die Kenntnis der Emissionsquellen nach Einstellung der gezielten HCB-Herstellung ist zwar nach wie vor lückenhaft, jedoch ist eindeutig, dass *in der Bundesrepublik* heute die Remobilisierung der persistenten Substanz aus kontaminierten Böden mit Teileintrag in die Hydrosphäre und aus Sediment die Hauptquellen darstellen, denen gegenüber der Eintrag aus Müllverbrennung, Deponien, Herstellung von Lösemitteln u.ä. untergeordnet ist. Die Gesamtfreisetzung wird auf 10-50 t/a geschätzt (Richter et al. 2001); wie groß der Anteil ist, der in die Hydrosphäre gelangt, ist nicht bekannt. (*International* spielen die Eintragsquellen Pestizid-Anwendung und Chlorchemie nach wie vor eine bedeutende Rolle; vgl. Bailey 2001).

Der BUA-Ergänzungsbericht von 1999 (BUA-Erg.Ber. 1999) gibt eine ausführliche Übersicht zum Trend der Gewässerbelastung bis Mitte der 90er Jahre. Er konstatiert insgesamt deutlich abnehmende Konzentrationen und Frachten. Die rückläufige Tendenz ist in der Wasserphase am ausgeprägtesten und auch im Sediment deutlich. Je-

doch ist die Belastung nicht aller Flüsse rückläufig. So ging die Jahresfracht der Elbe zwischen 1985 und 1997 z.B. nicht zurück (50-180 kg/a), im Gegensatz zu anderen Chlorchemikalien wie Tri- und Perchlorethylen oder Pentachlorphenol. Dies wird im Fall der Elbe mit HCB-Einträge aus der Tschechischen Republik erklärt (ARGE Elbe 1997).

Trotz der insgesamt deutlichen HCB-Minderung ist Hexachlorbenzol noch ein Problemstoff. An den LAWA-Messstellen treten häufiger Überschreitungen der LAWA-Zielvorgabe (0,01 µg/L, Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) auf (UBA 2003). Im Rhein wurde die IKSR-Zielvorgabe für HCB (0,001 µg/L, Schutzgut Fischerei) 1990-2000 nicht erreicht bzw. deutlich überschritten (IKSR 2002). Vom Oberrhein ist eine hohe HCB-Belastung im Sediment von Staustufen bekannt, die ursächlich auf HCB-Einträge als Nebenprodukt der früheren Pentachlorphenol-Herstellung bei Dynamit Nobel/Rheinfelden zurückgeführt wird. Diese „historische“ HCB-Last bewegt sich allmählich durch Remobilisierung und Neuablagerung rheinabwärts, wie Rhein-Längsprofil-Untersuchungen zeigen. Dabei wurde eine extrem hohe Sedimentbelastung in tieferen Schichten (bis über 3000 µg/kg in 1 m Tiefe, Marckolsheim, km 234), aber auch eine relativ hohe Belastung in oberflächennahen Schichten (ca. 400 µg/kg, Iffezheim, km 333) gemessen. Während sich normalerweise organische Schadstoffe bevorzugt in der Feinkornfraktion anreichern, zeigte sich (im Gegensatz zu Befunden im Mainsediment) bei HCB *im Oberrhein* eine stärkere Bindung an grobkörniges Material. Die Ursachen hierfür sind bisher nicht bekannt (Witt et al. 2003).

Die HCB-Gehalte in Fisch sind rückläufig (bei Rheinfischen um eine Zehnerpotenz zwischen 1980 und 1994), aber gegenüber der Eintragsminderung verzögert. Dies entspricht den neueren Befunden aus dem hessischen Rhein und Main von Heinisch et al. (2000). In Aal, der 1999 und 2000 in hessischen Oberflächengewässern gefangen wurde (1999: 12 Flüsse, 18 Fangstellen; 2000: 14 Flüsse, 19 Fangstellen), konnte HCB regelmäßig nachgewiesen werden. Die bestimmbare HCB-Belastung lag 1999/2000 zwischen 0,04 und 3,1 mg/kg Fett bzw. 11 und 355 µg/kg Filet.<sup>1</sup> Der Höchstwert wurde jeweils bei Aal aus dem Rhein gefunden, wo der Lebensmittelgrenzwert von 0,5 mg/kg Fett nach Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV) überschritten wurde (ESWE 2003).

Die mit dem Verbot HCB-basierter bzw. -haltiger Pestizide und der Einstellung der gezielten HCB-Herstellung allmählich eingetretene „Entspannung“ bei der HCB-Belastung der Umwelt zeigt sich auch in der Verminderung der HCB-Belastung im Blutplasma (1985: 3,1 µg/L; 1998: 0,4 µg/L; vgl. UBA 2001).

## 2.2 Stoffeigenschaften, Toxizität

Bei einem log  $K_{ow}$  von 5,7-5,8 hat HCB ein sehr hohes Bioakkumulationspotential und ebenso eine starke Tendenz zur Geoakkumulation. Götz et al. (1994) bestimmten den schwebstoffgebundenen Anteil von HCB zu 99,5 Prozent. HCB ist sehr persistent; es erwies sich in standardisierten Tests als nicht abbaubar (BUA-Stoffber. 1991, 1994). Egeler et al. (2001) konnten im Experiment zeigen, dass HCB von Fischen (Stichling) ungefähr zu gleichen Teilen aus dem Wasser (45%) und aus der Nahrung (41%), aber nur in geringerem Maße *direkt* aus dem kontaminierten Sediment (14%) aufgenommen wird und dass dem Pfad Sediment -> sedimentfressende Invertebraten -> Fisch für die Bioakkumulation eine wesentliche Bedeutung zukommt. Bei der Klärschlammbehandlung kann in Anwesenheit angereicherter Kultu-

<sup>1</sup> Die Richtlinie für Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe nach WWRL legt für HCB eine nicht zu überschreitende Konzentration im Gewebe von 10 µg/kg Nassgewicht fest (UQN Prioritäre Stoffe WWRL 2008).

ren unter anaeroben Bedingungen eine fast vollständige Reduktion von HCB zu 1,3,5-Trichlorbenzol beobachtet werden (MUNLV 2004).

Die akute Toxizität von HCB ist relativ niedrig. Aus einer NOEC (21 d) von 0,13 µg/L (Reproduktionshemmung bei Daphnia) wurde eine Zielvorgabe der LAWA für aquatische Lebensgemeinschaften von 0,01 µg/L abgeleitet, die wegen des starken Anreicherungseffekts für das Schutzgut Fischerei auf 0,001 µg/L bzw. 40 µg/kg im Schwebstoff herabgesetzt wurde.

HCB muss als endokrin wirksam betrachtet werden (Bruhn et al. 1999). Es hat sich im Tierversuch als krebserzeugend erwiesen und wird in der MAK-Liste als Stoff mit krebserzeugender Wirkung eingestuft, bei dem genotoxische Effekte keine bzw. nur eine untergeordnete Rolle spielen (vgl. DFG 2002). HCB wird als umweltgefährlich und sehr giftig für Wasserorganismen in die WGK 3 eingestuft.

### *2.3 Bewertungsgrundlagen – Zielwerte*

Die UQN nach WRRL für HCB für die Wasserphase beträgt 0,01 µg/L; darüberhinaus gibt es eine Reihe weiterer QZ (LAWA, Flussgebietskommissionen) für die Wasserphase sowie für Schwebstoff (sh. Übersicht 6.03.4 in Abschnitt IV.2).

## **III.3 Nichtaromaten: Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan**

### *3.1 Umwelteinträge und -vorkommen*

Es wird nur auf Hexachlorbutadien eingegangen, da Penta- und Hexachlorethan mit geringfügigen Ausnahmen nicht nachgewiesen werden konnten. Zu Hexachlorethan liegt ein BUA-Stoffbericht vor (BUA-Stoffber. 34, 1989; BUA-Erg. Ber. 223, 2000).

*Hexachlorbutadien* (HCB) steht auf der Liste der 11 „prioritär gefährlichen Stoffe“ der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG). Es wird in der Bundesrepublik weder hergestellt noch angewendet (UBA 2001). Umwelteinträge können aus der Herstellung von chlorierten Kohlenwasserstoffen, ev. auch aus der Magnesium-Produktion (Deutscher/Cathro 2001) sowie aus Deponien und Altlasten stammen. Neuere Emissionsdaten für die Bundesrepublik liegen nicht vor. Bei den LAWA-Messstationen wurde die Zielvorgabe für HCB von 0,5 µg/L (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) 1998-2000 durchgängig eingehalten (Umweltbundesamt 2002). Im Rhein und seinen Nebenflüssen betragen die HCB-Konzentrationen 1986-1989 bis auf wenige Ausnahmen weniger als 0,01 µg/L (MUNLV 2004). Die Bedeutung von Altlasten zeigt die seit Juni 2000 festgestellte Hexachlorbutadien-Belastung des Alzkanals, der Salzach und des Inn im Bayerischen Chiemgauer Seegebiet, die auf Boden- und Grundwasserverschmutzung auf dem Werksgelände der Fa. Wacker/Burghausen zurückzuführen ist (Regierung Oberbayern 2002). Die Belastung des Inn wirkt sich bis auf die Donau aus (Regierung Oberpfalz 2002). Da HCB auch als Pestizid verwendet wurde, greift hier § 1 der Rückstands-Höchstmengenverordnung mit dem allgemeinen Grenzwert von 0,01 mg/kg Lebensmittel. Dieser Grenzwert wurde bei Aalen aus der Salzach sowie Abschnitten des Inn und der Donau überschritten, so dass deren Vermarktung verboten wurde.

### *3.2 Stoffeigenschaften, Toxizität*

HCB wird in aktuellen Stoffübersichten als persistent und bioakkumulativ bewertet (CEPA 2000; van de Plassche/Schwegler 2002). Es liegen für Wasserorganismen LC50- und NOEC-Werte von 32 und 6,5 µg/L vor, die zu der Einstufung R50/53 füh-

ren („sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben“). Damit erfüllt HCBd die POP-Kriterien. HCBd schädigt die Ozonschicht (CEPA 2000; ODP-Wert = 0,07; UNEP 2001). In der MAK-Liste wird HCBd als Stoff eingestuft, für den Anhaltspunkte für krebserzeugende Wirkung vorliegen, ohne dass eine endgültige Beurteilung möglich ist (DFG 2002).

### 3.3 Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Der Zielwert für Hexachlorbutadien in der Wasserphase beträgt 0,1 µg/L (QZ nach 76/464/EWG, zugleich UQN nach WRRL), für Hexachlorethan von 10 µg/L. Darüberhinaus gibt es für Hexachlorbutadien eine Reihe weiterer QZ (LAWA, Flussgebietskommissionen), die sich jedoch ebenfalls nur auf die Wasserphase beziehen (sh. Übersicht 6.03.5 in Abschnitt IV.3). Der zulässige Höchstgehalt in Biota nach UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 beträgt 55 µg/kg Nassgewicht (Gewebe).

## IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

### IV.1 Chlorbenzole und Chlortoluole mit Ausnahme von Hexachlorbenzol

#### 1. Chlorbenzole und Chlortoluole im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1991-2003

##### 1.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Pentachlorbenzol war 2002 und 2003 im Oberflächenwasser an den sechs Messstellen (Fulda/Hann.-Münden, Lahn/Limburg-Staffel, Main/Bischofsheim, Nidda/Mündung, Schwarzbach/Mündung, Rodau/Mündung) nicht nachweisbar (BG: 0,05 µg/L; vgl. Tab. 6.03.1). Trichlorbenzole konnten 2003 ebenfalls nicht nachgewiesen werden (BG: 0,1 µg/L).

##### 1.2 Vergleich mit den Befunden seit 1991

Oberflächenwasser wurde in der ersten Hälfte der 90er Jahre auf Chlorbenzol (1994/95), Di- und Trichlorbenzole (1991/92) sowie Chlortoluole (1991/92, 1994/95) untersucht.

**Tab. 6.03.1: Chloraromaten in hessischen Oberflächengewässern 1991-1995, 2002/2003 (µg/L)**

Parameter	1991-1995		2002/2003
	„Normalwert“	„Erhöhte Werte“	
Chlorbenzol (1994/95)	<BG (0,1)	Main: 0,12	-
Dichlorbenzole (1991/92)	<BG (0,02), gelegentlich 0,03	Main: <0,02-0,49; Rhein: <0,02-0,56	-
1,2,3-/1,3,5-Trichlorbenzol (1991/92; 2003)	<BG (0,01)		<BG (0,1)
1,2,4-Trichlorbenzol (1991/92; 2003)	<BG (0,01)	Main: ca. 0,1; Rhein: <0,01-0,04	<BG (0,1)
Pentachlorbenzol (2002/03)	-	-	<BG (0,05)
Chlortoluole (1991/92, 1994/95)	<BG (0,02) (1991/92) bzw. <BG (0,1) (1994/95)	Main: gelegentlich 0,02-0,03	-

-: nicht gemessen.

In den meisten Fließgewässerproben waren die Chloraromaten nicht nachweisbar oder hatten gelegentlich Werte leicht über der BG. Ausnahmen: In Rhein und Main wurden die Chloraromaten häufiger nachgewiesen, wobei die Werte für Di- und

1,2,4-Trichlorbenzol im Main z.T. das Zehnfache des „Normalwerts“ erreichen konnten (Tab. 6.03.1). 1,2,4-Trichlorbenzol lag 2002/03 im Main/Bischofsheim unter der BG von 0,1 µg/L und damit unter den erhöhten Werten von Anfang der 90er Jahre.

### 1.3 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

**Zielwertüberschreitungen:** Die Zielwerte für Chlorbenzole und -toluole in der Wasserphase (Übersicht 6.03.2) wurden, soweit überprüfbar, nirgendwo überschritten.

<b>Übersicht 6.03.2: Chloraromaten – Bewertungsgrundlagen Wasserphase</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte : QZ/QN/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	Chlorbenzol	1 µg/L	76/464/EWG
	1,2-, 1,3-, 1,4-Dichlorbenzol	10 µg/L	76/464/EWG
	1,4-Dichlorbenzol	10 µg/L (A); 1 µg/L (T) 0,02 µg/L „Schutzgut Berufs- und Sportfischerei“	LAWA
	1,2,3-, 1,3,5-, 1,2,4-Trichlorbenzol	0,4 µg/L (Summe der drei Trichlorbenzole)	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	1,2,3-Trichlorbenzol	8 µg/L (A); 1 µg/L (F); 1 µg/L (T); 0,1 µg/L (T)	IKSE; LAWA IKSE; IKSE; LAWA IKSR
	1,3,5-Trichlorbenzol	20 µg/L (A); 0,1 µg/L (F); 0,1 (T)	IKSE; LAWA IKSE; IKSR; IKSE; LAWA
	1,2,4-Trichlorbenzol	4 µg/L (A); 1 µg/L (F); 1 µg/L (T); 0,1 µg/L (T)	IKSE; LAWA IKSE; IKSE; LAWA; IKSR
	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	1 µg/L	76/464/EWG
	Pentachlorbenzol	0,007 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	2-Chlortoluol, 4-Chlortoluol	1 µg/L	76/464/EWG
	3-Chlortoluol	10 µg/L	76/464/EWG

(A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (F): Schutzgut Fischerei; (T): Schutzgut Trinkwasserversorgung.

Anmerkungen: Bei Pentachlorbenzol lag die BG von 0,05 µg/L, die 2002/2003 überall unterschritten wurde, über der UQN nach WRRL von 0,007 µg/L. Für 1,4-Dichlorbenzol gibt die LAWA ein strengeres Qualitätsziel von 0,02 µg/L für das Schutzgut „Berufs- und Sportfischerei“ vor. Dieser Wert wurde bei den Messungen 1991/92 in einer Reihe hessischer Oberflächengewässer erreicht und z.T. überschritten, so z.B. im Main mit 0,14-0,17 µg/L (Eddersheim bzw. Bischofsheim).

**Tab. 6.03.2: Di- und Trichlorbenzole im Oberflächenwasser des Main/ Bischofsheim 1999-2002 (µg/L; BG: 0,01 µg/L)**

<b>Parameter</b>	<b>Konzentration</b>	<b>Parameter</b>	<b>Konzentration</b>
1,2-DCB	<BG-0,14	1,2,3-TriCB	<BG-0,05
1,3-DCB	<BG-0,05	1,2,4-TriCB	<BG-0,11
1,4-DCB	<BG-0,06	1,3,5-TriCB	<BG-0,15

*Vergleichswerte:* Tab. 6.03.2 enthält die 1999 bis 2002 im Main bei Bischofsheim im Rahmen der regelmäßigen Gewässerüberwachung gefundenen Chlorbenzol-Konzentrationen im Wasser (vgl. Tab. 6.03.2; Fleig 2002; HLUG 2003).

Die QZ nach 76/464/EWG für die Dichlorbenzole von (jeweils 10 µg/L) und für die Trichlorbenzole (0,4 µg/L, Summe) wurden stets deutlich unterschritten. Die Messwerte überstiegen aber gelegentlich die strengere Zielvorgabe „Schutzgut Fischerei“ der LAWA für 1,4-DCB von 0,02 µg/L. Bei den DCB-Werten sind die Maxima etwas niedriger als 1991-1995 (Tab. 6.03.1), bei 1,2,4-TriCB dagegen etwas erhöht.

Als *Trend* ergibt sich bei Betrachtung der Medianwerte zwischen 1993 und 2002 (Fleig 2002): Rückgang bei 1,2- und 1,3-DCB von 0,06 auf <0,01, bei 1,4-DCB von 0,05 auf <0,01 µg/L. Bei den Trichlorbenzolen lagen alle Medianwerte im gleichen Zeitraum unter 0,01 µg/L, mit Ausnahme eines Befundes für 1,2,4-TCB 1993 von 0,02 µg/L.

2-, 3- und 4-Chlortoluol lagen im Main bei Bischofsheim fast immer unter der BG von 0,02 µg/L (Fleig 2002; HLUG 2003). Die QZ nach 76/464/EWG von 1 µg/L für 2- und 4-Chlortoluol bzw. 10 µg/L für 3-Chlortoluol wurden hier ebenfalls eingehalten.

Die Wasserkonzentrationen von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol erreichten 2001 in den in Hessen beprobten Fließgewässern in keinem Fall die BG von 0,5 µg/L und blieben damit stets unter dem QZ nach 76/464/EWG von 1 µg/L (HLUG 2001).

## **2. Chlorbenzole und Chlortoluole im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1991-2003**

### *2.1 Die Ergebnisse 2002/2003*

Für 2002/2003 liegen Messwerte von den sechs Messstellen (Fulda/Hann.-Münden, Lahn/Limburg-Staffel, Main/Bischofsheim, Nidda/Mündung, Schwarzbach/Mündung, Rodau/Mündung) vor. Die Chloraromaten-Gehalte im Schwebstoff (Tab. 6.03.3) waren meist relativ gering. Ausnahmen stellen die z.T. hohen Befunde aus dem Main/Bischofsheim dar. Erhöhte Werte wurden z.T. auch im Schwarzbach gefunden sowie 2003 in der Fulda (2- und 4-Chlortoluol sowie 1,2-Dichlorbenzol) und der Lahn (1,2-DCB).

<b>Tab. 6.03.3: Chloraromaten im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2002/2003 (µg/kg TS)</b>		
<b>Parameter</b>	<b>„Normalwerte“</b>	<b>„erhöhte Werte“</b>
1,2- Dichlorbenzol	<10-20 (Rodau, Nidda)	Fulda: <7-91; Lahn: <10-81; Main: 52-223; Schwarzbach: <10-237
1,3-Dichlorbenzol	i.d.R. <10-4	Main: <11-70
1,4-Dichlorbenzol	z.T.<9-<10 (Lahn,), z.T. <10-21 (Fulda, Nidda, Rodau)	Schwarzbach: 42-104; Main: <11-225
1,2,3-/1,3,5-Trichlorbenzol	i.d.R. <1-<2	Main: 1-5; Schwarzbach: 1-6
1,2,4-Trichlorbenzol	<1-6 (Fulda, Lahn, Rodau, Nidda)	Main: 3-39; Schwarzbach: 15-54
Tetrachlorbenzole	<1 (Fulda, Lahn, Rodau, Nidda, Main)	Schwarzbach: 1-5
Pentachlorbenzol	<1-2	
Monochlortoluole	i.d.R. <10	Main: <9-171; Fulda: <1-58
2,4-Dichlortoluol	i.d.R. <7-<12	Main: <9-19

## 2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1991

Der Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer wurde 1991-2003 hinsichtlich der Parameter und der Flüsse sowie der Beprobungsjahre in unterschiedlichem Umfang auf Chloraromaten untersucht (vgl. Übersicht 6.03.1). Während für Hexachlorbenzol als Leitsubstanz eine durchgehende Messreihe 1991-2003 für den Main bei Bischofsheim vorliegt (s.u.), gilt dies für die anderen Chloraromaten nicht. Die meisten Messwerte stammen aus den Jahren 1994-1996 und 2000-2003.

<b>Tab. 6.03.4: Chloraromaten im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 1991-2003 (<math>\mu\text{g}/\text{kg TS}</math>)</b>		
<b>Parameter</b>	<b>1991-1996 bzw. 1994-1996</b>	<b>2000-2003</b>
1,2-Dichlorbenzol (ab 1991/94)	i.d.R. <10-20; Main:<20-115	Nidda, Rodau: <10-20; Schwarzbach: <10-237; Main: <10-335; Lahn: <10-81; Fulda: <7-91
1,3-Dichlorbenzol (ab 1991/94)	i.d.R. <10; Main: <20-300	i.d.R. <10; Main: <11-78
1,4-Dichlorbenzol (ab 1991/94)	Nidda, Rodau, Lahn, Fulda: <10-56; Main: <20-160; Schwarzbach: 28-145	Nidda, Rodau, Lahn, Fulda: <10-28; Main: 10-225; Schwarzbach: 42-104
1,2,3-/1,3,5-Trichlorbenzol (ab 1991/94)	Nidda, Rodau, Lahn, Fulda: <1-<4; Main, Schwarzbach: <2-12	Nidda, Rodau, Lahn, Fulda: <1-1; Main: Schwarzbach: <1-15
1,2,4-Trichlorbenzol (ab 1991/94)	Nidda, Rodau, Lahn, Fulda: 1-11; Main, Schwarzbach: 13-86	Nidda, Rodau, Lahn, Fulda: <1-6; Main, Schwarzbach: 3-81
Tetrachlorbenzole (1991/92; 2000-2003)	i.d.R. <1; Main, Schwarzbach: <1-9	i.d.R. <1; Main, Schwarzbach: <1-4
Pentachlorbenzol (ab 1991/94)	<1-7	<1-3
Monochlortoluole (ab 1994)	i.d.R. <10; Main: <10-33	i.d.R. <10; Main: <9-171; Fulda: <1-58
2,4-Dichlortoluol (ab 1995)	i.d.R. <10; Main: 15-18	i.d.R. <7-<12; Main: <9-19

Im Schwebstoff der hessischen Fließgewässer war die Konzentration der Chloraromaten insgesamt relativ gering (vgl. Tab. 6.03.4).

Eine durchgängige Ausnahme stellen, wie auch für 2002/2003 erwähnt, die Gehalte im Main dar.<sup>2</sup> Auf die Ursachen verweist ein Vergleich von drei in der ersten Hälfte der 90er Jahre beprobten Messstellen vom Main: Während in den Schwebstoff-Proben der Jahre 1994 bis 1996 von Seligenstadt Chloraromaten entweder überhaupt nicht oder nur in sehr niedrigen Konzentrationen von 1-3  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  (Ausnahme: 14  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  1,4-Dichlorbenzol 1994) gefunden wurden, traten bedeutend höhere Werte bei den weiter flussabwärts gelegenen Stationen Okriftel (1992 und 1994) bzw. Bischofsheim auf (z.B. Dichlorbenzole: ca. 30 – 120  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ). Diese beiden Messstellen liegen anders als Seligenstadt unterhalb der Chemiestandorte Offenbach und Frankfurt/M. Hier wurden auch zwischen 2000 und 2003 aus dem Rahmen fallende hohe Werte besonders bei Dichlorbenzolen, 1,2,4-TriCB und Chlortoluolen gemessen, den der Verwendung nach quantitativ bedeutsamsten und z.T. schwer abbaubaren Verbindungen.

<sup>2</sup> Schwebstoffproben aus dem Rhein, in dessen Wasser wie beim Main erhöhte Chloraromaten-Gehalte gefunden worden waren (vgl. Tab. 6.03.1), wurden mit Ausnahme von 1993 (nur Pentachlorbenzol) und 1994 nicht analysiert. Einige Werte lagen damals über der BG (1,4-Dichlorbenzol: 15  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ; 1,2,4-Trichlorbenzol: 10  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ; Pentachlorbenzol: <1-4  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ).



Im abwasserreichen Schwarzbach treten ebenfalls häufiger erhöhte Werte in ähnlicher Größenordnung wie beim Main auf (besonders 1,4-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol). Dem entsprachen auch die Ergebnisse der *Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung* von 1995/1996: Chlortoluole und 1,3-Dichlorbenzol waren nicht nachweisbar; die Schwebstoffgehalte von 1,4-Dichlorbenzol lagen bei 24-150 µg/kg TS, die von 1,2,4-Trichlorbenzol bei 4-86 µg/kg TS. Alle anderen Chloraromaten lagen unter oder geringfügig über der BG.

Bei der durchgehenden Beprobung der Fulda/Hann.-Münden (1995-2001, 31 Messwerte) konnten die hier besprochenen Chloraromaten i.d.R. nicht nachgewiesen werden. Jedoch gibt es Ausnahmen (wie auch in 2002/2003): In der Probe vom 1. Quartal 1996 waren alle Chloraromaten mit Werten von 2-34 µg/kg TS vertreten. Im 4. Quartal 1998 erreichten die Chlortoluole Werte zwischen 18 und 24 µg/kg TS. 1,4-Dichlorbenzol wurde 1995 in einer Probe, 1996 in allen vier Proben (10-34 µg/kg TS), 1998, 2000 und 2001 wieder in jeweils einer Probe knapp über der BG nachgewiesen. 1,2,4-Trichlorbenzol fand sich 1995 bis 1997 fast durchgängig, 1998 bis 2001 in jeweils einer Probe. Die Werte lagen zwischen 1 und 15 µg/kg TS, meist nur knapp über der BG von 1 µg/kg TS.

*Trend:* In den bis 1994, bei den Chlorbenzolen für die Messstation Bischofsheim bis 1991 zurückreichenden Messreihen von den genannten 6 Messstellen zeigen sich keine wesentlichen Veränderungen der Schwebstoffkonzentrationen bis 2003. Abweichungen nach oben traten bei 2- und 4-Chlortoluol 2001-2003 im Main und 2003 in der Fulda auf. Gleiches gilt für 1,2-Dichlorbenzol im Main 2001/2002 sowie in Fulda, Lahn und Schwarzbach 2003. „Auffällige“ Stoffe waren insbesondere 1,2- und 1,4-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol sowie verschiedentlich die Chlortoluole.

### *2.3 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte*

Für Schwebstoff gibt es keine Zielwerte. Eine Abschätzung der Gesamtwasserkonzentration ist wegen der unterschiedlichen (und bei den niederchlorierten Aromaten z.T. hohen) Wasserlöslichkeit nicht möglich (HLfU 1999).

In HLUG 2003a wurden zum Vergleich Schwebstoffdaten aus Sachsen (Elbe, Vereinigte Mulde 1999/2000), Rheinland-Pfalz (Rhein, Mosel, Nahe, Saar und Selz) und Nordrhein-Westfalen (Rhein, Ruhr, Lippe) zusammengestellt. Verglichen mit den von dort berichteten Daten liegen die hessischen Schwebstoff-Werte für Chlorbenzole und Chlortoluole meist im Durchschnitt. Eine *Ausnahme* machen der Main bei Bischofsheim, in einzelnen Fällen auch Lahn und Fulda sowie der Schwarzbach, mit Dichlorbenzol- und, abgeschwächt, 1,2,4-Trichlorbenzol-Werten, die an hohe Werte heranreichen, wie sie in der Elbe bei Schmilka/Dommitzsch, im Fall von 1,4-Dichlorbenzol auch in der Ruhr bei Duisburg, gemessen wurden.

## **3. Chlorbenzole und Chlortoluole im Sediment hessischer Oberflächengewässer 1992-1998**

### *3.1 Die Befunde 1991-2001*

Sedimente des Main wurden zwischen 1991 und 1994 an acht Probenahmestellen auf Chloraromaten analysiert (vgl. Tab. 6.03.5, dabei 1991 methodenbedingte Minderbefunde). An der Messstelle Main/Eddersheim (rechts) wurde die Beprobung bis 2001 fortgeführt.

Die höchsten Belastungen wurden generell für Dichlorbenzole gemessen. Um etwa eine Zehnerpotenz niedriger lagen die Werte für 1,2,4- und 1,3,5-Trichlorbenzol sowie die Chlortoluole. Am niedrigsten waren die Befunde für Pentachlorbenzol.

In Tab. 6.03.5 wird die Größenordnung der „Normalwerte“ (Messstellen am Main ohne Main/Eddersheim rechts) angeführt und mit den Befunden der Messstelle Main/Eddersheim (rechts) verglichen. Bei den Dichlorbenzolen liegt der *Durchschnitt* der nachweisbaren Konzentrationen 1992/1994 bei den Messstationen ohne Eddersheim rechts knapp unter 200 µg/kg TS, bei Eddersheim rechts um 580 µg/kg. Für 1977-2001 ergibt sich bei Eddersheim rechts ein Durchschnittswerte von rd.1.500 µg/kg TS.

**Tab. 6.03.5: Chloraromaten im Sediment des Main 1992-2001 (acht Probenahmestellen; µg/kg TS)**

Parameter	1992/1994 „Normalwerte“ Main ohne Main/Eddersheim (r)	1992/1994 Main/Eddersheim (r)	1997-1999, 2001 Main/Eddersheim (r)
Dichlorbenzole	ca. 50-500	ca.190-1.500	ca. 130-4.900
1,2,4-/1,3,5-Trichlorbenzol	ca. 10-50	ca. 50-250	ca. 10-500
1,2,3-Trichlorbenzol	ca.<1-3	ca. 10-60	ca. 10-70
Tetrachlorbenzole	ca. <1-4	ca. 5-20	ca. 10-120
Pentachlorbenzol	ca. 1-10	ca. 1-10	ca. 1-67
Chlortoluole	ca. <10-30	ca. 60-780	ca. 25-1.700

*Trend:* Eine Belastungsverminderung ist bei der am längsten beprobten Messstelle Main/Eddersheim (rechts) nicht festzustellen. Die höchsten Werte wurden 2001 gemessen. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die Befunde am gleichen Messort von Jahr zu Jahr stark schwanken können. Im Main/Eddersheim (rechts) folgen die Probenahme-Jahre mit den niedrigsten und höchsten Befunden unmittelbar aufeinander (1999/2001).

### 3.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Zielwert-Vorgaben gibt es hier nicht. Im Vergleich zu den in HLUG 2003a berichteten Befunden aus Hamburg (Sedimente aus innerstädtischen Gewässern, Hafen und Elbe) sind die Dichlorbenzol-Werte im Sediment vom Main/Eddersheim hoch (z.T. höher als die Sediment-Werte aus den innerstädtischen Kanälen in Hamburg).

## 4. Chlorbenzole und Chlortoluole im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1991-2003

### 4.1 Chlorbenzole und Chlortoluole im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen

Chlorbenzol, Di- und Trichlorbenzole, Pentachlorbenzol und Chlortoluole konnten im Ablauf *kommunaler Kläranlagen* (n = 7-9; vgl. Übersicht 6.03.1) 1994/95 und 2002/2003 oberhalb der BG (0,05-0,5 µg/L) nicht nachgewiesen werden. (Ausnahme: 1,4 Dichlorbenzol im Ablauf der KA Hanau 2002, 0,38 µg/L.)

Bei den *industriellen Kläranlagenabläufen* (n = 4-7) lagen die Werte 1991/92, 1995 und 2002/03 meistens unter der BG von 0,1-0,5 µg/L (vgl. Tab. 6.03.6). Bei insgesamt vier industriellen Kläranlagen wurden erhöhte Werte ( $\geq 1 - 25$  µg/L) registriert,

2002/03 im wesentlichen nur bei einer IKA (I13). „Auffällige“ Stoffe 2002/03: 2-Chlortoluol, Dichlorbenzole.

*Trend:* Bei den IKA waren die Werte in den Proben aus der ersten Hälfte der 90er Jahre i.d.R. höher als 2002/2003.

**Tab. 6.03.6: Chloraromaten im Ablauf industrieller Kläranlagen in Hessen 1991/92, 1995 und 2002/2003 (µg/L)**

Parameter	„Normalwert“	erhöhte Werte (≥1 µg/L)
Chlorbenzol (1995)	<BG (0,2)	
1,2-Dichlorbenzol (1991/92, 2002)	<BG (0,1-0,5)	2,4-10 (I12 1991/92); 6-25 (I13 1991/92, 2003)
1,3-Dichlorbenzol (1991/92, 2002)	<BG (0,1-0,5)	1,2-5 (I11, 1991/92); 13-14 (I12 1991/92); 7-14; 2,1 (I13 1991/92; 2002)
1,4-Dichlorbenzol (1991/92, 2002)	<BG (0,1-0,5)	2-5 (I12, 1991/92); 8; 16 (I13, 2002, 1991)
1,2,3-Trichlorbenzol (1991/92, 2002/2003)	<BG (0,1-0,5)	
1,2,4-Trichlorbenzol (1991/92, 2002/2003)	<BG (0,1-0,5)	4-16 (I11 1991/92); 1 I12 1991/92; 2002); 1,5 (I13 1992); 1 (I21 2002)
1,3,5-Trichlorbenzol (1991/92, 2002/03)	<BG (0,1-0,5)	
Pentachlorbenzol (2002/2003)	<BG (0,1-0,5)	
2-Chlortoluol (1991/92, 1995, 2002)	<BG (0,1-0,5)	9-19,9 (I12 1991,1995); 21 (I13, 2002)
3-Chlortoluol (1991/92, 1995, 2002)	<BG (0,1-0,5)	
4-Chlortoluol (1991/92, 1995, 2002)	<BG (0,1-0,5)	2 (I12, 1991); 2,7 (I13, 2002)

(a) 1991/92 wurden sieben, (b) 1995 vier und (c) 2002 bzw. (d) 2003 6 IKA beprobt.

#### 4.2 Chlorbenzole und Chlortoluole im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Bei den 9 bzw. 8 kommunalen Kläranlagen (vgl. Tab. 6.03.7) konnten Chlortoluole i.d.R. nicht nachgewiesen werden (BG 2002: 10-37; 2003: 4-9 µg/kg TS). Eine Ausnahme machten die beiden Kläranlagen (Fulda-Gläserzell, Wiesbaden) 2002 mit relativ hohen Werten zwischen 28 und 186 µg/kg TS bei 2- und 4- Chlortoluol und 2,4-Dichlortoluol.

Dichlorbenzole (BG 2002: 10; 2003: 4-9 µg/kg TS): 1,2- und 1,3-Dichlorbenzole wurden 2002 bei 3 von 9 Kläranlagen (12-245 µg/kg TS) gefunden. 1,4-Dichlorbenzol trat 2002 bei allen KKA mit 11-182 µg/kg TS auf. (Die 2003 gefundenen, höheren Werte sind wegen analytischer Probleme nicht als valide anzusehen.)

Trichlorbenzole (BG 2002: 1-11; 2003: 1 µg/kg TS): In etwa der Hälfte der Schwebstoffproben aus beiden Jahren lagen die Trichlorbenzol-Gehalte über der jeweiligen BG, im Maximum bei 280 µg/kg TS. Tetrachlorbenzole (BG 2002: 1-3; 2003: 1 µg/kg TS) wurden mit Ausnahme eines Fundes (Wiesbaden 2002, 23 µg/kg TS) nicht nachgewiesen, ebenso Pentachlorbenzol (BG 2002: 1-4; 2003 1 µg/kg TS; zweimal geringfügig mit 3 µg/kg TS gefunden).

**Tab. 6.03.7: Chloraromaten im Schwebstoff kommunaler Kläranlagen in Hessen 2002/2003 (Abfluss; µg/kg TS)**

Parameter	2002		Werte 2003
	„Normalwerte“	KA mit hohen Belastungen 2002	
Dichlorbenzole	<BG (10-11)	Fulda-Gläserzell: 1,2-DCB: 207; 1,3-DCB: 49; 1,4-DCB: 166; Wiesbaden: 1,2-DCB: 41; 1,3-DCB: 245; 1,4-DCB: 182; Hanau: 1,4-DCB: 143	(Nicht auswertbar wegen analytischer Probleme)
Trichlorbenzole	<BG (1-11)	Fulda-Gläserzell: 1,2,4-TriCB: 44; Wiesbaden: 1,2,3-TriCB: 51; 1,2,4-TriCB: 280; 1,3,5-TriCB: 60; Hanau: 1,2,3-TriCB: 23; 1,2,4-TriCB: 26	<1-5
Tetrachlorbenzole	<1-<10	Wiesbaden: 23	<1-1
Pentachlorbenzol	<1-4	Fulda-Gläserzell: 3; Darmstadt: 3	<1-2
Chlortoluole	<BG (10-37)	Fulda-Gläserzell: 2-Chlortoluol: 98; 4-Chlortoluol: 78; 2,4-Dichlortoluol: 28; Wiesbaden: 2-Chlortoluol: 186; 2,4-Dichlortoluol: 113	<BG (4-9)

Fazit: 2002 sind die beiden kommunalen Kläranlagen Wiesbaden und Fulda-Gläserzell mit relativ vielen und hohen Chloraromat-Befunden auffällig. 2003 entsprechen die Werte (mit Ausnahme der wegen analytischer Probleme nicht auswertbaren Dichlorbenzole) jenen des Vorjahrs.

Der Schwebstoff der 5 (2002) bzw. 6 (2003) *industriellen Kläranlagen* ist z.T. stark mit Chloraromaten belastet: Bei den IKA I12 und I11 wurden bei Chlortoluolen, Di- und Trichlorbenzolen Werte bis zu 123.000 µg/kg TS gefunden. Der Schwebstoff im Kläranlagenabfluss der drei bzw. vier anderen Werke (I13, I21, I41 und I31) wies meist niedrige Werte auf (vgl. Tab. 6.03.8).

**Tab. 6.03.8: Chloraromaten im Schwebstoff industrieller Kläranlagen in Hessen 2002/2003 (Ablauf; µg/kg TS)**

Parameter	IKA mit niedrigen Belastungen	IKA mit hohen Belastungen
Dichlorbenzole	<10-531	1.410-123.000 (I12, I11)
Trichlorbenzole	<1-634	1.280-23.500 (I12; I11)
Tetrachlorbenzole	<1-67	201-8.830 (I12; I11)
Pentachlorbenzol	<1-49	324-1.150 (I12; I11)
Chlortoluole	<5-41	149-53.600 (I12, I11, I31)

#### 4.3 Chlorbenzole und Chlortoluole im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

##### 4.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002 und 2003 wird in 9 *kommunalen Klärschlamm* von den Chlorbenzolen (die Dichlorbenzole sind nur 2002 auswertbar) und Chlortoluolen allein 1,4-Dichlorbenzol überall gefunden; die Werte liegen zwischen 16 und 78 µg/kg TS. Sonstige Parameter: 2,4-Dichlortoluol sowie 1,2- und 1,3-Dichlorbenzole (nur 2002) nicht nachweisbar (Ausnahmen: KA Gießen 2003 mit 2- und 3-Chlortoluol jeweils unter 10 µg/kg TS; Ffm-Niederrad 2002 mit 35 µg/kg TS 1,2-Dichlorbenzol); Trichlorbenzole: entweder nicht nachweisbar (BG <1-3) oder im Maximum 17 µg/kg TS; Tetrachlorbenzole so-

wie Pentachlorbenzol: bis auf einen Fund (KA Darmstadt 2002, 2 µg/kg TS) nicht nachweisbar (BG <1-2 µg/kg TS).

Bei den *industriellen Klärschlämmen* (n = 6 bzw. 5) zeichnet sich 2002/2003 folgendes relativ einheitliche Bild ab (vgl. Tab. 6.03.9): Die Schlämme von zwei Werken sind stets (I12/I12) bzw. bei einzelnen Chloraromaten (I11, nur 2002 beprobt) hochbelastet. Bei den anderen Werken liegen die Konzentrationen meist unter 10 µg/kg TS, bei einzelnen Stoffen auch höher bis über 400 µg/kg TS.

**Tab. 6.03.9: Chloraromaten im Klärschlamm industrieller Kläranlagen in Hessen 2002/2003 (µg/kg TS)**

Parameter	hochbelastete Schlämme	andere Schlämme
Dichlorbenzole (2002)	Hoechst/HW: 233-4.760 I12: 8.550-44.500 I13: 118-424	<10-48
Trichlorbenzole	I12: 6.810-50.200	<1-237
Tetrachlorbenzole	I12: 565-4.540	<1-73
Pentachlorbenzol	I12: 488-1.400	<1-8
Chlortoluole	Hoechst/HW: 897-1.280 I12: 574-46.500	<1-15
2,4-Dichlortoluol	I12: 17.400-19.500	<1-39

#### 4.3.2 Vergleich mit den Befunden von 1996 und 2000/2001

Bei den *kommunalen Klärschlämmen* entspricht das Bild grundsätzlich den Befunden von 2002/2003. In den vorhergehenden Jahren treten jedoch einzelne positive Befunde häufiger und mit höheren Werten auf: Bei den Chlortoluolen wird z.B. 2-Chlortoluol 2001 in 5 von 9 Klärschlämmen mit Werten bis zu 36 µg/kg TS nachgewiesen, 3-Chlortoluol 2000/2001 in der KA Ffm-Sindlingen in Höhe von 119-222 µg/kg TS. 2,4-Dichlortoluol trat 2001 bei zwei KA mit 39-121 µg/kg TS auf. Die 1,4-Dichlorbenzol-Werte liegen 1996 sowie 2000/2001 zwischen 16 und 275 µg/kg TS, also höher als in den Folgejahren. 1,2,4-Trichlorbenzol wird in einigen Klärschlämmen mit max. 19 µg/kg TS nachgewiesen. Die Chloraromatgehalte im Kommunal-schlamm haben also abgenommen.

Anders bei den *industriellen Klärschlämmen*. Die für 2002/2003 berichtete Spaltung zwischen hoch- und weniger belasteten Schlämmen ist in den Beprobungen aus den 1990er Jahren ebenfalls zu beobachten. Bei den hochbelasteten Schlämmen (im wesentlichen I12) nehmen die Werte in den letzten Jahren eher noch zu als ab, wenn von einer ungewöhnlichen Spitzenbelastung 1992 bei I12 abgesehen wird (Details sh. Kasten)

*Industrielle Klärschlämme: Stoffe/Stoffgruppen im Vergleich der Jahre 1992 bzw. 1994-1996 und 2000-2003 (Angabe von kleinsten und größten Einzelwerten der Stoffe/Stoffgruppen):*

*Chlortoluole:* I12 zeigt hochbelastete Schlämme. Die 2-Chlortoluol-Gehalte liegen in der Gesamtperiode zwischen 5.545 und 46.500 µg/kg TS, 4-Chlortoluol zwischen <110 und 11.200 µg/kg TS. Bei I11 sind die Werte in den 1990er Jahren wesentlich niedriger (max. 364 µg/kg TS 4-Chlortoluol) als ab 2000 (897-4.832 µg/kg TS 2-

Chlortoluol). Bei allen anderen Schlämmen wurden Chlortoluole meist nicht gefunden oder lagen in wenigen Fällen unter 57 µg/kg TS (Ausnahme: I13 2001 mit 679 µg/kg TS 4-Chlortoluol).

*2,4-Dichlortoluol*: 1995-2003 fast durchgehend nicht nachweisbar mit der Ausnahme I12 (2.494-11.844 µg/kg TS).

*Dichlorbenzole*: 1992-1996 und 2000-2002 hohe Werte bei I12 (1.284-2.900.000 µg/kg TS), Werte bis zu 14.000 µg/kg TS bei I11, bis zu 9.500 µg/kg TS bei I13. Alle anderen mit wenigen Ausnahmen <10 µg/kg TS.

*Trichlorbenzole*: Durchgängig hohe Belastungen bei I12 (279-260.000 µg/kg TS), höhere Werte bis zu 11.400 µg/kg TS in den 1990er Jahren auch bei I11. In den anderen Schlämmen sind die Trichlorbenzole bei zwei Betrieben (fast) nicht nachweisbar, sonst in einzelnen Fällen bis zu 480, in Spitzen 3.400 µg/kg TS.

*Tetrachlorbenzole*: Hohe Belastungen bei I12 (1,2,3,4-Tetrachlorbenzol zwischen 1.100 und 6.100 µg/kg TS) sonst i.d.R. nicht nachweisbar oder geringe Belastungen (mit wenigen Ausnahmen).

*Pentachlorbenzol*: I12 42-2.600 µg/kg TS, I13 zwischen 3 (2002) und 631 µg/kg TS (1996), alle anderen i.d.R. nicht nachweisbar.

#### 4.4. Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Übersicht 6.03.3 enthält Zielwerte und Normvorschläge, die für die Bewertung bei den Kläranlagen hilfsweise herangezogen werden können.

<b>Übersicht 6.03.3: Chloraromaten – Bewertungsgrundlagen Kläranlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte QZ/QN/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	Chlorbenzol	1 µg/L	76/464/EWG
	1,2-, 1,3-, 1,4-Dichlorbenzol	10 µg/L	76/464/EWG
	1,4-Dichlorbenzol	10 µg/L (A) 1 µg/L (T) 0,02 µg/L „Schutzgut Berufs- und Sportfischerei“	LAWA
	1,2,3-, 1,3,5-, 1,2,4-Trichlorbenzol	0,4 µg/L (Summe der drei Trichlorbenzole)	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	1 µg/L	76/464/EWG
	Pentachlorbenzol	0,007 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	2-Chlortoluol, 4-Chlortoluol; 3-Chlortoluol	1 µg/L; 10 µg/L	76/464/EWG
Klärschlamm	1,2-Dichlorbenzol	5 mg/kg TS	Schnaak 1995
	1,3-Dichlorbenzol	1,1 mg/kg TS	Schnaak 1995
	1,2,3-Trichlorbenzol	1,9 mg/kg TS	Schnaak 1995
	1,2,4-Trichlorbenzol	3,4 mg/kg TS	Schnaak 1995

(A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (T): Schutzgut Trinkwasserversorgung.

*Wasser (Kläranlagenabfluss):* Die Zielvorgaben nach 76/464/EWG für Chlorbenzol (1 µg/L) und Dichlorbenzole (10 µg/L) wurden bei den kommunalen Kläranlagen im Ablauf durchgängig unterboten, bei einige industriellen KA dagegen überschritten (vgl. Tab. 6.03.6). Die Frage, ob der strengere LAWA-Grenzwert für das „Schutzgut Fischerei“ von 0,02 µg/L für 1,4-DCB von einigen KA ebenfalls eingehalten wurde, kann wegen der höheren BG nicht beantwortet werden. Bei den Trichlorbenzolen wurde die BG von 0,1 µg/L in den kommunalen KA-Abläufen 2002/2003 nirgendwo erreicht, mithin der Zielwert (Summenwert) von 0,4 µg/L (76/464/EWG, VO-WRRL und UQN-Vorschlag nach WRRL) eingehalten. Bei den IKA wurde dieser Summenwert 2002/2003 wenigstens bei zwei Betrieben überschritten (I12 2002, I21 2002/2003).

Zum Vergleich: Die Beprobung von zwei kommunalen Kläranlagen in NRW (MUNLV 2004) ergab für Tri- und Pentachlorbenzol durchgängig Werte <BG (0,05 µg/kg TS), was die hessischen Ergebnisse bestätigt.

*Klärschlamm:* Die von Schnaak (1995) vorgeschlagenen Normwerte für Di- und Trichlorbenzole wurden bei den kommunalen Klärschlämmen 2002/2003 weit unterschritten; für das stets nachgewiesene 1,4-DCB liegt allerdings kein Normvorschlag vor.

Anmerkung: Bei den industriellen KA mit hochbelasteten Klärschlämmen (I11, I12) werden seit 1996 diese (für industrielle Klärschlämme wegen des Ausbringungsverbots praktisch nicht relevanten) Norm-Werte für 1,2- und 1,4-Dichlorbenzol, bei I12 auch für die Trichlorbenzole meist stark überschritten.

## **IV.2 Hexachlorbenzol**

### **1. Hexachlorbenzol im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern**

#### *Die Ergebnisse 2002/2003*

HCB war 2002 und 2003 im Oberflächenwasser der sechs Messstellen an Fulda, Lahn, Main, Nidda, Schwarzbach, Rodau nicht nachweisbar (BG: 0,05 µg/L). Die BG lag allerdings über den Zielwerten von 0,03 µg/L (QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRL) und 0,01 µg/L (UQN nach WRRL). Aus vorhergehenden Jahren liegen keine vergleichbaren Messwerte im Rahmen der Orientierenden Messungen vor.

### **2. Hexachlorbenzol im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1991-2003**

#### *2.1 Die Ergebnisse 2002/2003*

2002/2003 wurden an den sechs Messstellen HCB-Konzentrationen im Schwebstoff i.d.R. zwischen <1 und 4,4 µg/kg TS gefunden (vgl. Tab. 6.03.10; jeweils 2 Beprobungen/Jahr). Im Main/Bischofsheim wurde einmal (2002, 6,6 µg/kg TS), in der Rodau/Mündung dreimal ein höherer Wert gemessen (6,7; 13,1 und 12 µg/kg TS).

**Tab. 6.03.10: Hexachlorbenzol im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2002/2003 (µg/kg TS)**

Parameter	„Normalwerte“	„erhöhte Werte“
Hexachlorbenzol	<1-7 (Fulda, Lahn, Nidda, Main, Schwarzbach)	Rodau: 4-13

## 2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1991

Die längste Messreihe für HCB im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern liegt für die Jahre 1991 bis 2003 vom Main/Bischofsheim vor. Die hier gemessenen HCB-Werte (Schwebstoff) bewegten sich mit Ausnahme der Jahre 1992 und 1993 (17 bzw. 27 µg/kg TS) zwischen <1 und 6 µg/kg TS, wobei die Werte allmählich abnehmen.

In den kleineren Gewässern Nidda, Schwarzbach und Rodau wurden ähnliche, z.T. etwas höhere Werte gefunden (<1-9 µg/kg TS, mit einem extremen Ausreisser in der Rodau von 244 µg/kg TS 2001; ansonsten stagnieren die HCB-Werte in der Rodau auf erhöhtem Niveau). Die Mittelwerte der Schwarzbach-Rodau-Sonderuntersuchung (1995-2000) lagen zwischen 3 und 7 µg/kg TS. Die in Fulda und Lahn seit 1993 bestimmten Werte waren etwas niedriger (<1-4 µg/kg TS). Bei der von 1995 bis 2001 durchgehend beprobten Messstelle Fulda/Hann.-Münden (31 Messwerte) beträgt der Mittelwert 3 µg/kg TS, bei der Werra/Witzenhausen (1995-1997, 10 Messwerte) unter 2,6 µg/kg TS. Dagegen wurden im Rhein 1993/94 und 1997-2000 im Durchschnitt höhere Werte zwischen 3 (1994) und 74 (1993) µg/kg TS bestimmt, wobei kein eindeutiger Trend zu erkennen ist (MW 1997-2000 19,5 µg/kg TS).

### 3. Hexachlorbenzol im Sediment hessischer Oberflächengewässer 1992-2001

Sedimente des Main wurden zwischen 1991 und 1994 an acht Probenahmestellen auf Hexachlorbenzol analysiert (wegen methodenbedingter Minderbefunde werden die Werte aus 1991 hier nicht berücksichtigt). An der Messstelle Main/Eddersheim (rechts) wurde die Beprobung bis 2001 fortgeführt. Die gemessenen HCB-Gehalte variierten wie bei den anderen Chloraromaten stark sowohl zwischen den einzelnen Messorten wie auch an der gleichen Messstelle zwischen den Jahren (vgl. Tab. 6.03.11). Der mit Abstand höchste HCB-Wert wurde 2001 im Main bei Eddersheim (rechts) gemessen. Der Wert ist im Verhältnis zu den anderen Chloraromaten, insbesondere den Dichlorbenzolen, niedrig, überschreitet aber den 40 µg/kg TS-Grenzwert der IKSE (Nutzungsart „Landwirtschaftliche Verwertung von Sedimenten“; IKSE 2000) deutlich.

**Tab. 6.03.11: Hexachlorbenzol im Sediment des Main 1992-2001 (acht Probenahmestellen; µg/kg TS)**

Parameter	1992/1994 „Normalwerte“	1992/1994 Main/Eddersheim (r)	1997-1999, 2001 Main/Eddersheim (r)
Hexachlorbenzol	<1-24	20-70	4-382

### 4. Hexachlorbenzol im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1994/1995 und 2002/2003

#### 4.1 Hexachlorbenzol im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen

Hexachlorbenzol konnte 2002/2003 im Ablaufwasser von 9 kommunalen (BG: 0,04-0,05 µg/L) und 6 industriellen Kläranlagen (BG: 0,04-0,5 µg/L) nicht nachgewiesen werden.



#### 4.2 Hexachlorbenzol im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Der Hexachlorbenzol-Gehalt im Schwebstoff aus dem Ablauf von 9 bzw. 8 *kommunalen Kläranlagen* lag 2002/2003 in einem relativ engen Intervall von <1-12,2 µg/kg TS. Dagegen wiesen die Schwebstoffwerte der beprobten 5 (2002) bzw. 6 (2003) *industriellen Kläranlagen* eine Konzentrationsspanne von <1-196 µg/kg TS auf. Bei zwei dieser Kläranlagen wurden sehr hohe Werte zwischen 63 und 196 µg/kg TS gemessen (I13, I12), bei zwei bzw. drei anderen niedrige Werte unter 10 µg/kg TS (I21, I41 und I31). I11 nahm mit 14-63 µg/kg TS eine Mittelstellung ein.

#### 4.3 Hexachlorbenzol im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

##### 4.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002/2003 wurden bei 9 *kommunalen Klärschlämmen* HCB-Werte zwischen <1 und 11 µg/kg TS festgestellt (Mittelwerte: 3,5 – 6 µg/kg TS). Unter der BG von 1 µg/kg TS lagen die Werte 2002 in einem, 2003 in drei der neun Klärschlämme.

Bei *industriellen Klärschlämmen* (n = 6 bzw. 5) ergaben die Analysen zwischen <1 und 365 µg/kg TS. Die höchsten Belastungen traten bei I12 auf. Bei drei Werken wurden nur geringe Belastungen (<1-11 µg/kg TS) registriert.

##### 4.3.2 Vergleich mit den Befunden seit 1992

Hexachlorbenzol konnte in den 8 bis 10 *kommunalen Klärschlämmen*, die 1995-1998 und 2000-2003 untersucht wurden, regelmäßig und bei allen Kläranlagen nachgewiesen werden. Die Werte lagen zwischen <1 und 47 µg/kg TS. Keine Kläranlage war – von einzelnen Ausreißern abgesehen – besonders auffällig. Die Mittelwerte aus allen Anlagen waren 1997-2001 (9-13 µg/kg TS) etwas höher als 1995/1996 bzw. 2002/2003 (3,5-6 µg/kg TS). Ein Trend ist insofern nicht festzustellen.

Bei den *industriellen Klärschlämmen* zeigen sich seit 1992 starke Unterschiede zwischen den einzelnen Kläranlagen und z.T. hohe HCB-Belastungen, wie dies auch für 2002/2003 gilt (vgl. Tab. 6.03.12).

Trend: Beim Vergleich 1992-1996 und 2000-2003 ist generell eine Reduzierung der Spannweite der HCB-Belastung festzustellen: In den 1990er Jahren traten bei 4 von 5 Kläranlagen Spitzenwerte über 100 µg/kg TS auf, nach 2000 nur noch bei einer von 6 Kläranlagen (I12).

**Tab. 6.03.12: Hexachlorbenzol im Klärschlamm industrieller Kläranlagen 1992-2003 (n=3-6; µg/kg TS)**

Kläranlage	1992-1996	2000-2003
I11	<2-623	5-44,8
I12	31-1.700	94-365
I13	84-131	18-63
I21	<2-333	1-5
I31		<1-11
I41	<1-<3	<1-2

### 5. Hexachlorbenzol: Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Für Hexachlorbenzol liegen Qualitätsziele sowie Zielvorgaben für Wasser, Schwebstoff und Lebensmittel vor, außerdem zwei Normvorschläge für Klärschlamm (vgl. Übersicht 6.03.4).

<b>Übersicht 6.03.4: Hexachlorbenzol – Bewertungsgrundlagen</b>		
<b>Matrix</b>	<b>Zielwerte: QZ/QN/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	0,01 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	0,03 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
	0,01 µg/L (A) 0,001 µg/L (A)	LAWA, IKSE
	0,001 µg/L	LAWA („Schutzgut Berufs- und Sportfischerei“); IKSR (F)
	0,1 (T) 0,001 (T)	LAWA IKSE
Schwebstoff	40 µg/kg TS	LAWA („Schutzgut Berufs- und Sportfischerei“); ARGE Elbe
	4,35 µg/kg TS	EQS 2003 (Vorschlag)
Klärschlamm	1 mg/kg TS	Schnaak 1995
	0,05 mg/kg TS	LUFA Hameln 1997
Lebensmittel (Biota)	0,5 mg/kg Fett (Fisch)	RHmV 1999, Liste B
Biota	10 µg/kg Gewebe	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008

(A) Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (F) Schutzgut Fischerei; (T) Schutzgut Trinkwasserversorgung. EQS 2003: Environmental Quality Standard gem. EAF (6) v. 24.10.2003, Vorschlag.

**Wasser:** Bei den Orientierenden Messungen 2002/2003 konnte HCB in hessischen Oberflächengewässern nicht nachgewiesen werden. Allerdings lag, wie o.a., bei diesen Messungen die BG mit 0,05 µg/L über der Zielvorgabe von 0,03 µg/L (nach 76/464/EWG und VO-WRRL) bzw. 0,01 µg/L (UQN nach WRRL). 2001 ergab das Messprogramm zur Umsetzung der RL 76/464/EWG in Hessen für HCB durchgehend Wasserwerte unter 0,02 µg/L (vgl. HLUg 2001).

Zum Vergleich: 1999-2001 wurde die gleichfalls 0,01 µg/L betragende LAWA-Zielvorgabe für HCB (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) bei den LAWA-Messstationen in bis zu 10 Prozent der Fälle überschritten; die Trinkwasser-Zielvorgabe von 0,1 µg/L wurde dagegen generell eingehalten (UBA 2003).

**Schwebstoff:** Die LAWA-Zielvorgabe (Schutzgut Fischerei) von 40 µg/kg TS wurde 2002/03 und in den vorhergehenden Jahren in Hessen stets unterschritten (Ausnahmen: Rhein [km 480 rechts] 1993, 74 µg/kg TS; Rodau 2001, 244 µg/kg TS). Den früher vorgeschlagenen, in UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 nicht aufgenommenen EQS-Wert von 4,35 µg/kg TS überstiegen die Konzentrationen in Rhein, Main, Rodau, Schwarzbach und Nidda dagegen häufig.

**Vergleichswerte:** Von den LAWA-Messstationen wird aus der übrigen Bundesrepublik für die Jahre 1999-2001 eine häufige Überschreitung der Zielvorgabe für das „Schutzgut Fischerei“ von 0,001 µg/L bzw. 40 µg/kg TS berichtet (vgl. UBA 2003). Die in HLUg 2003a für die Jahre 1999-2001 zusammengestellten Vergleichswerte zeigen in Rhein (Bad Honnef) und Lippe (Wesel) z.T. deutliche, in der Elbe (Schmilka/Domnitzsch) sehr hohe Überschreitungen dieser Zielvorgabe.

**Kläranlagenabläufe:** Im Wasser der KA-Abläufe konnte HCB 2002/2003 nicht nachgewiesen werden (<BG von 0,04-0,5 µg/L). Dies entspricht den Befunden bei zwei KA in NRW (Werte <BG 0,05 µg/L; MUNLV 2004). Da die BG z.T. deutlich über den Zielwerten (UQN nach WRRL von 0,01 µg/L, QZ nach 76/464/EWG von 0,03 µg/L, zugleich QN nach VO-WRRL) lag, ist eine Bewertung nicht möglich. Beim Schwebstoff unterschritten alle kommunalen KA den 40 µg/kg TS-Wert (Zielvorgabe LAWA). Bei den industriellen KA lag etwa die Hälfte deutlich unter diesem Wert, zwei IKA lagen stets deutlich, eine zeitweilig darüber.

**Klärschlamm:** Der von Schnaak (1995) vorgeschlagene Normwert von 1 mg/kg TS für Hexachlorbenzol wurde von allen kommunalen Klärschlämmen (1995-1998; 2000-2003) weit unterschritten. Sie liegen auch unter dem schärferen niedersächsischen Richtwert von 50 µg/kg TS (LUFA Hameln 1997; Fünffaches der „Normalbelastung“, Median). Letzteres gilt bei den IKA 2000-2003 nur für die schwach belasteten Schlämme (4 von 6 IKA), während der 1 mg-Wert seit Mitte der 1990er Jahre von allen IKA eingehalten wird.

**Vergleichswerte:** Die HCB-Gehalte in den hessischen Kommunalschlämmen entsprechen Befunden aus Niedersachsen (1997, „Normalgehalte“ von ca. 10 µg/kg TS, Median; LUFA Hameln 1997) oder NRW (2002, MW von 5 Schlämmpollen 14 µg/kg TS; MUNLV 2004).

### **IV.3 Nichtaromatische CKW: Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan**

#### **1. Hexachlorbutadien im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern**

##### *Die Ergebnisse 2002/2003*

Hexachlorbutadien war 2002 und 2003 im Oberflächenwasser an den sechs Messstellen in Fulda, Lahn, Main, Nidda, Schwarzbach und Rodau nicht nachweisbar (BG: 0,05 µg/L). Aus vorhergehenden Jahren liegen aus den Orientierenden Messungen keine Messwerte vor.

#### **2. Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2003**

##### *2.1 Die Ergebnisse 2002/2003*

2002/2003 waren die HCB-D-Schwebstoff-Analysen bei fünf der sechs Messstellen negativ (Tab. 6.03.13). Nur für den Main/Bischofsheim ergaben drei von vier Messungen Werte oberhalb der BG (2-8 µg/kg TS). Penta- und Hexachlorethan (2002 nur in der Fulda bei Hann.-Münden, 2003 an allen sechs Messstellen gefunden) konnten mit Ausnahme einer Probe aus dem Main (2003: Hexachlorethan, 15 µg/kg TS) nicht nachgewiesen werden.

**Tab. 6.03.13: Nichtaromatische CKW im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2002/2003 (µg/kg TS)**

Parameter	„Normalwerte“	„erhöhte Werte“
Hexachlorbutadien	<1 (Fulda, Lahn, Nidda, Rodau, Schwarzbach)	Main: <1-8
Penta-/Hexachlorethan	<1-<13	Main: <11-15

## 2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994

1994-1996 und 2000-2003 lagen die HCB-D-Befunde an fünf der sechs genannten Messstellen unter der BG. Die einzige Ausnahme war der Main bei Bischofsheim (1994-1996: 3 µg/kg TS; 2000-2003: <1-8 µg/kg TS). Durchgehende Beprobungen in der Fulda bei Hann.-Münden zwischen 1995 und 2001 (quartalsweise, z.T. häufiger; 31 Messwerte) ergaben ebenfalls nur zweimal positive Befunde von 2 bzw. 3 µg/kg TS. Bei der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau 1995 und 1996 konnte HCB-D nicht nachgewiesen werden. Auch Penta- und Hexachlorethan wurden 1999-2003 in der Fulda/Hann.-Münden nicht gefunden (BG zwischen 1 und 10 µg/kg TS). Die Befunde für 2002/03 entsprechen also jenen aus den vorhergehenden Jahren.

## 3. Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan im Sediment hessischer Oberflächengewässer 1991 und 1997-2001

Die drei hier behandelten Nichtaromaten wurden im Sediment des Main bei Eddersheim 1997 bis 2001 (HCB-D) bzw. 1999 (Penta- und Hexachlorethan) gemessen. Penta- und Hexachlorethan lagen unter der BG von 10 µg/kg TS. Die Werte für HCB-D bewegten sich 1997-1999 zwischen <1 und 3 µg/kg TS, 2001 wurden 41 µg/kg TS gemessen. Sie lagen damit in der gleichen Größenordnung wie die Werte für Pentachlorbenzol bzw. 1,2,3-Trichlorbenzol (vgl. Tab. 6.03.5).

## 4. Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1995-2003

### 4.1 Hexachlorbutadien und Hexachlorethan im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Im Ablauf von 9 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagen konnte weder HCB-D (2002/2003) noch Hexachlorethan (nur 2002 analysiert) oberhalb der BG von 0,1 µg/L nachgewiesen werden (Ausnahme: 0,1 µg/L Hexachlorethan im Ablauf der IKA I11).

### 4.2 Hexachlorbutadien und Hexachlorethan im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Der HCB-D-Gehalt im Schwebstoff aus dem Ablauf von 9 bzw. 8 kommunalen Kläranlagen lag 2002/2003 stets unter der BG (2002: 1-16, 2003 1 µg/kg TS), mit Ausnahme der KA Fulda-Gläserzell, wo 2002 8 µg/kg TS bestimmt wurden.

Bei den 5 (2002) bzw. 6 (2003) industriellen Kläranlagen zeigte sich die übliche „Spaltung“: Zwei (I11, I12) wiesen in beiden Jahren sehr hohe HCB-D-Werte im Schwebstoff auf (2002: 2.050 und 3.810 µg/kg TS, 2003: 164 bzw. 359 µg/kg TS), bei den anderen war HCB-D nicht nachweisbar (Ausnahme I31 2003 mit 11 µg/kg TS).

Penta- und Hexachlorethan (nur 2003 bestimmt) traten bei kommunalen wie industriellen Kläranlagen im Schwebstoff mit Ausnahme der IKA I11 nicht auf (BG zwischen 2 und 9 µg/kg TS). Die Werte von I11 betragen 10 µg/kg TS für Penta- und 452 µg/kg TS für Hexachlorethan.

### 4.3 Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

#### 4.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

HCBD war 2002/2003 in 9 kommunalen Klärschlämmen bis auf einen Fall (2 µg/kg TS) nicht nachweisbar (BG = 1-2). Gleiches gilt für Penta- und Hexachlorethan (nur 2003 analysiert; Ausnahme: 2 µg/kg TS Hexachlorethan, KA Limburg).

In industriellen Klärschlämmen (n = 6 bzw. 5) waren Penta- und Hexachlorethan ebenfalls nicht nachweisbar (BG: 1 µg/kg TS). HCBD wurde bei fünf Kläranlagen nicht oder in nur sehr geringer Konzentration (<1-7, einmal 41 µg/kg TS) gefunden, in hohen Konzentrationen dagegen bei I12 (493-736 µg/kg TS).

#### 4.3.2 Vergleich mit den Befunden 1995/96 und 2000/2001

HCBD wurde in den genannten Jahren in kommunalen Klärschlämmen (n = 2-9) nicht gefunden (z.T. hohe BG von 5-16 µg/kg TS).

Bei den industriellen Klärschlämmen war HCBD 1995/96 nur in Klärschlämmen von I12 mit Konzentrationen von 899-2.753 µg/kg TS nachweisbar, sonst waren die Befunde <BG. 2000-2003 fanden sich relevante Gehalte erneut bei I12 (415-736 µg/kg TS) sowie bei I11 (78-220 µg/kg TS). Bei den vier anderen Betrieben kam HCBD nur in Spuren vor (<1-7 µg/kg TS).

### 5. Nichtaromatische CKW: Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Für Hexachlorbutadien und Hexachlorethan bestehen QZ/QN für die Wasserphase nach 76/464/EWG und VO-WRRL bzw. UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 sowie Zielvorgaben von LAWA und Flussgebietskommissionen (vgl. Übersicht 6.03.5).

<b>Übersicht 6.03.5: Nichtaromatische CKW – Bewertungsgrundlagen</b>			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Hexachlorbutadien	0,1 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		0,5 µg/L (A)	LAWA, IKSR
		1 µg/L (A, F,)	IKSE
		1 µg/L (T)	IKSE, LAWA
Biota	Hexachlorbutadien	55 µg/kg	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
Wasser	Hexachlorethan	10 µg/L	76/464/EWG

(A) Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (F) Schutzgut Fischerei; (T) Schutzgut Trinkwasserversorgung.

**Wasser:** 2002/2003 konnte HCBD in hessischen Oberflächengewässern oberhalb der BG (0,05 µg/L) und der Zielvorgabe von 0,1 µg/L (QZ nach 76/464/EWG, QN nach VO-WRRL bzw. UQN nach WRRL) nicht nachgewiesen werden. Im Main bei Bishofsheim, wo HCBD regelmäßig gemessen wird, lagen die Wasserwerte 1999-2002 stets unter der BG von 0,01 µg/L (HLUG 2003; Fleig 2002).

Penta- und Hexachlorethan waren nicht gemessen worden.

*Schwebstoff:* Es gibt keine Zielvorgaben für HCB in Schwebstoff. Vergleichswerte: In Rhein (Bad Honnef) und Ruhr (Duisburg) war HCB 1999-2001 wie in den meisten hessischen Oberflächengewässern (fast) nicht nachweisbar (BG 1-1,5 µg/kg TS). In der Lippe (Wesel) wurden dagegen Werte zwischen 24 und 61 µg/kg TS gemessen, die weit über den Befunden aus dem Main liegen (seit 1994 deutlich unter 10 µg/kg TS).

*Kläranlagenabläufe:* HCB und Hexachlorethan waren bei einer BG von 0,1 µg/L in den kommunalen und industriellen KA-Abflüssen nicht nachweisbar (nur ein Hexachlorethan-Befund von 0,1 µg/kg TS), lagen also auch unter den (hier freilich nicht verbindlichen) Qualitätszielen für Oberflächengewässer von 0,1 (HCB) bzw. 10 (Hexachlorethan) µg/L. Vergleichbar sind die Befunde aus NRW, wo der HCB-Gehalt im Abfluss zweier kommunaler KA (n = 48) unter 0,05 µg/L lag, mit Ausnahme zweier Proben mit 0,2 bzw. 0,31 µg/L (MUNLV 2004).

## V. Bewertung

### 1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Für fast alle der hier im Rahmen der Orientierenden Messungen untersuchten Chloraromaten und nichtaromatischen CKW sind Qualitätsziele nach 76/464/EWG für die Wasserphase festgelegt (Ausnahmen: 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol, 2,4-Dichlortoluol und Pentachlorethan). Darüber hinaus liegen eine Reihe weiterer, z.T. strengerer Zielwerte und Normvorschläge vor, die für die Bewertung herangezogen werden können. Sie betreffen z.T. auch Schwebstoff (HCB) und Biota (HCB, HCB) (sh. Übersichten 6.03.2-5).

*Chlorbenzole und -toluole:* Geringfügige Zielwert-Überschreitungen ergaben sich bei 1,4-Dichlorbenzol durch Überschreitung der LAWA-Zielvorgabe von 0,02 µg/L („Schutzgut Fischerei“) 1991/1992 und in vergleichbaren Proben aus der regelmäßige Gewässerüberwachung des Main bei Bischofheim (1999-2002).

*Hexachlorbenzol:* Bei HCB ist die Einhaltung der UQN nach WRRL (0,01 µg/L) wegen zu hoher BG nicht überprüfbar. Die LAWA-Zielvorgabe für Schwebstoff von 40 µg/kg TS („Schutzgut Fischerei“) wurde in wenigen Fällen überschritten (Rhein 1993, 74 µg/kg TS; Rodau 2001, 244 µg/kg TS).<sup>3</sup> Die im Sediment des Main/Eddersheim 1992 und 2001, bei Bischofsheim 1992, gefundenen HCB-Werte lagen z.T. deutlich über der IKSE-Sediment-Vorgabe von 40 µg/kg TS („Nutzungsart Landwirtschaftliche Verwertung von Sedimenten“).

### 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

*Chlorbenzole und -toluole* (ohne HCB) waren im Rahmen der Orientierenden Messungen in der *Wasserphase* meist nicht nachweisbar, wobei längerfristige Messreihen nicht vorliegen (vgl. Tab. 6.03.1). Eine andere durchgehende Messreihe vom Main (Bischofsheim) lässt bei Dichlorbenzolen (Medianwerte) 1993-2002 einen Rückgang der Konzentrationen erkennen. Die Chloraromaten-Konzentrationen im *Schwebstoff* (Messungen ab 1991/94) waren bis auf 1,2,4-Trichlorbenzol („Normalwerte“ <1-10 µg/kg TS) in den meisten Flüssen relativ gering (< 10 µg/kg TS), lagen in Main und Schwarzbach, gelegentlich auch anderen Flüssen, aber z.T. deutlich

<sup>3</sup> Der um fast eine Zehnerpotenz niedrigere frühere EQS-Vorschlag (nicht in UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 übernommen) von 4,35 µg/kg TS konnte in Rhein, Main, Rodau, Schwarzbach und Nidda häufig nicht eingehalten werden.

darüber (vgl. Tab. 6.03.4). Von 1991 (Main/Bischofsheim) bzw.- 1994 bis 2003 ist kein Trend zu erkennen. Dies gilt (bei starken Schwankungen) auch für die Sediment-Werte (Main/Eddersheim). Im Vergleich zu anderen Bundesländern sind die hessischen Schwebstoffwerte bei Chlorbenzolen und -toluolen i.d.R. nicht auffällig, reichen aber bei den stärker belasteten Fließgewässern an hohe Vergleichswerte (Elbe, Schmilka/Dommitzsch) heran. Bei den *Kläranlagen* ist z.T. eine längerfristige Betrachtung bei Wasser (Abfluss) und Klärschlamm möglich. Während die Chloraromaten (ohne HCB) im Abflusswasser kommunaler KA oberhalb der BG nicht gefunden wurden, waren sie in der ersten Hälfte der 1990er Jahre bei vier, 2002/2003 im wesentlichen nur noch bei einer industriellen KA nachweisbar. I.d.R. nahmen die Werte ab. In kommunalen Klärschlämmen werden die Chloraromaten in unterschiedlichen und meist niedrigen Konzentrationen gefunden, 2002/2003 in geringerem Maße als 1996 bzw. 2000/2001. Bei den industriellen Klärschlämmen, die teils gering, teils sehr hoch belastet sind, nehmen bei letzteren die Werte 2002/2003 gegenüber den Vorjahren jedoch eher noch zu.

*Hexachlorbenzol:* Im Main (Bischofsheim) nimmt der HCB-Gehalt im *Schwebstoff* zwischen 1994 und 2003 auf niedrigem Niveau ( $<1-6 \mu\text{g/kg TS}$ ) allmählich ab. Im Rhein ist dagegen bei höherem Belastungsniveau (MW 1997-2000  $19,5 \mu\text{g/kg TS}$ ) kein Trend auszumachen. Gleiches gilt für die (stark schwankenden) HCB-Sediment-Werte vom Main bei Eddersheim. Bei den kommunalen Klärschlämmen ist ebenfalls kein eindeutiger Trend zu erkennen. Der MW der HCB-Belastung liegt 2002/2003 auf dem gleichen niedrigen Niveau wie 1995/96, war zwischenzeitlich (1997-2001) allerdings etwas höher. Bei den industriellen KA vermindern sich 2002/2003 gegenüber 1992-1996 die Belastungen, die bei der Hälfte der KA jedoch z.T. weit über den Werten der kommunalen Klärschlämme (und dem Richtwert von  $50 \mu\text{g/kg TS}$ ) liegen (vgl. Tab. 6.03.11).

*Nichtaromatische CKW:* Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan waren im Schwebstoff nicht oder nur in geringen Konzentrationen  $<10 \mu\text{g/kg TS}$  nachweisbar; von einem Trend kann weder hier noch bei den Sedimentfunden gesprochen werden. In Kläranlagenabläufen (Schwebstoff) und Klärschlämmen der kommunalen und industriellen KA traten diese nichtaromatischen CKW faktisch nicht auf, mit Ausnahme von einer bzw. zwei industriellen KA, wo HCBd in hohen, 2000-2003 gegenüber 1995/96 etwas verminderten Konzentrationen gefunden wurde. Die HCBd-Befunde im Schwebstoff und Kläranlagenablauf sind gegenüber Vergleichswerten aus anderen Bundesländern nicht auffällig.

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Die Belastung mit Chloraromaten bewegt sich in den hessischen Oberflächengewässern zumeist auf einem relativ niedrigen Niveau und hat sich in den zurückliegenden Jahren z.T. weiter, wenn auch nicht spektakulär, vermindert. Dies gilt im Fall von HCB für den Rhein nur mit Einschränkung (Daten bis 2000). Beim Schwebstoff treten Überschreitungen von LAWA-Zielvorgaben noch gelegentlich auf. Nachweisbare und „auffällige“ Stoffe im Schwebstoff sind, wenn auch auf niedrigem Niveau, nach wie vor 1,2- und 1,4-DCB, 1,2,4-TriCB, HCB und gelegentlich Chlortoluole. Bei den kommunalen Kläranlagen fallen 2002 erhöhte Werte im Schwebstoff bei zwei KA auf; die Belastung der Klärschlämme mit Chloraromaten und HCBd ist meist gering und in der Tendenz abnehmend. Bei den industriellen Kläranlagen zeigt sich eine Spaltung zwischen solchen, die eine geringe Belastung, z.T. noch unter dem Niveau der kommunalen KA, aufweisen, und solchen mit hohen bis sehr hohen Chloraromat-

Gehalten, die in den letzten Jahren teils rückläufig (HCB) waren, teils noch zugenommen haben. Besonders auffällig sind die beiden IKA I12 (faktisch alle Chloraromaten) und I11 (Dichlorbenzole und Chlortoluole).

#### **VI. Lit.**

- ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Die Wassergüte der Elbe im Jahre 1997, Hamburg 1997
- R. E. Bailey, Global hexachlorobenzene emissions, in: Chemosphere 43, 2001, S. 167-182
- Bayer AG, Sicherheitsdatenblatt 2,4-Dichlortoluol, Ausgabedatum 6. November 2001
- Bayer AG, B.-W. Mendel, schriftl. Mitt. zu Chloraromaten, 2003
- T. Bruhn et al., Einstufung von Schadstoffen als endokrin wirksame Substanzen, Umweltbundesamt, Texte 65/99, Berlin 1999
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), m-Dichlorbenzol, BUA-Stoffbericht 8, Weinheim [VCH] 1987
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1,3,5-Trichlorbenzol, BUA-Stoffbericht 16, Weinheim [VCH] 1988
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1,2,4-Trichlorbenzol, BUA-Stoffbericht 17, Weinheim [VCH] 1988
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Hexachlorethan, BUA-Stoffbericht 34, Weinheim [VCH] 1989
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Chlortoluole, BUA-Stoffbericht 38, Weinheim [VCH] 1989
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1,2-Dichlorbenzol, BUA-Stoffbericht 53, Weinheim [VCH] 1991
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, BUA-Stoffbericht 86, Weinheim [VCH] 1992
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Hexachlorbenzol, BUA-Stoffbericht 119, Stuttgart [Hirzel] 1994
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), m-Dichlorbenzol, BUA-Stoffbericht 133, Stuttgart [Hirzel] 1994
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, Ergänzungsbericht, BUA-Stoffbericht 210, Stuttgart [Hirzel] 1998
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Hexachlorbenzol. Ergänzungsbericht, BUA-Stoffbericht 215, Stuttgart [Hirzel] 1999
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Hexachlorethan. Ergänzungsbericht, BUA-Stoffbericht 223, Stuttgart [Hirzel] 2000
- CEPA (Canadian Environmental Protection Act), Priority Substances List, Assessment Report Hexachlorobutadiene, June 2000 (veröff. als UNEP-Dokument UNEP/OzL.Pro.12/NF/2 vom 6. November 2000)
- R. L. Deutscher/ K. J. Cathro, Organochlorine formation in magnesium electrowinning cells, in: Chemosphere 43, 2001, S. 147-155
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Weinheim [Wiley-VCH] 2002



- Ph. Egeler et al., Aufnahmepfade von POPs in Biota. Biomagnifikation von Hexachlorbenzol im Labortest, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 13, 2001, S. 284-290
- EG-Kommission 2004: Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung von Toluol und Trichlorbenzol ... v. 28.4.2004, Kom(2004)320endgültig
- ESWE (ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie, Wiesbaden), Schadstoffe in Fischen hessischer Fließgewässer, unveröff. Daten des HLUG, Wiesbaden 2003
- H. Fiedler et al., Stoffbericht Hexachlorbenzol (HCB). Hrg. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 18/95, Karlsruhe 1995
- M. Fleig, Vorkommen von organischen Mikroverunreinigungen in Rhein und Main. Untersuchungsbericht für das Jahr 2002, Karlsruhe o.J.
- Greenpeace e.V., Dauergifte – Bedrohung für das Leben in den Alpen. Die Belastung von Fischen und Gebirgsseen der Alpen mit neuen schwer abbaubaren und endokrin wirksamen organischen Schadstoffen, Hamburg 2002
- E. Heinisch et al., Auswertung der Schadstoffbelastung im hessischen Rhein und Main ermittelt durch Fischbiomonitoring, Hessische Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Kassel, Schriftenreihe Heft 7, Kassel o.J. [2000]
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. (1999)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), Jahresbericht 2001 zur Umsetzung der Richtlinie 76/464, Wiesbaden 2001
- HLUG 2003: Hessisches Programm nach §3 der Qualitätszielverordnung und Artikel 7 der Richtlinie 76/464/EWG ... Jahresbericht 2002, Wiesbaden 2003
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- IKSE (Internationale Kommission zum Schutz der Elbe), Zweiter Bericht über die Erfüllung des „Aktionsprogramms Elbe“ im Zeitraum 1998 und 1999, Magdeburg 2000
- IKSR (Internationale Kommission für den Schutz des Rheins), Vergleich des Ist-Zustandes des Rheins 1990-2000 mit den Zielvorgaben, Bericht Nr. 123, Luxemburg, 2./3. Juli 2002

- IPCS/BgVV, ICSC (International Chemical Safety Cards); sh.  
<http://www.cdc.gov/niosh/ipcsngrm/nrgm...>
- R. Koch, Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, 3. A., Weinheim [VCH] 1995
- LUFA Hameln (Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Hameln), Zusammenstellung von Grenzwerten nach AbfKlärV und Medianwerte 1997, Hameln 1997
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- OSPAR-List of Chemicals for Priority Action, 2002
- OSPAR (OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic), Draft Background Document on Trichlorobenzene, Arona, Oct. 2002
- RA 1999: Risk Assessment 1,4-Dichlorobenzene, CAS No. 106-46-7, Draft of March 1999
- RAR 2000, Risk Assessment Report 1,2,4-Trichlorobenzene, CAS No. 120-82-1, Danish Environmental Protection Agency
- Regierung Oberbayern, HCB in Fischen aus der Salzach und dem Inn: Fa. Wacker legt Ergebnisse aktueller Fischuntersuchungen vor, [München], Pressemitteilung 8/2002 v. 9.1.2002
- Regierung Oberpfalz, Hexachlorbenzol(HCB)-Belastung von Donaufischen in der Oberpfalz, Regensburg, Pressemitteilung 17/02 v. 23.1.2002
- RHmV (Rückstands-Höchstmengenverordnung), BGBl I, Nr. 49, S. 2083-2141 v. 5. 11. 1999
- St. Richter et al., POPs – Stand der Entwicklung zur Emissionsinventarisierung, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 13, 2001, S. 165-170
- W. Schnaak, Organische Problemstoffe im Klärschlamm und deren ökotoxikologische Bewertung bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, in: Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie: Leistungen und Ergebnisse – Jahresbericht 1995, S. 27-31
- UBA (Umweltbundesamt), Daten zur Umwelt 2000, Berlin 2001
- UBA (Umweltbundesamt), Wasser – Oberflächengewässer – Organische Umweltchemikalien, [http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow\\_s4\\_5.htm](http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s4_5.htm), Stand 6.1.2003
- UNEP (United Nations Environment Programme), More Action Needed to Guarantee Recovery of Ozone Layer: New Substances May Damage Earth's Protective Shield, UNEP Press Release, September 14, 2001
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6\_TC2-COD(2006)0129)
- E. van de Plassche/A. Schwegler (Royal Haskoning), Hexachlorobutadiene, Nijmegen/NL, 2002
- J. Vogelsang et al., The Origin of a contamination of fish from the river Neckar with hexachlorobenzene, octachlorostyrene and pentachlorobenzene: Formation in an industrial process. II: The formation of contaminants in the degassing of an

aluminium foundry with chlorine, in: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 182, 1986, S. 471-474

VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]

[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)

O. Witt et al., Untersuchungen zum Resuspensionsrisiko belasteter Sedimentablagerungen, in: Vom Wasser 101, 2003, S. 189-204

## 6.04 Chlorphenole

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 52-55; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 26; HLUg 2003a (für 1999-2001), S. 37-41  
 Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 22-26

### I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen 1995/1996 und 2001-2003 wurden in wechselndem Umfang drei Monochlorphenole sowie zehn tri- bis pentasubstituierte Chlorphenole bestimmt, nämlich

- 2-, 3- und 4-Chlorphenol,
- 2,3,4-Trichlorphenol,                      2,3,5-Trichlorphenol,                      2,3,6-Trichlorphenol,  
    2,4,5-Trichlorphenol,                      2,4,6-Trichlorphenol,                      3,4,5-Trichlorphenol,  
    2,3,4,5-Tetrachlorphenol,                      2,3,4,6-Tetrachlorphenol,                      2,3,5,6-Tetrachlorphenol

sowie

- Pentachlorphenol (PCP) als Hauptvertreter der Gruppe.

Bei den hier untersuchten Chlorphenolen handelt es sich um ein- oder mehrfach substituierte einwertige Phenole. Bei diesen aromatischen Verbindungen ist die Hydroxy-Gruppe direkt an den Benzolkern gebunden, was sich auf die Umwelteigenschaften u.a. in einer im Vergleich zu Chlorbenzolen höheren, wenn auch geringen Wasserlöslichkeit auswirkt. Chlorphenole haben in der Vergangenheit auf Grund ihrer mikrobiziden Wirkung ein breites Anwendungsspektrum als fungizide Holz-, Leder und Textilschutzmittel u.a. gefunden. Sie stellen zudem Zwischenprodukte der chemischen und pharmazeutischen Industrie dar. Alle Chlorphenole sind in verschiedenem Maße schädlich bis sehr giftig für Wasserorganismen. Für alle untersuchten Chlorphenole bestehen Qualitätsziele für die Wasserphase.

### II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.04.1: Chlorphenole – Messdaten 1995-2003</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- Gewässer:</b> Wasser	Pentachlorphenol	2002-2003	6 Gewässer
Schwebstoff	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	1995/1996, 2001-2003	Wechselnde Zahl von Gewässern (2-12)
	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	1995-2003	Quartalsbeprobung Fulda
	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	1995-1997; 2001	Quartalsbeprobung Werra
	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	1996	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau
Sediment	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	2001	Main/Eddersheim (r)

<b>2. Kommunale Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	2-, 3-, 4-Chlorphenol; Trichlorphenole Pentachlorphenol	2002	9 KA
		2003	9 KA
Ablauf (Schwebstoff)	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	2002, 2003	9 bzw. 8 KA
Klärschlamm	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	1996, 2001-2003	1996: 2 KA 2001-2003: 9 KA
<b>3. Industrielle Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	2-, 3-, 4-Chlorphenol; Trichlorphenole	2002	6 IKA
	Pentachlorphenol	2003	6 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	2002, 2003	5 bzw. 4 IKA
Klärschlamm	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	1995/1996, 2002/2003	1995: 4 IKA; 1996: 6 IKA, 2002: 6 IKA; 2003: 2 IKA

Im Wasser von Oberflächengewässern wurde im Rahmen der orientierenden Messungen nur Pentachlorphenol 2003 bestimmt. Zu allen Stoffen bis auf die Tetrachlorphenole liegen bis zu 4 Messdaten/Jahr für 2001 aus 13 Gewässern vor, die im Rahmen des hessischen Gewässerschutzprogramms gefährliche Stoffe entspr. 76/464/EWG gewonnen wurden.

Die zehn tri- und pentasubstituierten Chlorphenole wurden 1995/1996 sowie 2001-2003 im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer gemessen; dazu kommen Messreihen aus der Quartalsbeprobung von Fulda und Werra von 1995 bis 2003 bzw. 2001 sowie Daten aus der Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau-Einzugsgebiet. Für 2001 liegt eine Sedimentbeprobung vom Main (Eddersheim, rechts) vor.

Klärschlämme kommunaler und industrieller KA wurden 1995/96 sowie 2001-2003 (kommunale) bzw. 2002/2003 (industrielle KA) untersucht. In 2002 und 2003 kamen Wasser- und Schwebstoffanalysen (Kläranlagenablauf) hinzu.

### **III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

#### **III.1 Chlorphenole**

Die folgenden Angaben beziehen sich in der Hauptsache auf Pentachlorphenol (PCP), das als einziges der Chlorphenole regelmäßig in den Orientierenden Messungen nachgewiesen werden konnte (Übersichten: BUA 1986; Korte 1992; UBA 1996; Landesanstalt für Umweltschutz BaWü 1996).

##### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

In der Vergangenheit hatten nach Angaben von Koch (1995) kommerzielle Bedeutung neben dem hier nicht untersuchten 2,4-Dichlorphenol nur

- 2,4,5-Trichlorphenol,
- 2,4,6-Trichlorphenol,
- 2,3,4,6-Tetrachlorphenol und
- Pentachlorphenol.

Bis zur PCP-Verbotsverordnung von 1989 war Pentachlorphenol in der Bundesrepublik die mengenmäßig mit Abstand wichtigste Chlorphenol-Verbindung. PCP wurde hauptsächlich als Fungizid und Bakterizid verwendet; es diente vornehmlich als Holzschutzmittel (1983: 72 Prozent) und außerdem als Textil- und Lederkonservierungsmittel (1983: 22 Prozent; ifeu 1998). Seit 1986 wird es in Deutschland nicht mehr produziert. Seine Verwendung als Holzschutzmittel stellte eine entscheidende Eintragsquelle von Chlorphenol in die Umwelt dar. Diffuse Einträge erfolgten aus der Anwendung von PCP u.a. in der Farbstoff-, Klebstoff- und Mineralölindustrie sowie im Sanitärbereich. In Altpapier wurden bis zu 0,2 ppm PCP nachgewiesen. In der Verwendung als Holzschutzmittel liegt trotz der PCP-Verbotsverordnung von 1989 nach wie vor eine, wenn auch an Bedeutung abnehmende, Kontaminationsquelle, da PCP noch in Altbauten und in Abrißmaterial enthalten ist. PCP wurde auch verboten, weil es eine der Haupteintragsquellen von Dioxinen aus der Chemikalienproduktion war (UBA 1992).

Die Einträge in Oberflächengewässer erfolgen zur Hälfte über kommunale und diffuse Einleitungen (Rheineinzugsgebiet im Jahr 1985, nach Haberer 1991). Aufgrund seiner Stoffeigenschaften (s.u.) hat PCP eine ubiquitäre Verbreitung erfahren.

Die Wirksamkeit der PCP-Verbotsverordnung ist verschiedentlich dokumentiert worden (vgl. Behling/Koller 2001). Sie zeigt sich in einer zurückgehenden Belastung von Gewässern (UBA 1996), Raumluft und Hausstaubproben sowie der Abnahme der PCP-Belastung der Allgemeinbevölkerung. Die Blutplasma-Werte, die in der Umweltprobenbank des Bundes dokumentiert werden, haben sich zwischen 1989 und 1998 von über 20 µg/L auf ca. 3 µg/L reduziert (UBA 2001).

Chlorphenole entstanden in der Vergangenheit auch bei der abwasserrelevanten Chlorbleiche von Zellstoff, die heute in der Bundesrepublik jedoch keine Bedeutung mehr hat (vgl. Gupta et al. 2002).

Die übrigen Chlorphenole werden ebenfalls als Biozide und Leder-/Holzschutzmittel eingesetzt; daneben können sie als Zwischenprodukte in der chemischen Industrie auftreten (Koch 1995; Kollotzek et al. 1998). Nach Kenntnis des Umweltbundesamts fand 1995 in Deutschland keine Produktion und Anwendung von Tri- und Tetrachlorphenolen mehr statt. Anders als bei PCP gibt es noch kein Verwendungsverbot für diese Chlorphenole (BgVV/UBA 1995).

## *2. Stoffeigenschaften, Toxizität*

Die folgenden Angaben stützen sich auf die o.a. Übersichtsdarstellungen von BUA (1986) sowie UBA (1996).

Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient von PCP beträgt für umweltrelevante pH-Bereiche (pH 6-8) etwa 3-3,7 (dissoziiertes PCP). In Fischen wurden Biokonzentrationsfaktoren von 1.000-10.000 gemessen. Der Bodensorptionskoeffizient  $K_{oc}$  und Anreicherungsfaktoren im Sediment besitzen Werte in der Größenordnung von 500-2.000. Für den PCP-Verteilungskoeffizienten im System Tonmineral-Wasser wurde ein K-Wert unter 100 erhalten (Hellmann 1996).

Chlorphenole liegen offenbar zum größten Teil in der Wasserphase vor (Knauth et al. 1993). Für PCP wurde die Verteilung zwischen Schwebstoff- und Wasserphase experimentell in einer Elbe-Probe aus dem Ästuarbereich bestimmt; dabei wurde ein K-

Wert von 34 erhalten, d.h. weniger als 1 Prozent des PCPs liegt schwebstoffgebunden vor.

Ein hydrolytischer Abbau von PCP findet nicht statt; photochemischer Abbau im Wasser (Halbwertszeit: 2-5 d) erfolgt unter Umweltbedingungen nur in den oberen Gewässerschichten. Unter aeroben Bedingungen ist PCP nicht leicht abbaubar; ein nennenswerter anaerober Abbau findet ebenfalls nicht statt. In den üblichen Kläranlagen ist kein nennenswerter Abbau zu erwarten. Das UBA stuft PCP unter Berücksichtigung von Persistenz im Sediment und hoher Toxizität gegenüber Mikroorganismen als biologisch nicht abbaubar ein.

PCP ist hochgradig fungizid und bakterizid. Es wirkt auf Algen stark toxisch mit Effektkonzentrationen von bis zu 1 µg/L. Es ist ebenfalls hochtoxisch für Fische (akute und chronische Wirkung). Subletale Effekte bei Fischen können bereits im µg/L-Bereich auftreten, bei Fischlarven bei noch geringeren Konzentrationen. Aus den vorliegenden Daten leitet das UBA für PCP im aquatischen Bereich einen PNEC-Wert (Predicted No Effect Concentration) von 0,1 µg/L ab (UBA 1996).

PCP zeigt sich als mutagen in Tests mit Säugetiersystemen und ist als krebserzeugend für den Menschen anzusehen (DFG 2002). Nach Bruhn et al. (1999) ist es gerechtfertigt, PCP als endokrin wirksam (Möglichkeit einer Beeinflussung des Reproduktions- und des endokrinen Systems) zu bezeichnen.

PCP und 2,4,5-TriCP sowie 2,3,4,6-TetraCP sind in die Wassergefährdungsklasse 3 eingeordnet (stark wassergefährdend). Die beiden erstgenannten Stoffe sind nach der EG-Richtlinie von 1991 als „gefährlich für die Umwelt“ (N) eingestuft. Die tri- und tetrasubstituierten Chlorphenole sind in verschiedenem Ausmaß schädlich bis sehr giftig für Wasserorganismen. Ihre log K<sub>ow</sub>-Werte liegen zwischen 3,6 und 4,6 und damit z.T. nur wenig unter dem für Pentachlorphenol (5,0), was auf Bioakkumulation hinweist (vgl. IPCS/BgVV; Ohlenbusch/Frimmel 2001). PCP ist prioritärer Stoff der WRRL.

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für alle hier untersuchten Chlorphenole gibt es Zielwerte für die Wasserphase. Sie betragen für 2-, 3- und 4-Chlorphenol 10 µg/L, für die Trichlorphenole 1 µg/L je Verbindung und für Pentachlorphenol 0,4 µg/L (UQN nach WRRL). Das Qualitätsziel nach 76/464/EWG für PCP lag bisher bei 2 µg/L (zugleich QN nach VO-WRRL; Übersicht 6.04.2).

<b>Übersicht 6.04.2: Chlorphenole – Bewertungsgrundlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte : QZ/QN/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	2-Chlorphenol, 3-Chlorphenol, 4-Chlorphenol	10 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
	2,4,5-, 2,4,6-, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 3,4,5-Trichlorphenol	je 1 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
	Pentachlorphenol	2 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
		0,4 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		0,1 µg/L (T)	IKSR

(T) Schutzgut Trinkwasserversorgung

#### IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

##### 1. Chlorphenole im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 2001-2003

###### 1.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Im Wasser von Main, Fulda, Lahn, Nidda, Rodau und Schwarzbach konnte Pentachlorphenol 2002/2003 oberhalb der BG von 0,1 µg/L nicht nachgewiesen werden.

###### 1.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Die Trichlorphenole und Pentachlorphenol wurden im Rahmen des hessischen Gewässerschutzprogramms gefährliche Stoffe (HGSPGS) im Wasser bestimmt. In 2001 lagen die Werte stets unter der BG von 0,5 µg/L und damit unter den Qualitätszielen nach 76/464/EWG (HLUG 2001). Dies entspricht früheren Befunden. Bei den 1992er PCP-Messungen von wäßrigen Proben (Oberflächenwasser) waren alle Werte <0,1 µg/L (HLfU 1997), lagen also auch wie 2002/2003 unterhalb der UQN nach WRRL von 0,4 µg/L.

*Vergleichswerte:* In der ersten Hälfte der 90er Jahre waren die PCP-Durchschnittskonzentrationen in Oberflächengewässern der Bundesrepublik als Folge der PCP-Verbotsverordnung deutlich zurückgegangen (von 0,15 µg/L 1989 auf 0,04-0,06 µg/L 1995; vgl. HLfU 1997). Für die Jahre 1998, 2000 und 2001 liegen einige Messwerte (n=55) für PCP aus Gewässern in Sachsen vor (Schwarze Elster, Lausitzer Neiße, Elbe bei Schmilka bzw. Domnitz). PCP war hier im Wasser nicht nachweisbar (Messwerte <BG von 0,007 µg/L). Chlorphenole einschließlich PCP konnten im Rhein bei Lobith 1997-2000 i.d.R. ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Ausnahmen: 1997 wurde 2,4,5-Trichlorphenol bei zwölf Messungen zweimal mit 0,02 µg/L nachgewiesen. 2,4,6-Trichlorphenol lag 1997 und 1998 zwischen <0,01 und 0,05 µg/L (Monatsmittelwerte; RIWA 1998, 2000, 2002). Die genannten Konzentrationen liegen unter den o.a. QZ für PCP im Wasser.

##### 2. Chlorphenole im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1995-2003

###### 2.1 Die Ergebnisse 2002/2003

*Trichlorphenole:* In den sechs beprobten Oberflächengewässern (Main, Fulda, Lahn, Nidda, Rodau und Schwarzbach) konnten Trichlorphenole i.d.R. nicht oberhalb der BG von 5-7 µg/kg TS nachgewiesen werden (vgl. Tab. 6.04.1).

<b>Tab. 6.04.1: Chlorphenole im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2002/2003 (µg/kg TS)</b>		
<b>Parameter</b>	<b>„Normalwerte“</b>	<b>„erhöhte Werte“</b>
Trichlorphenole	<BG (5-7)	Fulda/Hann.-Münden (2002): 2,4,6-TriCP: 5/14; Rodau (2002): 2,4,6-TriCP: 10/11; Schwarzbach (2002): 2,4,5-TriCP: 9/5; 2,4,6-TriCP: 33/24; 3,4,5-TriCP: 8/7; Rodau (2003): 2,4,6-TriCP: 8; Schwarzbach (2003): 2,4,6-TriCP: 20/23; Main/Bischofsheim (2002); 2,3,6-TriCP: <10
Tetrachlorphenole	<BG (5-6)	Fulda/Hann.-Mü. (2002): 2,3,5,6-TCP: 7; Rodau (2002/2003) 2,3,4,6-TCP: 7, 6; Schwarzbach (2003): 2,3,4,6-TCP: 7/6
Pentachlorphenol	<BG-(5-9) - 21	Rodau: 29-44; Schwarzbach: 19-29



Konzentrationen unter 10 µg/kg TS fanden sich in der Fulda/Hann.-Münden sowie im Schwarzbach und der Rodau. Nur für 2,4,6-TriCP wurden gelegentlich Werte >10 µg/kg TS gemessen, im Maximum 33 µg/kg TS im Schwarzbach/Mündung (MW im Schwarzbach 2002/2003: 25 µg/kg TS).

*Tetrachlorphenole:* Die Tetrachlorphenole sind entweder nicht nachweisbar oder erreichen in Fulda, Schwarzbach und Rodau maximal 7 µg/kg TS.

*Pentachlorphenol:* Allein PCP ist regelmäßig nachweisbar. Der Median der PCP-Schwebstoff-Konzentration aus jeweils 14 Messwerten liegt bei 14,5 (2002) bzw. 10 (2003) µg/kg TS. Erhöhte Werte sind wie bei den anderen Chlorphenolen auch in Rodau (36 µg/kg TS) und Schwarzbach (24 µg/kg TS) (MW aus beiden Jahren) anzutreffen. Der MW für die Fulda (Hann.-Münden) aus 8 Messwerten in beiden Jahren beträgt 14 µg/kg TS, weicht also vom „Normalwert“ nur wenig ab.

### 2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1995

Im Schwebstoff der 12 bzw. 13 ausgewählten hessischen Oberflächengewässer konnten 1995/96 die meisten der untersuchten Chlorphenole nicht nachgewiesen werden (Werte unter ca. 6 µg/kg TS). Von den Tri- und Tetrachlorphenolen gab es nur im Schwarzbach und in der Rodau (letztere auch 2001 beprobt) Befunde: 2,4,6-TriCP und 2,3,4,6-TetraCP kamen mit Werten von 20 bis über 60 µg/kg TS vor. In der Fulda (Hann.-Münden), die ebenfalls 2001 auf Chlorphenole untersucht wurde, lagen alle Tri- und TetraCP-Werte unter 5 µg/kg TS bis auf 2,4,6-TriCP (9 µg/kg TS 2001).

Die PCP-Werte im Schwebstoff lagen teilweise unter 6 µg/kg TS und teilweise bei ca. 15 µg/kg TS; in Schwarzbach und Rodau wurden auch hier die höchsten Werte mit 46-118 µg/kg TS erhalten. 2001 wurden in Rodau 45, in der Fulda 15 µg/kg TS gemessen. Die Flüsse, in denen PCP im Schwebstoff überhaupt gefunden wurde, gehören zu den Gewässern mit den höchsten gemessenen Borgehalten, also hohem (häuslichem und gewerblichem) Abwasseranteil.

Im Schwebstoff der Fulda waren die Tri- und Tetrachlorphenole 1995-2000 mit wenigen Ausnahmen nicht nachweisbar (BG <4-<9 µg/kg TS); nur 2,4,6-TriCP trat mit drei Werten zwischen 5 und 9 µg/kg TS 1998, 1999 und 2000 auf (n=27). In der Werra (1996-1997; 2001; n=14) wurde ebenfalls nur 2,4,6-TriCP in fünf Proben (davon vier in 2001) mit Werten zwischen 6 und 12 µg/kg TS bestimmt. Die PCP-Konzentrationen betragen in beiden Flüssen 8-24 µg/kg TS (3/4 der Proben positiv).

Bei den 1996er Schwarzbach-/Rodau-Sonderuntersuchungen konnten die Tri- und Tetrachlorphenole (fast) nirgends nachgewiesen werden; jedoch lagen die PCP-Gehalte im Schwebstoff mit Werten von 20-140 µg/kg TS höher verglichen mit den übrigen hessischen Gewässern.

### 2.3 Vergleichswerte und Trend

Ein Trend ist bei den Schwebstoffgehalten nicht erkennbar, wobei die Werte Mitte der 90er Jahre meist etwas höher lagen als 2001-2003.

Vergleichsdaten aus anderen Bundesländern (HLfU 1997; HLUg 2003a) ergaben für 1994/95 für PCP im Schwebstoff Mittelwerte aus verschiedenen größeren Flüssen

zwischen 2 und 14 µg/kg TS. Der Median für PCP im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässer lag 1995 bei 15 µg/kg TS, wobei in der hessischen Gewässer-auswahl kleine, abwasserreiche und damit stärker PCP-haltige Flüsse öfter vertreten waren. Die Median-Werte 2002/2003 sind mit 14,5 bzw. 10 µg/kg TS ähnlich hoch, ebenso die Mittelwerte der PCP-Konzentrationen in Fulda (1995-2003, MW 13,5 µg/kg TS) und Werra (1995-1997 und 2001, MW 13 µg/kg TS). All diese Werte liegen etwas über der Elbe-Belastung bei Hamburg 1998 (Bunthaus, schwebstoffbürtiges Sediment, 5-13 µg/kg TS, höchster Vergleichswert). In der Lausitzer Neiße, der Elbe bei Schmilka/Dommitzsch und bei Schnackenburg konnte PCP 1999/2000 nicht nachgewiesen werden (BG bis zu 5 µg/kg TS), in der Weser bei Bremen wurde der 90 Perzentil-Wert mit 2,9 µg/kg TS bestimmt. Die angeführten Vergleichswerte legen trotz der genannten, auswahlbedingten Einschränkungen nahe, dass die PCP-Gehalte im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer eher an der oberen Grenze liegen.

### **3. Chlorphenole im Sediment des Main bei Eddersheim 2001**

In 2001 wurde das Sediment des Main bei Eddersheim (rechts) auf Chlorphenole untersucht. Dabei fanden sich alle hier untersuchten kommerziell relevanten Chlorphenole: Die Werte für 2,4,6- und 2,4,5-TriCP sowie für 2,3,4,6-TetraCP lagen zwischen 61 und 76 µg/kg TS, für PCP bei 229 µg/kg TS. Vergleichswerte aus der Vergangenheit vom gleichen Probenahmeort liegen nicht vor. Die 90-Perzentil-Werte des PCP-Sedimentgehalts in der Elbe bei Schnackenburg betragen zwischen 1987 und 1992 7-51 µg/kg TS (UBA 1996).

### **4. Chlorphenole im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1996-2003**

#### *4.1 Chlorphenole im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003*

Mono- und Trichlorphenole konnten 2002 im Ablaufwasser von 9 kommunalen und 6 industriellen KA oberhalb der BG von 1 µg/L nicht nachgewiesen werden. Gleiches gilt für Pentachlorphenol 2003 (BG bei kommunalen KA 0,1 µg/L, bei industriellen KA 0,1-1 µg/L). 1992 traten bei PCP-Messungen von kommunalem und industriellem Abwasser keine Befunde auf (alle Werte <0,1 µg/L bzw. im Abwasser gelegentlich 0,1 µg/L; HLFU 1997). Zum Vergleich: Bei den KA Köln und Düsseldorf-Süd wurden ebenfalls PCP-Konzentrationen <0,1 µg/L (Median: 0,03 µg/L) bestimmt (MUNLV 2004).

#### *4.2 Chlorphenole im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003*

Bei den 9 bzw. 8 *kommunalen Kläranlagen* konnten neben Pentachlorphenol nur 2,4,6- und 3,4,5-TriCP sowie 2,3,4,6-TetraCP oberhalb der BG nachgewiesen werden (BG i.d.R. 7-15, bei TetraCP 7-28 µg/kg TS).

2,4,6-TriCP trat in fast allen Kläranlagen (Ausnahmen: 2 von 17 Proben) mit Werten von 7-82 µg/kg TS auf (höchste Werte KA Limburg und Gießen). 3,4,5-TriCP war in einem Drittel der Proben positiv (6, 14 und 92 µg/kg TS, der letzte Wert von KA Limburg) und 2,3,4,6-TetraCP konnte ebenfalls in einem Drittel der Proben aus beiden Jahren nachgewiesen werden (14-31 µg/kg TS).

Die PCP-Werte lagen 2002 zwischen 62 und 109 µg/kg TS bei einem Ausreißer von 554 µg/kg TS (KA Gießen). 2003 zwischen 15 und 146 µg/kg TS (höchster Wert ebenfalls KA Gießen). Die MW ohne KA Gießen betragen 82 bzw. 60 µg/kg TS, mit Gießen 134 und 71 µg/kg TS.

*Industrielle Kläranlagen:* 2002 wurden fünf, 2003 vier industrielle KA auf Chlorphenole im Schwebstoff untersucht. Die Tri- und Tetrachlorphenole waren i. d. R. nur bei drei bzw. 2003 zwei IKA nachweisbar, mit Ausnahme von 2,4,6-TriCP, das wie PCP fast stets nachgewiesen werden konnte (vgl. Tab. 6.04.2). Durchgängig höhere Werte wiesen die KA-Abflüsse von I12 (Angaben nur für 2002), I11 und I13 auf. Spitzenbelastungen ergaben sich für 2,3,6-TriCP (280 µg/kg TS, I12, 2002), 2,4,5-TriCP (1.170 µg/kg TS, I12, 2002), 2,4,6-TriCP (703 µg/kg TS, I11, 2003) und 3,4,5-TriCP (126 µg/kg TS, I12, 2002) sowie für 2,3,4,6-TetraCP (275 µg/kg TS, I13, 2003) und 2,3,5,6-TetraCP (731 µg/kg TS, I13 2003). Für PCP wurde eine Höchstbelastung im Schwebstoff von 507 µg/kg TS bei I13 gemessen.

**Tab. 6.04.2: Chlorphenole im Ablauf (Schwebstoff) industrieller Kläranlagen in Hessen 2002/2003 (µg/kg TS) (2002: n=5; 2003: n=4)**

Parameter	IKA mit niedrigen Belastungen		IKA mit hohen Belastungen	
	Anzahl 2002/2003	Werte 2002/2003	Anzahl 2002/2003	Werte 2002/2003
2,3,4-TriCP	2/2	<BG (5-11)	3/2	7-48
2,3,5-TriCP	2/2	<BG (5-7)	3/2	6-98
2,3,6-TriCP	2/2	<BG (5-7)	3/2	20-280
2,4,5-TriCP	1/1	<BG (5-7)	4/3	13-1.170
2,4,6-TriCP	-/1	<BG (5)	5/3	33-703
3,4,5-TriCP	3/3	<BG (5-11)	2/1	38-126
2,3,4,5-Tetra-CP	2/2	<BG (5-9)	3/2	15-77
2,3,4,6-Tetra-CP	2/2	<BG (5-9)	3/2	100-275
2,3,5,6-Tetra-CP	2/2	<BG (6-13)	3/2	26-731
Pentachlorphenol	1/2	<BG (7-10)	4/2	87-507

*Vergleich kommunale/industrielle Kläranlagen:* Die meisten Tri- und TetraCP sind nur im Schwebstoff einiger industrieller KA nachweisbar. Bei 3,4,5-TriCP liegen die Schwebstoffgehalte im Abfluss kommunaler und industrieller KA in gleicher Größenordnung; ebenso bei PCP, wenn der hohe Wert von Gießen mitberücksichtigt wird, wobei die MW der belasteten IKA (2002: 204, 2003: 274 µg/kg TS) um das Aundert- bis Dreifache über jenen der kommunalen KA liegen. Bei 2,4,6-TriCP und 2,3,4,6-TetraCP können, gemessen an den jeweiligen Spitzenwerte, die Konzentrationen der IKA etwa das Achtfache der KKA betragen.

#### 4.3 Chlorphenole im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

##### 4.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002 und 2003 enthalten die 9 kommunalen Klärschlämme mit geringfügigen Ausnahmen keine nachweisbaren Tri- bzw. Tetrachlorphenole (BG 20-25 µg/kg TS). Ausnahmen: 2,3,5-TriCP (30 µg/kg TS, KA Gießen); 3,4,5-TriCP (34-44 µg/kg TS, KA Gießen, Kassel und Limburg).

Pentachlorphenol liegt in beiden Jahren bei 2/3 der kommunalen KA unter der BG (20-27 µg/kg TS) und wird bei insgesamt vier KA mit Werten zwischen 24 und 58 µg/kg TS festgestellt. (Zum Vergleich: Im Faulschlamm der KA Köln-Stammheim und

Düsseldorf-Süd war PCP oberhalb der BG von 10 µg/kg TS nicht nachweisbar; MUNLV 2004.)

Beim Vergleich der Schwebstoff- und Klärschlammgehalte der KKA fällt auf, dass 2,4,6-TriCP und 2,3,4,6-TetraCP im Schwebstoff, aber nicht im Schlamm nachgewiesen wurden. PCP trat 2002/2003 häufiger im Schwebstoff (9 bzw. 8 KKA) als im Klärschlamm (jeweils 3 KKA) oberhalb der BG auf, ähnlich 3,4,5-TriCP.

Bei den *industriellen Klärschlämmen* (2002 sechs, 2003 zwei IKA) wurden bei verschiedener Verteilung alle Chlorphenole gefunden. Spannbreiten und Maximalbelastungen können Tab. 6.04.3 entnommen werden. Im Klärschlamm zweier Betriebe (I41, I31) lassen sich Chlorphenole nicht nachweisen. Bei den restlichen Kläranlagen treten nur 2,4,6-Trichlorphenol 2002 und 2003 sowie Pentachlorphenol 2002 (nicht 2003) regelmäßig auf. Die Spitzenwerte bei diesen beiden Kontaminanten sind im Vergleich zu anderen mit 77 µg/kg TS (2,4,6-TriCP, I12, 2002) bzw. 122 µg/kg TS (I11, 2002) nicht besonders hoch. Die TriCP-Gehalte bewegen sich generell zwischen 20 und über 1.000 µg/kg TS, die der TetraCP zwischen 25 und 800 µg/kg TS. Stark belastet ist der Klärschlamm bei I12 (2002), wo sich die Höchstwerte für 2,3,4-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6-TriCP und 2,3,4,6-TetraCP finden. Auffällig ist ferner I13 (Höchstwerte 2,3,5-TriCP und 2,3,5,6-TetraCP).

**Tab. 6.04.3: Chlorphenole im Klärschlamm industrieller Kläranlagen in Hessen 2002/2003 (µg/kg TS) (2002: n=6; 2003: n=2)**

Parameter	IKA mit niedrigen Belastungen		IKA mit hohen Belastungen	
	Anzahl 2002/2003	Werte 2002/2003	Anzahl 2002/2003	Werte 2002/2003
2,3,4-TriCP	4/2	<BG (20-23)	2/-	30-93
2,3,5-TriCP	4/1	<BG (20-52)	2/1	22-145
2,3,6-TriCP	4/1	<BG (20-28)	2/1	37-495
2,4,5-TriCP	3/1	<BG (20)	3/1	40-1.090
2,4,6-TriCP	2/-	<BG (20-24)	4/2	23-77
3,4,5-TriCP	5/2	<BG (20-23)	1/-	199
2,3,4,5-Tetra-CP	5/2	<BG (20-25)	1/-	25
2,3,4,6-Tetra-CP	3/2	<BG (20)	3/-	27-93
2,3,5,6-Tetra-CP	3/1	<BG (20-33)	3/1	73-805
Pentachlorphenol	2/2	<BG (46-133)	4/-	30-122

Vergleicht man wie bei den KKA auch hier die Schwebstoff- und die Klärschlammdata, so fällt folgendes auf: Alle Chlorphenole wurden sowohl im Schwebstoff wie im Klärschlamm der IKA mehr oder weniger häufig gefunden. Sie treten im Schwebstoff jedoch häufiger als im Klärschlamm auf: So sind im Schwebstoff die CP mit Ausnahme von 3,4,5-TriCP öfter oberhalb der BG nachweisbar als nicht nachweisbar. Bei den Klärschlämmen ist es umgekehrt (Ausnahmen: 2,4,5-, 2,4,6-TriCP, 2,3,5,6-Tetra-CP und Pentachlorphenol).

#### 4.3.2 Vergleich mit den Befunden von 1996 und 2000/2001

Bei den *kommunalen Klärschlämmen* (n: 1996 = 2, 2001 = 9) entsprechen die Befunde 2002/2003 jenen von 1996 und 2001, wo die Chlorphenole bei z.T. etwas höherer BG nicht nachgewiesen werden konnten. Die wenigen positiven Befunde 2002/2003 liegen im Rahmen der damaligen BG.

Im *industriellen Klärschlamm* (n = 4-6) wurden 1995/96 PCP-Gehalte von teilweise <20 µg/kg TS und teilweise 100-300 µg/kg TS gemessen. Die Tri- und Tetrachlorphenole traten unterschiedlich verteilt auf. 2,3,6- und 2,3,4-TriCP kamen gar nicht vor. Der Klärschlamm zweier Betriebe wies keinerlei Chlorphenole auf, bei drei Betrieben wurden 3 und bei einem Betrieb 6 Tri-/Tetrachlorphenole im Bereich von 100-1500 µg/kg TS festgestellt. Nimmt man nur die Spitzenwerte, so liegen sie 2002/2003 im Vergleich zu 1995/96 bei 2,3,5-, 2,4,6- und 3,4,5-TriCP sowie bei 2,3,4,5- und 2,3,4,6-TetraCP niedriger, sonst etwa gleich und nur im Fall von 2,3,6-TriCP höher. 1995/96 traten die meisten Spitzenwerte im Klärschlamm bei I11 auf, wo die Werte 2002 wesentlich niedriger ausfielen (u.a. 2,4,6-TriCP: 1995/96 850/1.026 µg/kg TS, 2002: 36 µg/kgTS; 2,3,4,6-TetraCP: 1995/96 546/1.292 µg/kg TS, 2002: 27 µg/kg TS).

*Vergleich kommunale/industrielle Kläranlagen (2002/2003):* Auch bei den Klärschlämmen bestehen Unterschiede zwischen kommunalen und industriellen KA hinsichtlich Häufigkeit und Konzentrationshöhe der nachweisbaren Chlorphenole. Bei den KKA traten fast nur 2,3,5- und 3,4,5-TriCP sowie PCP auf, bei den IKA grundsätzlich alle Chlorphenole (bei unterschiedlicher Verteilung). Bei den nachweisbaren Chlorphenolen betragen die Konzentrationen im industriellen Klärschlamm etwa das 1-5fache im Vergleich zu den kommunalen Schlämmen.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Bei den in der *Wasserphase* der hessischen Oberflächengewässer untersuchten Tri-, Tetra- und Pentachlorphenolen liegen Zielwerte für die Trichlorphenole und Pentachlorphenol vor. Überschreitungen der entsprechenden Zielwerte für die Wasserphase (Trichlorphenole: 1 µg/L nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL; PCP: 0,4 µg/L UQN nach WRRL resp. 2 µg/L nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL) bzw. der IKSR-Zielvorgabe für PCP (0,1 µg/L, Schutzgut Trinkwasserversorgung; sh. Übersicht 6.04.2) kamen nicht vor. Auch im Ablauf kommunaler und industrieller KA ergaben sich keine Befunde für Mono- und Trichlorphenole oberhalb 1 µg/L bzw. PCP oberhalb 0,1 µg/L.

*Schwebstoffbezogene Zielwerte* liegen für Chlorphenole nicht vor.

Aus dem Sedimentbefund im Main bei Eddersheim (2001) von 229 µg/kg TS lässt sich unter Zugrundelegung eines  $K_{oc}$  von 500-2000 eine Porenwasserkonzentration von 5,8-22 µg/L errechnen (vgl. UBA 1996). Eine Schädigung sedimentbewohnender Organismen ist damit unter Berücksichtigung des PNEC-Werts von 0,1 µg/L nicht auszuschließen. Dies gilt auch (unter Berücksichtigung des Umstands, dass die Sedimentwerte stark schwanken können) bei Annahme, dass der Sedimentwert zehnfach überhöht ist.

### *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Die Befunde 2002/2003 entsprechen im wesentlichen jenen der Vorjahre. Dies gilt für die Wasserphase und auch für den Schwebstoff, wenn auch die Werte Mitte der 1990er Jahre meist etwas höher lagen als 2002/2003. Die hessischen PCP-Gehalte im Schwebstoff liegen an der oberen Grenze der verfügbaren Vergleichswerte aus anderen Bundesländern.

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Chlorphenole treten hauptsächlich in der *Wasserphase* auf. Die entsprechenden Zielwerte (QZ nach 76/464/EWG für Trichlorphenole; PCP: UQN nach WRRL und Zielvorgabe der IKSR: vgl. Übers. 6.04.2) wurden eingehalten.

Im *Schwebstoff der Oberflächengewässer* sind die Chlorphenole mit Ausnahme von PCP normalerweise nicht oberhalb der BG nachweisbar. In stark abwasserführenden Gewässern erreichen 2,4,6-TriCP und PCP Konzentrationen im Schwebstoff zwischen 10 und unter 50 µg/kg TS. Die Gehalte anderer Tri- (2,4,5-, 3,4,5- und 2,3,6-) sowie TetraCP (2,3,5,6- und 2,3,4,6-) sind hier mit 5 und 10 µg/kg TS gering. Bei den Messungen im Rahmen von 76/464/EWG konnten in den unfiltrierten Wasserproben Triphenole und Pentachlorphenol auch in den stark abwasserführenden Gewässern nicht oberhalb der BG von 0,5 µg/L nachgewiesen werden. Insofern dürften die genannten Schwebstoffkonzentrationen die Einhaltung der Zielwerte nicht berühren. (Die UQN nach WRRL für PCP liegt allerdings mit 0,4 µg/L unter der o.a. BG.)

Die Beprobung der *Kläranlagen* zeigt, dass über den Chlorphenol-Gehalt im *Schwebstoff* entsprechende Eintragspfade in Oberflächengewässer bestehen. Während im Schwebstoff der KKA nur 2,4,6- und 3,4,5-TriCP sowie 2,3,4,6-TetraCP und PCP gelegentlich oder häufig nachweisbar sind, gilt dies bei den CP-belasteten IKA grundsätzlich für alle Chlorphenole mit z.T. hohen Konzentrationen. Bei den kommerziell relevanten Chlorphenolen sind die Gehalte im Schwebstoff industrieller KA bis zum Achtfachen so hoch wie bei kommunalen KA.

Im kommunalen *Klärschlamm* traten oberhalb der BG nur relativ selten 2,3,5- und 3,4,5-TriCP sowie PCP auf. Die PCP-Gehalte sind bei einem angenommenen „Normalwert“ von 10 µg/kg TS (LUFÄ Hameln 1997) unauffällig und erreichten im Maximum 2002/2003 jeweils einmal den fünffachen Wert („Richtwert“). Im Klärschlamm der IKA sind grundsätzlich alle Chlorphenole nachweisbar. Die Gehalte der IKA können, wo nachgewiesen, bis zum Fünffachen jener der KKA betragen.

### VI. Lit.

- G. Behling/M. Koller, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Fachinformation „Umwelt und Gesundheit“: Pentachlorphenol (PCP).  
Sh.: <http://www.umweltministerium.bayern.de/service/umwberat/ubbpcp.htm>  
(Stand: August 2001)
- BgVV/UBA (Umweltbundesamt), Bewertung der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch ausgewählte Altstoffe, Teil I, UBA-Texte 38/95, Berlin 1995
- T. Bruhn et al., Einstufung von Schadstoffen als endokrin wirksame Substanzen, Umweltbundesamt, Texte 65/99, Berlin 1999
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Pentachlorphenol, BUA-Stoffbericht 3, Weinheim [VCH] 1986
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Weinheim [Wiley-VCH] 2002
- S. S. Gupta et al., Rapid Total Destruction of Chlorophenols by Activated Hydrogen Peroxide, in: Science 296, 2002, S. 326-328
- K. Haberer, Über die Herkunft verbreitet auftretender organischer Stoffe im Rhein, in: gfw Wasser Abwasser 132, 1991, S. 480-487

- H. Hellmann, Adsorption und Remobilisierung von organischen Schadstoffen in Gewässern – Modelluntersuchungen, Ergebnisse aus der Praxis, Analytik, in: Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 40, 1996, S. 125-132
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), Jahresbericht 2001 zur Umsetzung der Richtlinie 76/464, Wiesbaden 2001
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- ifeu (Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH), Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland, Stoffband C, UBA-FE-Vorhaben 10402365, 1998
- IPCS/BgVV, ICSC (International Chemical Safety Cards); sh. <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsngrm/nrgm...>
- R. Koch, Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, 3. A., Weinheim [VCH] 1995
- D. Kollotzek et al., Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffe, Bd. 1, Umweltbundesamt, Texte 35/98, Berlin 1998
- F. Korte, Lehrbuch der ökologischen Chemie, 3. A., Stuttgart/New York 1992
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Stoffbericht Pentachlorphenol (PCP). Verhalten von Pentachlorphenol in der Umwelt unter besonderer Berücksichtigung der Altlastenproblematik, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung Bd. 25/96, Karlsruhe 1996
- LUFH Hameln (Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Hameln), Zusammenstellung von Grenzwerten nach AbfKlärV und Medianwerte 1997, Hameln 1997
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- G. Ohlenbusch/F. H. Frimmel, Investigations on the sorption of phenols to dissolved organic matter by a QSAR study, in: Chemosphere 45, 2001, S. 323-327

- RIWA. Arbeitsgemeinschaft der Rhein- und Maaswasserwerke, Jahresbericht 1997, Amsterdam 1998
- RIWA. Arbeitsgemeinschaft der Rhein- und Maaswasserwerke, Jahresbericht 1998, Amsterdam 2000
- RIWA. Arbeitsgemeinschaft der Rhein- und Maaswasserwerke, Jahresbericht 1999-200, Nieuwegein 2002
- UBA (Umweltbundesamt), Handbuch Chlorchemie I, UBA Texte 55/91, Berlin 1992
- UBA (Umweltbundesamt), Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt, Teil II, UBA-Texte 38/96, Berlin 1996
- UBA (Umweltbundesamt), Schwerpunkte der Umweltprobenbank – Ausgewählte Ergebnisse, 2. Chemikalien-Verbotsverordnung; Pentachlorphenol im Blutplasma 1985-1998, 2001. Sh. <http://www.umweltbundesamt.de/umweltprobe/upb62.htm>.
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6\_TC2-COD(2006)0129)
- VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]  
[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)



## 6.05 Chlorpestizide

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 56-68; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 27-34; HLUg 2003a (für 1999-2001), S. 42-58  
Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 27-34

### **I. Allgemeine Angaben**

In den Orientierenden Messungen wurden eine Reihe von Chlorpestiziden bestimmt, nämlich

- Chlorpestizide der Hexachlorcyclohexan(HCH)-Familie:  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH,  $\epsilon$ -HCH;
- Chlorpestizide der DDT-Familie: DDT, DDD, DDE, Methoxychlor;
- Chlorpestizide der Familie der chlorierten Cyclodiene: Drine (Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin),  $\alpha$ -Endosulfan,  $\beta$ -Endosulfan, Heptachlor;
- außerdem: Bromocyclen, Dichlorbenzonnitril.

Chlor- bzw. Chlorkohlenwasserstoff-Pestizide unterteilen sich hauptsächlich in drei Gruppen, die strukturell mit Lindan ( $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan), mit DDT und mit Aldrin (Gruppe der chlorierten Cyclodiene) verwandt sind. Dichlorbenzonnitril gehört zur Gruppe der halogenierten Nitrile. Die Chlorpestizide sind insgesamt chemisch ausgesprochen stabil und werden in der Umwelt nur langsam abgebaut. Alle Chlorpestizide sind – in abgestufter Weise – toxisch und umweltgefährlich.

Es handelt sich bei diesen zyklischen chlorierten Kohlenwasserstoffen hauptsächlich um *Insektizide* (Lindan, DDT, Drine, Endosulfan, Methoxy- und Heptachlor). Lindan und DDT wurden während des 2. Weltkrieges als kostengünstige, hochwirksame Insektizide entdeckt und begründeten den „Aufstieg“ der chlororganischen Pestizide bis in die achtziger Jahre.

Der Absatz chlororganischer Insektizide ist in Deutschland von 220 t im Jahr 1991 bis 1997 auf 29 t zurückgegangen; seit 1998 ist diese Verbindungsgruppe ganz vom deutschen Pflanzenschutzmittel-Markt verschwunden, wobei Restbestände noch eingesetzt werden dürften (Schmidt/Gutsche 2000). Bei Dichlorbenzonnitril (Dichlobenil) handelt es sich um ein Herbizid. Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit Dichlobenil als Wirkstoff ruht derzeit (bis 2004). Bromocyclen dient zur Behandlung von Ektoparasiten, ist aber in der Bundesrepublik bereits seit 1994 nicht mehr im Handel.

Die im Rahmen dieser Chlorpestizid-Gruppe mitbestimmten Verbindungen Hexachlorbenzol (HCB), Hexachlorbutadien (HCBd) und Pentachlorphenol (PCP) werden an anderer Stelle besprochen (Kapitel 02, PCB, bzw. Kapitel 03, Aromatische CKW).

**II. Verfügbare Messdaten**

<b>Übersicht 6.05.1: Chlorpestizide – Messdaten 1991-2003</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- Gewässer:</b> Wasser	HCH, DDT, Drine, Endosulfan,	1992	8 Gewässer;
	HCH; Endosulfan, Drine	2001	13 Gewässer
	HCH; Endosulfan	2002/2003	6 Gewässer
Schwebstoff	HCH, DDT/DDE/DDD, Drine, Bromocyclen, Endosulfan	1994-2002	wechselnde Zahl von Gewässern (6-13)
	Methoxychlor/Heptachlor	1996-2002	wechselnde Zahl von Gewässern (6-13)
	HCH, DDT/DDE/DDD, Drine, Bromocyclen, Endosulfan, Methoxychlor/Heptachlor	1995-2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
	HCB, Dichlorbenzotrill	1999/2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
	Dichlorbenzotrill	1997-2002	Fulda; Werra (1996/1997)
<b>2. Kommunale Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	HCH, DDT, Drine, Endosulfan,	1992	12 KKA
	HCH; Endosulfan + Endosul- fansulfat	2002/2003	9 KKA
	p,p-DDT; Drine; Heptachlor	2002	9 KKA
Ablauf (Schwebstoff)	HCH	2002	9 KKA
	DDT/DDE/DDD; Drine; Bro- mocyclen; Methoxychlor/ Hep- tachlor, Endosulfan	2002	9 KKA
Klärschlamm	HCH, DDT/DDE/DDD, Drine, Bromocyclen, Endosulfan	1995-2002	8-10 KKA
	Methoxychlor/Heptachlor	1996-2002	9-10 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	HCH, DDT, Drine, Endosulfan,	1992	6 IKA
	HCH; Endosulfan + Endosul- fansulfat	2002/2003	6 IKA
	p,p-DDT; Drine; Heptachlor	2002	6 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	HCH; DDT/DDE/DDD; Drine; Bromocyclen; Methoxychlor, Heptachlor, Endosulfan	2002	5 IKA
Klärschlamm	HCH; DDT/DDE/DDD; Drine; Bromocyclen; Methoxychlor/ Heptachlor, Endosulfan	2002	6 IKA

**III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität****III.1 Hexachlorcyclohexan**

$\gamma$ -HCH (Lindan) ist ein Insektizid für landwirtschaftliche (Saatgutschutz, Tierhygiene), forstwirtschaftliche und Holzschutz-Anwendung. Die übrigen HCH-Isomere entstehen bei der Produktion als Beiprodukte, haben aber keine insektiziden Eigenschaften. Das technische HCH, das ein Isomeren-Gemisch mit etwa 15%  $\gamma$ -HCH-Anteil und 65-70%  $\alpha$ -HCH, 10%  $\beta$ -HCH und 7%  $\delta$ -HCH darstellt, darf seit 1977 in der Bundesrepublik nicht mehr angewendet und seit 1988 nicht mehr hergestellt werden. Es ist Aus-

gangssubstanz für die Lindan-Herstellung und wurde früher selbst als Pflanzenschutz- bzw. Holzschutzmittel eingesetzt. In der EG ist es nach 79/117/EWG ebenfalls verboten, technisches HCH als PSM in Verkehr zu bringen und zu verwenden.

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Pflanzenschutzmittel, die das Lindan (mit 99,5% Anteil  $\gamma$ -HCH) als Wirkstoff enthalten, waren in Deutschland bis Ende 1997 zugelassen; die Anwendung ist nach zweijähriger Auslaufzeit seit 2000 nicht mehr erlaubt. Bereits vorher war der Lindan-Einsatz durch die Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung begrenzt (BBA 2002b). Lindan wurde auf Beschluss der EU-Kommission vom Januar 2001 in Europa für landwirtschaftliche Anwendung nicht mehr zugelassen (Verweigerung der Aufnahme in Anhang I von 91/414/EC); es kann aber nach wie vor im nichtagrarisches Bereich und für sog. „Haushaltshygiene“, Veterinärmedizin etc. als Biozid eingesetzt werden (IVA 2000).

Die bei der Lindan-Herstellung abgetrennten „Ballastisomeren“  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -HCH sind abwasser- bzw. deponierelevant. Wo z.B.  $\epsilon$ -HCH im Wasser gefunden wird, gilt dies als Hinweis auf HCH-Produktion bzw. Eintrag von einer Deponie (Heinisch et al. 2000).  $\gamma$ -HCH-Belastungen in Oberflächenwasser können auf aktuellen Lindan-Einsatz oder auf Einträge aus Altlasten (Holzschutzmittel aus Bauschutt, Deponieeintrag u.ä.) stammen.

Lindan wurde in der BRD und der DDR früher in großen Mengen hergestellt und im Acker-, Gemüse-, Obst und Zierpflanzenbau sowie im Forst eingesetzt. In den 80er Jahren entfiel auf die BRD ein Drittel der Lindan-Weltproduktion von 4.400 t. Die in Deutschland abgesetzte Menge an Lindan wird für 1997 – das letzte Jahr der Zulassung – auf 29 t geschätzt (Schmidt/Alisch 2001). In einer Studie des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft (IfS, Karlsruhe) wird der Lindan-Eintrag in Oberflächengewässer der Bundesrepublik für 1985 mit 1,9 Tonnen, für 1995 mit 0,7 t und für 2000 mit 0,6 t angegeben (Umwelt 2002). Der Rückgang hängt mit der starken Einschränkung der Lindan-Anwendungen seit Mitte der 80er Jahre und dem Auslaufen der Zulassung 1997 zusammen. Es finden jedoch Neueinträge statt, insbesondere von versiegelten Flächen. Auf die Möglichkeiten eines illegalen Bezugs von Lindan als PSM (Internet-Einkauf) verweist eine Studie des NABU (NABU 2002).

Aus den Angaben zum Gewässer- und Fischbiomonitoring ergibt sich im Großen und Ganzen eine deutliche Verminderung der HCH-Belastung (UBA 2001). In Hessen ging die HCH-Belastung von Aal aus dem Rhein zwischen 1983 und 1995 ebenso wie beim Aal aus dem weniger stark belasteten Main bis zur Einstellung eines Sockelniveaus in den 90er Jahren zurück (Heinisch 2000). Andererseits verminderten sich die Lindan-Jahresfrachten der Elbe zwischen 1985 und 1997 nur mäßig (ARGE Elbe 1998). In den gesamten 90er Jahren wurde im Rhein die IKSZ-Zielvorgabe von 0,02  $\mu\text{g/L}$  überschritten (IKSR 2002). In Hessen lagen die Messwerte für HCH (Lindan) 2001 stets unter der BG von 0,01  $\mu\text{g/L}$  und damit auch unter dem Qualitätsziel nach 76/464/EWG von 0,1  $\mu\text{g/L}$  (HLUG 2001).

### 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Im Vergleich zu anderen chlororganischen Insektiziden hat HCH mit ca. 8-10 mg/L eine höhere Wasserlöslichkeit (DDT: 3  $\mu\text{g/L}$ ; Stoffübersicht: Koch 1989). Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ( $\log K_{ow}$ ) für  $\alpha$ - bis  $\delta$ -HCH beträgt 3,7 - 4,1. Bioakkumulation ist zu erwarten. In Fischen wurden Biokonzentrationsfaktoren bis in Be-

reiche von  $10^4$  beobachtet (UBA 1986). Die Anreicherung in Schwebstoffen fällt mit Schwebstoff-Wasser-Koeffizienten<sup>1</sup> von 530 ( $\alpha$ -HCH), 1.600 ( $\beta$ -HCH) und 180 ( $\gamma$ -HCH) relativ niedrig aus (Wassergütestelle Elbe 1991).

Alle fünf Isomeren sind biologisch nicht leicht abbaubar. In natürlichen Gewässern ist HCH relativ stabil gegenüber physikalisch-chemischen Abbaureaktionen. Die HCH-Isomeren sind – in abgestuftem Maße – toxisch.  $\gamma$ -HCH ist gegenüber Säugern akut wie auch chronisch hoch toxisch, während z.B.  $\beta$ -HCH nur eine insgesamt geringe Toxizität aufweist.

Lindan ( $\gamma$ -HCH) ist auch für aquatische Organismen hoch giftig. Es wird von der MAK-Kommission als „Stoff mit krebserzeugender Wirkung, bei dem genotoxische Effekte keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen“, eingestuft (DFG 2002). Bruhn et al. (1999) zufolge bestehen bei  $\gamma$ -HCH deutliche Hinweise auf endokrine Wirkungen, wobei antiöstrogene Wirkungen zu dominieren scheinen. Lindan ist in die Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) eingeordnet. Es steht auf der Liste der POPs unter dem UN-ECE-Protokoll, aber noch nicht auf der Liste der POP-Konvention (Stockholm-Konvention, 2001). Es gehört als Stoffgruppe zu den „prioritär gefährlichen Stoffen“ der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG). HCH gilt auch als prioritäre Schadstoffgruppe der OSPAR-Liste (OSPAR 2002).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Die UQN nach WRRL in Binnenoberflächengewässern für HCH (Isomerengemisch) beträgt 0,02  $\mu\text{g/L}$  und ist damit strenger als das bisherige QZ nach 76/464/EWG bzw. die QN nach VO-WRRL für die Wasserphase (Gesamt-HCH, 0,05  $\mu\text{g/L}$ ). Darüber hinaus gibt es eine Reihe weiterer QZ (LAWA, Flussgebietskommissionen), die sich auf die Wasserphase, Schwebstoffe und das Sediment beziehen (sh. Übersicht 6.05.2).

<b>Übersicht 6.05.2: Hexachlorcyclohexan – Bewertungsgrundlagen</b>			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Hexachlorcyclohexan (HCH)	0,02 $\mu\text{g/L}$	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		0,05 $\mu\text{g/L}$ *	76/464/EWG; VO-WRRL
		0,3 $\mu\text{g/L}$ (A)	LAWA
		0,1 $\mu\text{g/L}$ (T)	LAWA
		0,1 (T, F, B)	IKSE
		0,003 $\mu\text{g/L}$ (A)	IKSE
		0,002 $\mu\text{g/L}$ (A)	IKSR
Schwebstoff	Hexachlorcyclohexan (HCH)	10 $\mu\text{g/kg}$ TS	IKSE
	Hexachlorcyclohexan (HCH), je Isomer	10 $\mu\text{g/kg}$ TS	ARGE Elbe
Sediment	Lindan ( $\gamma$ -HCH)	10 $\mu\text{g/kg}$ TS	IKSE
Klärschlamm	Lindan ( $\gamma$ -HCH)	1.000 $\mu\text{g/kg}$ TS	Schnaak 1995
		50 $\mu\text{g/kg}$ TS	LUFA Hameln 1997

\* HCH-Gesamt, ohne direkten Einleitereinfluß, sonst 0,1  $\mu\text{g/L}$ . (A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (B) Schutzgut Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen; (F): Schutzgut Fischerei; (T) Schutzgut Trinkwasserversorgung

<sup>1</sup> Verhältnis von mittlerer Schwebstoff- zu mittlerer Wasserkonzentration.

### **III.2 DDT/DDE/DDD**

#### *1. Umwelteinträge und -vorkommen*

DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan) war jahrzehntelang weltweit das wichtigste Insektizid. Seine Hauptmetabolite sind DDE (Dichlordiphenyldichlorethen) und DDD (Dichlordiphenyldichlorethan). Alle drei Substanzen sind ubiquitär verbreitet. In der BRD wurde der DDT-Einsatz 1972 untersagt. In der DDR war die Verwendung von DDT in der Forstwirtschaft noch bis 1988 gestattet, in der EU ist es seit 1988 generell verboten.

Das als Insektizid verwendete technische DDT besteht hauptsächlich aus p,p'-DDT (65-80 Prozent) und o,p'-DDT (15-21 Prozent). Die Derivate DDD und DDE sind nur in geringer Konzentration in technischem DDT enthalten (BUA 1999). Bei den Umweltfunden von DDX treten andere Mengenverhältnisse der einzelnen Verbindungen auf, was mit unterschiedlichen Abbauraten, Stoffeigenschaften (Persistenz, Dampfdruck) und (bei Biota) Ausscheidungsraten zusammenhängt (BUA 1999). Hohe Anteile der Muttersubstanz DDT deuten auf Neueinträge hin.

Als Quelle für aktuelle Funde im aquatischen Bereich von DDT wird hauptsächlich Remobilisierung aus Sediment sowie Freisetzung aus Altlasten angenommen (vgl. Heinisch 2000). In Sedimenten treten allerdings weniger DDT, sondern primär DDT-Metabolite auf. Schulze et al. (2003) wiesen in Sediment-Kernen aus Berliner Gewässern insgesamt 17 DDT-Metabolite mit hoher Cytotoxizität nach. Die alleinige Bestimmung von DDT, DDE und DDD erfasst also nicht alle gewässerrelevanten DDX-Verbindungen. Nach dem Verbot wurde DDT in der Bundesrepublik in Einrichtungen der Alliierten weiterhin verwendet; dies ist als Eintragsquelle zu berücksichtigen (BUA 1999). Das DDT-Verbot hat in der Bundesrepublik zu einer deutlichen Reduktion der inneren DDT-Belastung (stabiles Abbauprodukt beim Menschen und damit Indikator ist p,p'-DDE) geführt, wobei Frauenmilch in Ostdeutschland wegen des dort späteren Verbots und der größeren Bedeutung von DDT als Insektizid (Ausbringungsmaximum 1984; vgl. Heinisch et al. 1993) relativ stärker belastet ist. In Umweltproben ist zumindest seit Ende der 80er Jahre jedoch kein genereller Trend zu weiterer Abnahme der Belastung mit DDT- und DDT-Metaboliten festzustellen (BUA 1999). Für Aal aus dem Rhein konstatieren Heinisch et al. 2000 zwischen 1983 und 1995 beim Summen-DDT zuerst einen Anstieg, dann in den 90er Jahren wieder deutlichen Rückgang. Die durchschnittliche Belastung (Mittelwerte) liegt hier zwischen <100 und 870 µg/kg Filet. Der Anteil des DDT am Verbindungsgemisch nimmt dabei bis 1993 zu und erreicht in einzelnen Fällen eine Größenordnung um 30 Prozent, was auf damalige Neueinträge hinweist. Ähnlich beim Main (Daten für 1985-1994), wo die Mittelwerte zwischen <100 und 680 µg/kg Filet lagen und ebenfalls in Einzelfällen Anfang der 90er Jahre hohe Anteile der Muttersubstanz gefunden wurden, die auf Neueintrag verwiesen. (Die genannten Durchschnitts-Belastungen liegen unter dem Grenzwert der RHmV für fettreichen Fisch, der 5 mg/kg Filet beträgt.)

#### *2. Stoffeigenschaften, Toxizität*

Die sechs im Rahmen der Orientierenden Messungen untersuchten DDX-Verbindungen (p,p'- und o,p'-DDT [Dichlordiphenyltrichlorethan]-, p,p'- und o,p'-DDD [Dichlordiphenyldichlorethan]-, p,p'- und o,p'-DDE [Dichlordiphenyldichlorethen]-Isomeren) haben eine geringe Wasserlöslichkeit (3 µg/L) und sind stark lipophil. Der

$\log K_{ow}$  für p,p'-DDT liegt bei 6-6,2 (Rippen 1992).<sup>2</sup> DDT ist bekannt für seine Persistenz und sein hohes Anreicherungsvermögen in der Nahrungskette. In Gewässern adsorbiert es bevorzugt an Feststoffe. Schwebstoff-Wasser-Verteilungskoeffizienten sind für p,p'-DDE zu 18.000 und für p,p'-DDD zu 29.000 bestimmt worden (Wassergütestelle Elbe 1991).

DDT ist in der Umwelt schwer abbaubar. Es wird generell von einem aeroben Abbaupfad DDT → DDE und einem anaeroben Abbaupfad DDT → DDD ausgegangen. DDE kann aber auch unter anaeroben Bedingungen gebildet werden. Die Abbauprodukte DDE und DDD sind beständiger als die Ausgangssubstanz (vgl Klöpffer 1996; Heberer/Dünnbier 1999). Die DDT-Abbauprodukte haben allesamt eine hohe Cytotoxizität und zeigen endokrine Aktivität, die isomerenspezifisch sein kann (Schulze et al. 2003); p,p'-DDE wirkt antiandrogen durch Antagonismus am Androgenrezeptor (Gülden et al. 1997). Zu DDT und seinen Derivaten liegt ein BUA-Stoffbericht vor (BUA 1999), der sie als Modellsubstanzen zur Beschreibung endokriner Wirkungen behandelt. Bekannt ist auch die durch DDT ausgelöste Störung des Kalkstoffwechsels bei fischfressenden Vögeln, die zu Eibruch und Reproduktionsschädigung führt (Übersicht zur Toxikologie von DDT: Fent 1998).

DDT, DDE, DDD sind in die Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) eingestuft. DDT gehört zu den 12 Stoffen der POP-Konvention (Stockholm-Konvention 2001).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für p,p'-DDT bestehen QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL von 0,01 µg/L; für Gesamt-DDT von 0,025 µg/L (nach 76/464/EWG und UQN nach WRRL).

<b>Übersicht 6.05.3: DDX – Bewertungsgrundlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte : QZ/QN/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	p,p'-DDT	0,01 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	DDT, DDD, DDE	je 0,001 µg/L (F)	IKSR
	DDT gesamt (Summe p,p',- DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT und o,p'-DDT)	0,025 µg/L	76/464/EWG; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
Schwebstoff	DDT, DDE, DDD	je 40 µg/kg TS	ARGE Elbe
Klärschlamm	DDT	100 µg/kg TS	Schnaak 1995
	DDE	2 mg/kg TS	
	p,p'-DDE	100 µg/kg TS	LUFÄ Hameln 1997
	o,p'-DDD	150 µg/kg TS	
	p,p'-DDD	100 µg/kg TS	

(F): Schutzgut Fischerei.

<sup>2</sup> Eganhouse und Pontolillo haben die Qualität von physikochemischen Stoffdaten anhand der Angaben zur Wasserlöslichkeit und zum  $\log K_{ow}$  von DDT und DDE in einer großangelegten Studie überprüft und festgestellt, dass die von ihnen nachgewiesenen Originaldaten (62 Werte zur Wasserlöslichkeit und 100 Werte zum  $\log K_{ow}$ , davon 64 zu DDT und 36 zu DDE), die zwischen 1944 und 2001 veröffentlicht wurden, um mehr als zwei Größenordnungen streuen (Spanne beim  $\log K_{ow}$  für DDT: 4,9-6,9, für DDE: 4,3-7,0). Die Angaben sind also unsicher. (Pontolillo/Eganhouse 2001; Eganhouse/Pontolillo 2002)

Darüber hinaus gibt es eine Reihe weiterer Zielvorgaben (Flussgebietskommissionen), die sich auf die Wasserphase und Schwebstoffe beziehen (sh. Übersicht 6.05.3).

### III.3 Drine

Bei den Drinen handelt es sich um Cyclodien-Pestizide, die aus Hexachlorcyclopentadien hergestellt werden.

#### 1. Umwelteinträge und -vorkommen

Die chlorierten Cyclodiene Aldrin, Dieldrin, Endrin und Isodrin sind Insektizide in verschiedenen Einsatzbereichen. Für sie besteht seit 1988 in der BRD ein vollständiges Anwendungsverbot als Pflanzenschutzmittel. Dieldrin ist schon seit 1971 nicht mehr zugelassen, Aldrin seit 1981 nicht mehr im Handel. Die Drine spielten mengenmäßig in der Vergangenheit keine so bedeutende Rolle (wie z.B. DDT). Die Produktion in der Bundesrepublik war lt. Koch (1995) seit den 60er Jahren rückläufig und wird für 1984 auf 2.500 t (Aldrin + Dieldrin) beziffert.

Durch die Persistenz und das Akkumulationsvermögen dieser Stoffe kommt es zu Rückstandsproblemen (so konnte beispielsweise Dieldrin in der Frauenmilch nachgewiesen werden). Die 1999 und 2000 auf Schadstoffe im Fett überprüften Aale aus hessischen Gewässern zeigten für Drine jedoch fast durchgängig keine positiven Befunde. Die BG lag 1999 bei 0,04 mg/kg Fett (Isodrin: 0,01), in 2000 bei 0,01 mg/kg Fett (Isodrin 0,04). In 2000 (n=19) wurden einmal Isodrin mit 0,05 mg/kg Fett und zweimal Dieldrin gefunden (0,06 mg/kg Fett). (ESWE 2003)

#### 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Der log  $K_{ow}$  von Aldrin, Dieldrin und Endrin wird mit 5,7-6,5, 4,3-5,4 und 4,6 angegeben. Dem entsprechen hohe Biokonzentrationsfaktoren. In vitro wurde für Dieldrin, das auch biotisches Abbauprodukt von Aldrin ist und als extrem persistent gilt, östrogene Aktivität nachgewiesen. Aldrin wird als potentiell endokrin wirksam beurteilt. Aldrin und Dieldrin sind stark toxisch für Fische und Fischnährtiere. (Angaben nach Bruhn et al. 1999, Gülden et al. 1997, Koch 1995, Perkow/Ploss 1993, Rippen 1992.) Aldrin, Dieldrin und Endrin gehören der Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) an und stehen auf der Liste der 12 POPs der Stockholm-Konvention von 2001.

#### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Der Zielwert für die Summe der vier Drine beträgt 0,01 µg/L (QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL). Die IKSR-Zielvorgaben sind für alle vier Drine strenger (je 0,001 µg/l; vgl. Übers. 6.05.4).

<b>Übersicht 6.05.4: Drine – Bewertungsgrundlagen</b>			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Summe Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin	0,01 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin	je 0,001 µg/L (A, F)	IKSR

(A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (F): Schutzgut Fischerei

### **III.4 Bromocyclen**

#### *1. Umwelteinträge und -vorkommen*

Bromocyclen ist ein bis 1994 unter dem Namen „Alugan“ in der Veterinärmedizin eingesetztes Mittel zur Bekämpfung von Ektoparasiten bei Nutz- und Haustieren. Alugan kam hauptsächlich in Form von Bädern zur Anwendung, die vermutlich nach der Nutzung über die Kanalisation entsorgt wurden. Hersteller war das in Hessen ansässige Unternehmen Hoechst Roussel Vet. Alugan wurde aus Vorsorgegründen Mitte 1994 in Deutschland aus dem Handel genommen. Dass der Eintrag von Bromocyclen in die Oberflächengewässer vorzugsweise über die kommunalen Kläranlagen erfolgte, konnte durch mehrere Beobachtungen gezeigt werden (s.u.).

#### *2. Stoffeigenschaften, Toxizität*

Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ( $\log K_{ow}$ ) von Bromocyclen wird mit 4,5 bzw. 5,9 angegeben. Bromocyclen ist nur schwer wasserlöslich. (Hoechst Roussel Vet 1996; Bethan et al. 1997).

Geyer et al. (1994) geben als Biokonzentrationsfaktoren für Fische Werte von 3.100 (bezogen auf das Naßgewicht) bzw. 65.000 (bezogen auf Lipid) an. Die Substanz hat demnach ein hohes Bioakkumulationspotential. Bei der Untersuchung von Lebensmitteln in der Bundesrepublik 1995-1998 wurde Bromocyclen in weniger als 10 Prozent der Fleischproben, aber in 10-50 Prozent der Fisch-Proben nachgewiesen. Das weist auf die Bedeutung der Gewässereinträge und die Bioverfügbarkeit von Bromocyclen in Gewässern (UBA 2001). Bethan et al. (1997), die Bromocyclen im Fett von Brassen und Forellen in der Stör (Schleswig-Holstein) Mitte der 90er Jahre nachgewiesen hatten, betonen die Bedeutung des Sediment-Gehalts an Bromocyclen als wichtigen Faktor für dessen langfristige Anreicherung in Fisch. Die Konzentrationen lagen zwischen 0,01 und 0,24 mg/kg Fett.

Für 1999 und 2000 liegen Werte für Bromocyclen im Fett und Filet von Aalen aus Hessen vor. Die BG lag 1999 bei 0,04, 2000 bei 0,02 mg/kg Fett. 1999 (n=18) wurde Bromocyclen in 6 Fällen mit Konzentrationen von <BG-0,13 mg/kg Fett gefunden, 2000 bei niedrigerer BG (n=19) in 16 Fällen mit Konzentrationen von <BG-0,06 mg/kg Fett. Auf das Filet bezogen ergaben sich folgende Bromocyclen-Gehalte: 1999 ein Drittel der untersuchten Aale (6 von 18) mit positivem Befund, Gehalte von 11-32 µg/kg FS. 2000 16 von 19 untersuchten Aalen mit positivem Befund, Konzentrationen zwischen 5 und 21 µg/kg FS (ESWE 2003).

Im Test auf leichte biologische Abbaubarkeit erwies sich Bromocyclen als nicht abbaubar (Hoechst Roussel Vet 1996). Dies steht in Einklang mit der chemischen Verwandtschaft zu anderen Chlorpestiziden, beispielsweise Dieldrin.

Bromocyclen muß als sehr toxisch für Fische eingestuft werden; der  $LC_{50}$ -Wert beträgt 80 µg/L. In verschiedenen Mutagenitätstests konnte kein mutagenes Potential festgestellt werden (Hoechst Roussel Vet 1996).

#### *3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte*

Zielvorgaben liegen nicht vor.



### III.5 Endosulfan

#### 1. Umwelteinträge und -vorkommen

Endosulfan, ebenfalls ein chloriertes Cyclodien, ist ein breit wirksames Insektizid und Akarizid (früherer Hersteller: die Hoechst AG in Hessen). Es stellt ein Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Endosulfan im Verhältnis 64:36 dar. Seit 1956 als Insektizid im Obst-, Gemüse-, Hopfen-, Wein- und Ackerbau sowie im Forst eingesetzt, befindet es sich in der Bundesrepublik seit 1993 nicht mehr im Handel (Schmidt/Gutsche 2000). Koch (1989) gibt für die alte Bundesrepublik eine Jahresproduktion von 2.500 t an. Das nicht mehr zugelassene Endosulfan ist jedoch verfügbar (z.B. Internet-Handel). Auf weitere Anwendung deuten der Nachweis in Obst aus dem Alten Land (1998, 1999) ebenso wie eine weitreichende Gewässer- und Fischvergiftung mit Endosulfan in der thüringischen Ilm (1998) hin (max. Gewässerkonzentration 28  $\mu\text{g/L}$ ; Quelle: Einleitung von Restbeständen von einem Maschinenwaschplatz einer Agrargenossenschaft) (NABU 2002).

#### 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Der  $\log K_{ow}$  für Endosulfan wird mit 4,7 ( $\alpha$ -) bzw. 4,8 ( $\beta$ -Endosulfan) angegeben, was auf Bioakkumulation verweist (Nagel 1997). In Oberflächengewässern liegt Endosulfan überwiegend in der Wasserphase vor (HLfU 1997). 1999 und 2000 wurden in Hessen Aale auf Endosulfan im Fett und Filet überprüft. Bei einer BG von 0,1 mg/kg (1999) bzw. 0,04 (2000) mg/kg Fett ergaben sich keine positiven Befunde. (ESWE 2003)

Die Substanz ist mit  $LC_{50}$ -Werten von 1,2-1,5  $\mu\text{g/L}$  für verschiedene Fisch-Species und 5,8  $\mu\text{g/L}$  für Daphnien aquatisch hochtoxisch (Rippen 1992). In vitro, jedoch nicht in vivo, wurde östrogene Wirkung von Endosulfan beobachtet (Gülden et al. 1997). Pflanzliches Abbauprodukt von Endosulfan ist Endosulfansulfat.

Einstufungen: gem. GefStoffV N („umweltgefährlich“) und R50/53 („Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben“);  $\alpha$ - und  $\beta$ -Endosulfan: Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend). Endosulfan steht auf der Liste der „Prioritären Stoffe“ der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG) unter „zu prüfende prioritäre Stoffe“. Endosulfan gilt auch als prioritärer Schadstoff der OSPAR-Liste (OSPAR 2002).

#### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Die UQN nach WRRL für Endosulfan beträgt 0,005  $\mu\text{g/L}$ ; zu älteren Qualitätszielen von LAWA und IKSR für die Wasserphase vgl. Übers. 6.05.5.

<b>Übersicht 6.05.5: Endosulfan – Bewertungsgrundlagen</b>			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Endosulfan	0,005 $\mu\text{g/L}$	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		0,005 $\mu\text{g/L}$ (A)	LAWA
		0,1 $\mu\text{g/L}$ (T)	LAWA
		0,001 $\mu\text{g/L}$ (A)	IKSR

(A) Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (T) Schutzgut Trinkwasserversorgung.

### III.6 Methoxychlor/Heptachlor

#### 1. Umwelteinträge und -vorkommen

Bei *Methoxychlor* handelt es sich um einen insektiziden Wirkstoff mit breitem Wirkungsspektrum. Er besitzt eine dem DDT sehr ähnliche Struktur. Wegen seiner deutlich geringeren Persistenz fand Methoxychlor nach dem DDT-Verbot als Substitut zeitweilig verstärkte Verwendung. Zwischen 1969 und 1989 wurden mehrere insektizide Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung der Kirschfruchtfliege, von Rapsschädlingen etc. mit Methoxychlor als Wirkstoff zugelassen. Das Auslaufen der Zulassung im Pflanzenschutzbereich war nicht mit gesundheitlichen Risiken begründet; Methoxychlor ist heute noch in Schädlingsbekämpfungsmitteln im nichtagrarischen Bereich im Einsatz (BgVV 2002). Methoxychlor, das auch in Textilschutzmitteln Verwendung findet, wird in Hausstaubproben nachgewiesen (UBA 2002).

*Heptachlor* ist ein nicht systemisch wirkendes Insektizid mit Kontakt- und Fraßgiftwirkung gegen eine breite Palette von Insekten in kultivierten und nicht kultivierten Böden und im Haushalt. Heptachlor ist in Deutschland seit 1980 (nach 79/117/EWG) verboten und steht auf der Liste der 12 POPs der Stockholm-Konvention (2001).

#### 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Im aquatischen Milieu wird Methoxychlor hauptsächlich im Sediment biologisch abgebaut; in Säugetieren sowie Fischen wird es relativ schnell metabolisiert, weswegen hier im Vergleich zu DDT eine deutlich schwächere Neigung zur Akkumulation besteht (BgVV 2002). Der  $\log K_{ow}$  wird mit 4,7-5,1 angegeben (WHO/IPCS/ILO).

Die akute Fischtoxizität ist mit  $LC_{50}$ -Werten von 50-70  $\mu\text{g/L}$  hoch (Tomlin 1994). Die endokrine (östrogene) Wirkung von Methoxychlor bzw. seinen Abbauprodukten ist belegt (vgl. Gülden et al. 1997). Einstufung als sehr toxisch für aquatische Organismen (WHO/IPCS/ILO).

*Heptachlor* stellt ein starkes Fischgift dar (minimale  $LC_{50} = 7 \mu\text{g/L}$ ; Tomlin 1994). Es liegen „Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung“ vor (DFG 2002). Der  $\log K_{ow}$  wird mit 5,3-5,4 angegeben, was auf ausgeprägte Bioakkumulation hindeutet. Aufgrund seiner Persistenz und Akkumulationsfähigkeit ist Heptachlor u.a. im Fettgewebe von Säugetieren nachweisbar. Zur endokrinen Wirksamkeit von Heptachlor bzw. seinem persistenten Abbauprodukt Heptachlorepoxyd liegen keine Daten vor (Bruhn et al. 1999). Einstufung: N („umweltgefährlich“) und R50/53 („Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben“) (IPCS/BgVV).

Im Aalfett konnten beide Stoffe 1999 und 2000 nicht nachgewiesen werden (BG 1999 = 0,04, 2000 = 0,01 mg/kg Fett). (ESWE 2003)

#### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für *Heptachlor* besteht ein QZ nach 76/464/EWG bzw. eine Qualitätsnorm gem. VO-WRRRL von 0,1  $\mu\text{g/L}$  (vgl. Übers. 6.05.6).

<b>Übersicht 6.05.6: Heptachlor – Bewertungsgrundlagen</b>			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Heptachlor	0,1 $\mu\text{g/L}$	76/464/EWG; VO-WRRRL

### **III.7 Dichlorbenzonnitril**

#### *1. Umwelteinträge und -vorkommen*

2,6-Dichlorbenzonnitril (Dichlobenil) ist ein Herbizid, das selektiv im Obst- und Weinbau sowie in höheren Dosen auch als Totalherbizid z.B. im Gartenbereich eingesetzt werden kann. Das Dichlobenil-Abbauprodukt 2,6-Dichlorbenzamid (2,6-Dichloranilin) gehört zu den häufig in Grundwasser nachgewiesenen PSM-Metaboliten. Insbesondere aus Baden-Württemberg werden Überschreitungen des Trinkwassergrenzwerts von 0,1 µg/L berichtet (TZW 2000). Aus diesem Grund wurde die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit Dichlobenil als Wirkstoff im März 2001 zuerst für ein Jahr, inzwischen bis zum Auslaufen der Zulassung (Ende 2004) ausgesetzt (BBA 2002a).

Bei 3,4-Dichlorbenzonnitril handelt es sich um ein Zwischenprodukt für die Pflanzenschutzmittelindustrie (Weiterverarbeitung im Ausland). Von den Dichlorbenzonnitrilen wird in der Bundesrepublik nur 3,4-DCBN, nicht 2,6-DCBN hergestellt. Die Jahresproduktion wird mit etwa 150 t angegeben (Bayer AG 2002).

#### *2. Stoffeigenschaften, Toxizität*

2,6-DCNB (Dichlobenil) ist mit LC<sub>50</sub>-Werten von 7,8 mg/L (Daphnia) bzw. 6,4 mg/L (Regenbogenforelle) giftig für Wasserorganismen; der log K<sub>ow</sub> beträgt 2,6-2,7. Damit ist Bioakkumulation unwahrscheinlich (IPCS/BgVV 1998; Streit 1991, IVA 2000). Das Dichlobenil-Abbauprodukt 2,6-Dichlorbenzamid wird als N („umweltgefährlich“) sowie R50/53 („Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben“) eingestuft. WGK: 3 (IPCS/BgVV 1998).

3,4-DCBN wird als R52/53 („Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben“) und als N („umweltgefährlich“) eingestuft. Bei einem logK<sub>ow</sub> von 2,8 ist auch hier Bioakkumulation unwahrscheinlich. 3,4-DCNB ist nicht leicht abbaubar. Einstufung in WGK 2 (Bayer AG 2002).

#### *3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte*

Zielvorgaben liegen nicht vor.

### **IV.1 Hexachlorcyclohexan: Hessische Werte – Einzeldaten und Trends**

#### **IV.1.1 Hexachlorcyclohexan im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 2001-2003**

##### *1.1.1 Die Ergebnisse 2002/2003*

2002/2003 konnte HCH in den sechs beprobten hessischen Gewässern (Main, Fulda, Lahn, Nidda, Rodau und Schwarzbach) nicht nachgewiesen werden (<BG 0,01 µg/L) mit Ausnahme einzelner Nachweise im Schwarzbach 2003 (α-, β- und γ-HCH: 0,01, einmal 0,02 µg/L).

##### *1.1.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte*

Die Vorgabe nach 76/464/EWG und VO-WRRL von 0,05 µg/L bzw. von 0,02 µg/L (UQN nach WRRL) ist damit eingehalten. Da die BG über den strengeren Zielvorgaben von IKSE und IKSR von 0,002 bzw. 0,003 µg/L (Schutzgut Aquatische Lebens-

gemeinschaften) liegt, ist die Einhaltung dieser Grenzwerte nicht zu beurteilen. Im Schwarzbach werden sie 2003 durch  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH verletzt.

*Vergleichswerte:* 2001 lagen sämtliche Messwerte in Hessen (Gewässerüberwachung nach 76/464/EWG) unter der BG und den Zielvorgaben. 1992 hatte HCH in acht hessischen Oberflächengewässern oberhalb der BG von 0,01  $\mu\text{g/L}$  nur im Schwarzbach ( $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH, 0,01-0,04  $\mu\text{g/L}$ ), einmal im Main/Bischofsheim (0,01  $\mu\text{g/L}$ ,  $\delta$ -HCH) und einmal in der Rodau (0,02  $\mu\text{g/L}$ ,  $\gamma$ -HCH) nachgewiesen werden können.

#### **IV.1.2. Hexachlorcyclohexan im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2002**

##### *1.2.1 Die Ergebnisse 2002*

HCH wurde im Schwebstoff 1994-2002 analysiert. Die Werte lagen 2002 mit wenigen Ausnahmen unterhalb der BG (vgl. Tab. 6.05.1). Die Ausnahmen betreffen einmal generell den (abwasserreichen) Schwarzbach, der für die einzelnen Isomere HCH-Gehalte zwischen 4 und 194  $\mu\text{g/kg TS}$  aufwies, sowie  $\gamma$ -HCH, das sich in vier der sechs Gewässer oberhalb der BG mit Werten zwischen 2 und 22  $\mu\text{g/kg TS}$  nachweisen ließ, wobei auch hier das Maximum im Schwarzbach gemessen wurde.

<b>Tab. 6.05.1: Hexachlorcyclohexan im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2002 (<math>\mu\text{g/kg TS}</math>) (n=6)</b>		
<b>Parameter</b>	<b>„Normalwerte“</b>	<b>„erhöhte Werte“</b>
$\alpha$ -HCH	<BG (1-2)	Schwarzbach: 16,6; 6,6
$\beta$ -HCH	<BG (1-3)	Schwarzbach: 10,7; 28,3
$\gamma$ -HCH	<BG (1-2)	Main/Bischofsheim: 3,47 Rodau/Mündung: 3,2; 3,7 Schwarzbach: 22,2; 6,2 Nidda: 1,6
$\delta$ -HCH	<BG (1-3)	Schwarzbach: 194,3; 15,4
$\epsilon$ -HCH	<BG (1-5)	Schwarzbach: 27,2; 4,1

##### *1.2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994*

1999 und 2000 wurden in Hessen 13 bzw. 14 Flüsse, 2001 die o.a. sechs Flüsse auf HCH beprobt. Die BG lag zwischen 0,5 und 5  $\mu\text{g/kg TS}$ . HCH war nur im Schwarzbach nachweisbar (zwischen 7 und 27  $\mu\text{g/kg TS}$  für die einzelnen Isomere) sowie 1999 einmalig in der Dill (Mündung) mit Werten zwischen 16 und 115  $\mu\text{g/kg TS}$  für die einzelnen Isomere.

Seit 1994 liegt HCH generell unter der Nachweisgrenze (Ausnahmen: durchgehend der Schwarzbach sowie 1994 Rodau/Mündung). Die Sonderuntersuchung im Bereich Schwarzbach/Rodau für die Jahre 1995-2000 bestätigt das Ergebnis (generell n.n.; positive Befunde für alle Isomeren in Landgraben und Schwarzbach sowie dem Darmbach 1997/1998,  $\gamma$ -HCH auch in der Rodau, die nur 1995/1996 beprobt wurde). In den zurückliegenden Untersuchungen konnten die z.T. sehr hohen HCH-Schwebstoffwerte in Darmbach, Landgraben und Schwarzbach auf die HCH-Altlasten der Fa. I21 zurückgeführt werden (HLfU 1997 und 1999). Die IKA von I21 ist die einzige Kläranlage, in deren Abflusswasser 2003 sämtliche HCH-Isomeren gemessen werden konnten; sie wies sehr hohe HCH-Gehalte im Schwebstoff und Klär-

schlamm auf (Tab. 6.05.2 und 3). Bei der Quartalsbeprobung der Fulda (Hann. Münden) wurde HCH 1995 – 2001 nicht nachgewiesen, ebenso wenig in der Werra (Witzenhausen) 1995-1997.

### *1.2.3 Vergleichswerte und Trend*

Bei den sechs seit 1994 durchgehend beprobten Oberflächengewässern lagen die HCH-Werte bis auf den Schwarzbach (fast) immer unter der BG. 2002 wurden in Main, Rodau und Nidda leicht erhöhte Werte oberhalb der BG von 2-4 µg/kg TS gemessen. Im Schwarzbach/Mündung – einziger Messort mit durchgehend positiven Befunden, der für eine Trendbewertung herangezogen werden kann – zeichnet sich seit 1994 eine sukzessive Minderung der HCH-Belastung im Schwebstoff für alle Isomeren ab, die mit einem allmählichen Ausbluten der verursachenden Altlast erklärt werden könnte. Zumeist liegen die Werte seit 1998 unter dem langjährigen MW. Aber auch im Schwarzbach waren die Werte 2002 gegenüber den Vorjahren wieder leicht erhöht (Extremwert bei δ-HCH 2002 von 194 bzw. 15 µg/kg TS; der MW 1994-2001 für δ-HCH betrug 30 µg/kg TS).

In den vorhergehenden Berichten angeführte Vergleichswerte aus anderen Bundesländern für 1994/1995 und 1999/2000 ergaben, dass die in hessischen Oberflächengewässern gemessenen HCH-Gehalte im Schwebstoff im gleichen Bereich liegen oder eher niedriger sind (HLfU 1997; HLUG 2003a).

### *1.2.4 Zielwertüberschreitungen*

Die IKSE-Zielvorgabe von 10 µg/kg TS für HCH im Schwebstoff wurde 2002 generell eingehalten mit Ausnahme des Schwarzbachs, wo häufig Werte oberhalb der Zielvorgabe (bis zum 20-fachen) gemessen wurden. Dies galt in den zurückliegenden Jahren, soweit Messwerte vorliegen, generell für das Darmbach-Landgraben-Schwarzbach-Gewässersystem.

## ***IV.1.3. Hexachlorcyclohexan im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1996-2003***

### *1.3.1 HCH im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003*

2002 und 2003 war HCH im Abfluss von 9 KKA und 6 IKA mit zwei Ausnahmen oberhalb der BG von 0,01 µg/L nicht nachweisbar. Bei der KA Limburg wurde 2002 0,01 µg/L gemessen. Bei der IKA I21 (Altlastenstandort) traten 2003 im Abwasser sämtliche HCH-Isomeren auf: α-HCH mit 0,14, β-HCH mit 0,48, γ-HCH mit 0,19, δ-HCH mit 0,12 und ε-HCH mit 0,08 µg/L.

*Vergleichswerte:* In den Abwässern des kommunalen GW Köln-Stammheim wurde Lindan im Jahr 2002 in 2/3 der Ablauf-Proben nachgewiesen. Die BG lag bei 0,005 bzw. 0,05 µg/L. Die Maximalwerte im Ablauf betragen 0,018-0,13 µg/L, waren also höher als in den hessischen KKA und niedriger als bei der IKA I21 (MUNLV 2004).

### *1.3.2 HCH im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002*

Bei den Kläranlagen beziehen sich die Schwebstoffanalysen nur auf das Jahr 2002. Bei den *kommunalen* KA war HCH (BG je nach Isomer zwischen 2 und 14 µg/kg TS) nur einmal nachweisbar (KA Ffm-Niederrad: α-HCH 4,2 µg/kg TS). Bei den *fünf* IKA lagen die Befunde für drei Betriebe stets unter der BG (2-10 µg/kg TS), bei zwei Be-

trieben dagegen regelmäßig oberhalb (sh. Tab. 6.05.2) mit Werten pro Isomer von 37 – 380 µg/kg TS.

Parameter	IKA mit niedrigen Belastungen	IKA mit hohen Belastungen
α-HCH	<BG (2-4)	I12: 226,5
β-HCH	<BG (2-7)	I12: 43,0; I21: 380,0
γ-HCH	<BG (2-6)	I12: 37,1; I21: 104,0
δ-HCH	<BG (2-10)	I12: 71,2; I21: 246,0
ε-HCH	<BG (3-10)	I12: 128,7; I21: 85,3

### 1.3.3 HCH im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

#### Die Ergebnisse 2002

Die Klärschlammanalysen auf HCH aus dem Jahr 2002 ergaben bei den *kommunalen* KA keine positiven Befunde (BG je nach Isomer 2-11 µg/kg TS). Bei den *industriellen* Schlämmen waren auch hier drei der fünf Betriebe ohne positiven Befund, bei zweien (I21 und I12) lagen die Werte dagegen bei einigen hundert µg/kg TS, im Extrem (δ-HCH, I21) im mg/kg TS-Bereich (vgl. Tab. 6.05.3).

Parameter	IKA mit niedrigen Belastungen	IKA mit hohen Belastungen
α-HCH	<BG (2-4)	I12: 172,6; 124-257
β-HCH	<BG (2-7)	I12: 41; I21: 582; 195-433*
γ-HCH	<BG (2-6)	I12: 21; I21: 438; 112- 221*
δ-HCH	<BG (2-10)	I12: 107; I21: 3.208; 1.678-5.670*
ε-HCH	<BG (3-10)	I12: 124,8; I21: 405; 158-400*

\* Spanne der Ergebnisse einer 4-fach-Bestimmung (Quantifizierung nur unzureichend reproduzierbar)

*Vergleich mit den Befunden von 1995-2001 bei kommunalen Klärschlämmen:* In hessischen kommunalen Klärschlämmen trat HCH in den vorhergehenden Jahren fast nie auf. Die BG schwankte allerdings je nach Isomer und Jahr zwischen 1 und im Maximum 62 µg/kg TS (δ-HCH, 1998). Nur γ-HCH wurde in Schlämmen zweier KA (Ffm-Niederrad 1995, 1997; Ffm-Sindlingen 1995, 1997 und 1998) mit 16-71 µg/kg TS nachgewiesen.

### 1.3.4 Zielwertüberschreitungen

Der von Schnaak (1995) vorgeschlagene Normwert von 1.000 µg/kg TS wurde von den kommunalen Klärschlämmen ebenso eingehalten wie der niedersächsische Richtwert von 50 µg/kg TS (fünffacher Medianwert). Der letztgenannte Wert war auch Mitte der 90er Jahre nur ein einziges Mal überschritten worden (Ffm-Sindlingen, 1995).

## IV.2 DDX (DDT, DDD, DDE): Hessische Werte – Einzeldaten und Trends

### IV.2.1 DDT im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1992

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurde DDT 1992 im Oberflächenwasser gemessen. Die Konzentrationen von o,p'- und p,p'-DDT betragen an allen Probenahmestellen <BG (0,01 µg/L), lagen also unter den entsprechenden Qualitätsanforderungen (QZ nach 76/464/EWG, QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL von 0,01 µg/L für p,p'-DDT und 0,025 µg/L für DDT gesamt; vgl. Übers. 6.05.3). Ob auch die IKSR-Vorgabe von 0,001 µg/L eingehalten wurde, kann wegen der höheren BG nicht beantwortet werden.

### IV.2.2 DDX im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2002

#### 2.2.1 Die Ergebnisse 2002

p,p'-DDT, p,p'-DDE und p,p'-DDD wurden 2002 in allen sechs beprobten Gewässern nachgewiesen. Die Konzentrationen lagen i.d.R. unter 10 µg/kg TS; nur im Schwarzbach wurden fast immer erhöhte Konzentrationen um 20 µg/kg TS gemessen (vgl. Tab. 6.05.4). Werte zwischen 10 und 15 µg/kg TS traten gelegentlich in Rodau und Nidda auf. Die o,p'-DDX-Verbindungen waren oberhalb der BG mit Ausnahme von o,p'-DDD im Schwarzbach (7,5 bzw. 8,1 µg/kg TS) nicht nachweisbar. Die Dominanz der p,p'- gegenüber den o,p'-Isomeren im Schwebstoff hängt mit dem hohen Anteil der p,p'-Isomeren im technischen DDT und dem größeren Dampfdruck der o,p'-Isomeren zusammen. Bei den p,p'-Isomeren sind, gemessen an den Mittelwerten, DDE und DDD jeweils etwas stärker vertreten als DDT, was angesichts ihres geringen Ausgangsgehalts im technischen DDT darauf hinweist, dass es sich um Abbauprodukte handelt. DDT als Ausgangssubstanz bleibt aber in beachtlichem Anteil nachweisbar, wenn man die Schwebstoffproben z.B. mit Sedimentfunden vergleicht, bei denen DDE und DDD gegenüber dem meist nicht mehr nachweisbaren DDT dominieren (Schulze et al. 2003).

**Tab. 6.05.4: DDX im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2002 (µg/kg TS) (n=14)**

Parameter	BG	Werte <BG	Messwerte	Gewässer mit Messwerten >10 µg/kg TS
p,p'-DDT	1-3	2	<2-17,6; MW: 5,9	Rodau: 12,5/15,1; Schwarzbach: 17,6
o,p'-DDT	1-5	14	<BG	
p,p'-DDE	1	-	2-18,6; MW: 6,4	Nidda: 10,1; Schwarzbach: 18,6; 17,9
o,p'-DDE	1	14	<BG	
p,p'-DDD	1-2	2	<1-23; MW: 6,1	Schwarzbach: 23; 22,3
o,p'-DDD	1-2	12	<BG-8,1	

#### 2.2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994 und Trend

Die Werte für 2002 liegen in der gleichen Größenordnung wie die Befunde aus den Vorjahren seit 1994. Bei allen Parametern und Gewässern mit positiven Befunden (p,p'-DDX sowie o,p'-DDD; bei p,p'-DDE alle sechs Gewässer) lässt sich im Zeitvergleich kein Trend ablesen.

Die Sonderuntersuchung im Bereich Schwarzbach/Rodau für 1995 bis 2001 ergab für alle Verbindungen positive, deutlich höhere Befunde:

- DDT: o,p'-DDT wurde gelegentlich nachgewiesen mit Werten <BG-13 (Maximum 1999); p,p'-DDT war fast überall nachweisbar, Werte zwischen <BG und 112 (1999) µg/kg TS (Extremwert 312 µg/kg TS 1996 im Ablauf der Air Base);
- DDE: o,p'-DDE <BG-5,5 µg/kg TS (Rodau 1998); p,p'-DDE überall nachweisbar, Werte bis zu 82 µg/kg TS (Ablauf Air-Base 1996);
- DDD: beide Isomere überall nachweisbar, Werte für o,p'-DDD von <BG-85, für p,p'-DDD bis max. 213 µg/kg TS.

Sieht man von einzelnen Extremwerten im Ablauf der Air-Base 1996 ab, so ist auch im Rahmen der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchungen keine wesentliche Veränderung in den DDX-Konzentrationen im Schwebstoff festzustellen. Die höheren p,p'-DDT-Werte im Vergleich zu p,p'-DDE und p,p'-DDD im Hengstbach und bei der Air-Base verweisen auf Neueinträge von DDT (vgl. HLfU 1999), während z.B. in zwei weiteren stark DDX-belasteten Gewässern, dem Gundbach und dem Geräthsbach (Mündung), die Abbauprodukte jeweils bereits über die p,p'-DDT-Gehalte dominieren.

Bei der Quartalsbeprobung der Fulda (Hann. Münden) 1995 – 2001 wurde p,p'-DDE fast immer nachgewiesen (Konzentrationen <1,6-3,6 µg/kg TS), p,p'-DDD nur in wenigen Fällen (1,4-2,7 µg/kg TS). Die anderen DDX-Verbindungen wurden nicht gefunden.

### 2.2.3 Vergleichswerte

Schwebstoff-Vergleichswerte aus den Jahren 1998 bis 2000 (Elbe, Vereinigte Mulde, zusammengestellt in HLUG 2003a) lagen z.T. in der Größenordnung der in der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung gefundenen Werte und damit i.d.R. deutlich höher als die Befunde in den anderen hier angeführten hessischen Oberflächengewässern.

### 2.2.4 Zielwertüberschreitungen

Die Zielvorgabe von 40 µg/kg TS für DDT, DDE und DDD im Schwebstoff (ARGE Elbe) wurde 2002 in den sechs beprobten Gewässern in keinem Fall überschritten. 1999-2001 ergaben die Beprobungen im Rahmen der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung in den dortigen Gewässern z.T. Werte deutlich über der Zielvorgabe:

- im Hengstbach bei Zeppelinheim (p,p'-DDT und p,p'-DDE) um das 1,5 - 3-fache erhöht,
- im Ablauf der Air-Base (alle drei p,p'-DDX) bis zum 2-fachen und
- im Gundbach oberh. Geräthsbach (alle drei p,p'-DDX sowie o,p'-DDD) um das 1,5 - 3,5-fache.
- Im Sediment des Geräthsbachs (p,p'-DDT, p,p'-DDD) wurde die 40 µg-Zielvorgabe leicht überschritten.

Im längerfristigen Vergleich seit 1995 haben sich hier keine grundsätzlichen Veränderungen ergeben.



### IV.2.3 DDX im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1992-2002

#### 2.3.1 DDT im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002

Das Ablaufwasser von neun kommunalen und sechs industriellen Kläranlagen wurde 2002 auf p,p-DDT untersucht. Sämtliche Wasserproben waren negativ (BG: 0,01 µg/L).

*Vergleichswerte:* 1992 war p,p'-DDT im Ablauf von 12 kommunalen und sechs industriellen KA ebenfalls nicht gefunden worden (BG wie 2002 0,01 µg/L). Nur in einem Fall hatte o,p'-DDT mit 0,02 µg/L bestimmt werden können (KA Fulda-Gläserzell 1992).

#### 2.3.2 DDX im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002

Bei den neun kommunalen KA traten die DDT-Verbindungen im Schwebstoff nicht oder nur in relativ wenigen Fällen auf (vgl. Tab. 6.05.5). Wesentliche Ausnahme: p,p'-DDE als Hauptabbauprodukt von DDT war stets nachweisbar (MW: 17 µg/kg TS bei einer Spanne von 6,8-37,8 µg/kg TS). Insgesamt war ein knappes Drittel aller Proben positiv. Dies verweist darauf, dass im kommunalen Bereich nach wie vor DDT bzw. DDT-Abbauprodukte in KA und aus ihnen in Gewässer eingetragen werden. Dabei reichen Einzelwerte an die Größenordnung der 40 µg-Zielvorgabe der IKSR heran, was bei kleinen, zeitweilig in hohem Maße aus Abwässern gespeisten Gewässern nicht ohne Belang ist. (Der 40 µg/kg TS-Wert wurde in der Summe der p,p'- und o,p'-Isomeren von DDD nicht erreicht, da die in Tab. 6.05.5 angeführten Spitzenwerte in verschiedenen KKA auftraten.)

Im Schwebstoff der sechs IKA waren DDT-Verbindungen nicht nachweisbar (Ausnahme: I13 mit 7,1 µg/kg TS o,p'-DDE).

**Tab. 6.05.5: DDX im Schwebstoff kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 2002 (Abfluss; µg/kg TS)**

Parameter	Kommunale KA (n=9)			Industrielle KA (n=6)
	BG	Anzahl Werte >BG	Messwerte	
p,p'-DDT	3-12	3	6,5-9,4	<BG (3-17)
o,p'-DDT	3-7	-		<BG (1-5)
p,p'-DDE	1-3	9	9,4-37,8 (MW: 17,4)	<BG (1-3)
o,p'-DDE	1-3	-		<BG (2-5); I13: 7,1
p,p'-DDD	3-15	3	5,9-11,4	<BG (2-40)
o,p'-DDD	3-7	2	15,4-30,8	<BG (2-9)

#### 2.3.3 DDX im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

##### Die Ergebnisse 2002

Die DDT-Verbindungen traten im Klärschlamm der kommunalen KA nach gleichem Verteilungsmuster auf wie im Schwebstoff: p,p'-DDE war stets nachweisbar in Konzentrationen zwischen 6,8 und 25,4 µg/kg TS (MW: 12 µg/kg TS). Die übrigen DDT-Verbindungen konnten nur in vier Fällen (p,p'-DDT, p,p'-DDD und zweimal o,p'-DDD) mit Werten von 8-10 µg/kg TS bestimmt werden (BG zwischen 2 und 13 µg/kg TS).

Bei den industriellen Klärschlämmen (BG 1-11 µg/kg TS) wurde nur einmal p,p'-DDE (I31) gefunden.

**Tab. 6.05.6: DDX im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 2002 (µg/kg TS)**

Parameter	Kommunale KA (n=9)			Industrielle KA (n=6)
	BG	Anzahl Werte >BG	Messwerte	
p,p'-DDT	2-13	1	9,8	<BG (3-11)
o,p'-DDT	2-10	-		<BG (2-12)
p,p'-DDE	1-2	9	6,8-25,4 (MW: 12,4)	<BG (1-5); I31: 5,7
o,p'-DDE	1-2	-		<BG (2-5);
p,p'-DDD	2-8	1	9,4	<BG (3-10)
o,p'-DDD	2-6	2	7,9-10,4	<BG (3-7)

MW: Mittelwert

*Vergleich mit den Befunden von 1995-2001 bei kommunalen Klärschlämmen:*

Die Befunde entsprechen hinsichtlich Verteilungsmuster und Konzentrationen den Ergebnissen der Klärschlammbehebungen seit 1995. Die p,p'-DDE-MW bewegten sich 1995 bis 2001 zwischen 14 (1999) und 32 (1998) µg/kg TS, ohne dass ein Trend erkennbar wäre.

#### 2.3.4 Zielwertüberschreitungen, Vergleichswerte

In kommunalen Klärschlämmen aus Sachsen-Anhalt (23 Proben, ohne Angabe des Probenahmejahres) fanden sich bei einer z.T. recht hohen BG (BG 1-103 µg/kg TS) in der Hälfte der Proben DDX-Verbindungen. Daran gemessen sind die hessischen Werte nicht auffällig – ähnlich wie bei den Schwebstoffwerten aus Oberflächengewässern.

Die von Schnaak (1995) und Niedersachsen (LUFH Hameln 1997) vorgeschlagenen Normwerte bzw. Richtwerte für eine „wesentliche Überschreitung“ (zwischen 100 und 2.000 µg/kg TS für DDT, DDE und DDD, vgl. Übers. 6.05.3) wurden in keiner KA erreicht bzw. überschritten.

### IV.3 Drine: Hessische Werte – Einzeldaten und Trends

#### IV.3.1 Drine im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1992

Im Rahmen der orientierenden Messungen wurden Aldrin, Dieldrin, Endrin und Isodrin 1992 im Oberflächenwasser gemessen. Die Konzentrationen aller vier Drine waren an allen Probenahmestellen jeweils <BG (0,01 µg/L). Da die BG für die Einzelverbindungen hier gerade so groß ist wie die Qualitätsanforderung für die Summe der vier Drine, kann anhand dieser Messdaten allerdings nicht sicher gesagt werden, ob die Vorgabe von 0,01 µg/L (QZ nach 76/464/EWG, QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL) oder die strengere IKSR-Vorgabe von 0,001 µg/L eingehalten wurden. Aber: Bei der Beprobung hessischer Fließgewässer 2001 (Hess. Gewässerschutzprogramm gefährliche Stoffe) lagen die Werte für die *Einzelsubstanzen* jeweils unter der BG von 0,01 µg/L (HLUG 2001).

Zum Vergleich: Im Rhein wurde die IKSR-Zielvorgabe von 0,001 µg/L (Schutzgut Fischerei) in den Jahren 1990-2000 regelmäßig eingehalten (IKSR 2002).

### **IV.3.2 Drine im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2002**

#### *3.2.1 Die Ergebnisse 2002*

Alle vier Drine konnten 2002 im Schwebstoff der sechs beprobten Oberflächengewässer nicht nachgewiesen werden. Die BG betrug für Aldrin, Dieldrin und Isodrin 1-2 bzw. 3 µg/kg TS; für Endrin war sie mit 6-158 µg/kg TS dagegen sehr viel höher.

#### *3.2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994*

Die vier Drine konnten bei den Schwebstoffuntersuchungen 1994 bis 2001 einschl. Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau ebenfalls nicht nachgewiesen werden (mit Ausnahme eines positiven Werts für Dieldrin von 5,5 µg/kg TS 1998 im Sediment des Ablaufs der Air Base). Auch hier lag für Endrin die BG mit 10-284 µg/kg TS (Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau: bis zu 411 µg/kg TS) sehr hoch. Für die anderen Drine betrug sie in diesen Jahren 0,5-5 bzw. 6 (Aldrin, Dieldrin) und 0,6-9 (Isodrin) µg/kg TS.

#### *3.2.3 Zielwertüberschreitungen; Vergleichswerte*

Es liegt keine Zielwerte für Drine im Schwebstoff vor.

Zur Bewertung wird hilfsweise die IKSZ-Zielvorgabe von 0,001 µg/L für die Einzelverbindungen im Wasser herangezogen. Diese Zielvorgabe wird bei den in Gewässern überwiegend schwebstoffgebundenen Drinen eingehalten, wenn der Drine-Gehalt im Schwebstoff unter 40 µg/kg TS liegt (Annahme: 25 mg/L Schwebstoffgehalt; vgl. HlfU 1999). Die vier Drine konnten 2002 und in den Vorjahren wie o.a. in keinem Fall nachgewiesen werden, wobei die BG für Aldrin, Dieldrin und Isodrin bei max. 9 µg/kg TS lag, im Fall von Endrin aber bei bis zu 284 µg/kg TS (in der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau bei bis zu 411 µg/kg TS). Insofern ist eine definitive Aussage über Einhaltung der Zielvorgabe nicht möglich. Die in einigen Fällen beobachtete leichte Anreicherung von Isodrin bzw. Dieldrin in Aalfett (vgl. HLUG 2003a) verweist auf die Bioverfügbarkeit dieser Drine in einzelnen hessischen Gewässern. Der Grenzwert der RHmV für die Summe von Aldrin und Dieldrin von 0,2 mg/kg Fett wurde deutlich unterschritten.

Die in HlfU 1997 angeführten Vergleichswerte aus Donau, Rhein und Neckar für 1994 und die Weser 1995 ergaben i.d.R. Befunde unterhalb der jeweiligen BG (meist 2-5 µg/kg TS); nur in wenigen Proben war Aldrin bis zu 9 µg/kg TS nachweisbar.

### **IV.3.3 Drine im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1996-2003**

#### *3.3.1 Drine im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002 und 1992*

Alle vier Drine waren 2002 bei einer BG von 0,01 µg/L (Aldrin, Dieldrin) bzw. 0,005 µg/L (Endrin, Isodrin) im Ablaufwasser der neun kommunalen und sechs industriellen KA nicht nachweisbar. 1992 wurden die Drine im Ablauf von 12 kommunalen KA und sechs industriellen KA bei einer BG von 0,01 µg/L ebenfalls nicht gefunden, mit Ausnahme eines Betriebes (Hoechst Hauptwerk: Dieldrin 0,09, Endrin 0,2 und Isodrin 0,04 µg/L).

### 3.3.2 Drine im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002

Ebensowenig nachweisbar waren die Drine 2002 im Schwebstoff aus dem Kläranlagenablauf der kommunalen und industriellen KA. Dabei bleibt allerdings die hohe BG für Endrin zu beachten (KKA: 54-398 µg/kg TS; IKA: 66-239 µg/kg TS). Bei den anderen Drinen lag die BG zwischen 2 und 8 µg/kg TS.

### 3.3.3 Drine im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen 1995-2002

#### Die Ergebnisse 2002 und 1995-2001

Alle vier Drine waren gleichfalls 2002 und in den Vorjahren (1995-2001) in den Klärschlämmen der KKA und IKA nicht nachweisbar. Die Bestimmungsgrenzen können nachstehender Tab. 6.05.7 entnommen werden.

Parameter	Kommunale KA 2002	Industrielle KA 2002	Kommunale KA 1995-2001
Aldrin	<1-4	<1-4	<1-37
Dieldrin	<2-7	<1-10	<1-54
Endrin	<43-211	<5-181	<2-335
Isodrin	<2-8	<1-7	<1-42

## IV.4 Bromocyclen: Hessische Werte – Einzeldaten und Trends

### IV.4.1 Bromocyclen im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2002

#### 4.1.1 Die Ergebnisse 2002

Im Schwebstoff der sechs zweifach beprobten Oberflächengewässer (Main, Nidda, Rodau, Schwarzbach, Fulda und Lahn) wurde Bromocyclen bei einer BG von 1 µg/kg TS i.d.R. nicht mehr nachgewiesen, mit Ausnahme von Schwarzbach (1,2/1,2 µg/kg TS) und Rodau (-/1,1 µg/kg TS).

#### 4.1.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994 und Trend

In den Schwebstoffproben hessischer Oberflächengewässer wurde 1994-96 an fast allen der 10 bis 13 Probenahmestellen Bromocyclen nachgewiesen (unter 1 µg/kg TS lag lediglich der Schwebstoffwert von Rhein und Main/Seligenstadt). In den meisten Gewässern wurden Werte von 1-14 µg/kg TS gemessen. Konzentrationen von 20-35 µg/kg TS kamen teilweise in den Flüssen mit hohem Abwasseranteil vor (Schwarzbach, Rodau, Nidda und Lahn).

Mit Bromocyclen haben wir das Beispiel einer deutlich abklingenden Belastung. 1994-1996 lag lagen die Mediane bzw. Mittelwerte zwischen 16 und 2 µg/kg TS, seitdem unter der BG. Die Werte im am stärksten belasteten Schwarzbach verminderten sich von 35 µg/kg TS (1994) auf 1,2 µg/kg TS (2002). 1999-2001 war Bromocyclen im Schwebstoff noch gelegentlich im Bereich von <BG – 4,2 µg/kg TS aufgetreten (Funde u.a. in Main, Schwarzbach, Rodau), bei der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau bis zu 5,2 µg/kg TS.

#### 4.1.3 Vergleichswerte

Schwebstoff-Vergleichswerte liegen nicht vor. Das Fischmonitoring hatte, wie oben dargelegt, auch für 1999 und 2000 Bromocyclen im Fett und Filet von Aalen nachgewiesen (ESWE 2003). Der Bromocyclen-Grenzwerte der RHmV von 0,01 mg/kg FS wurde 1999 bei 33 Prozent, 2000 bei 19 Prozent der untersuchten Aale aus hessischen Oberflächengewässern überschritten. (Ältere Vergleichswerte: Rhein-Aale 1995, 11 Prozent mit Überschreitung des Grenzwertes; Main-Aale 1996, 63 Prozent, Aale aus der unterfränkischen Sinn 1996: 23 Prozent; Aale aus der unterfränkischen Baunach: 80 Prozent – Daten nach HLFU 1997). Bromocyclen ist insofern, trotz der abnehmenden Konzentrationen im Schwebstoff, weiter bioverfügbar. Die Schwebstoffgehalte liegen um mehrere Zehnerpotenzen unter den Fischtoxizitätswerten.

#### IV.4.2 Bromocyclen im Ablauf (Schwebstoff) und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1996-2003

##### 4.2.1 Bromocyclen im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002

In acht von neun kommunalen und zwei von fünf industriellen Kläranlagen wurde Bromocyclen im Schwebstoff (Abfluss) gefunden (BG: 1 µg/kg TS). Die Werte lagen bei den KKA zwischen <BG und 13,8 µg/kg TS, der MW betrug 7,2 µg/kg TS. Bei den industriellen KA wurden einmal 4,3 µg/kg TS (I11) und einmal 52,7 µg/kg TS (I12) gemessen. Diese Befunde zeigen, dass insbesondere kommunale sowie einzelne industrielle Kläranlagen nach wie vor Eintragsquellen von Bromocyclen in Oberflächengewässer sind.

##### 4.2.2 Bromocyclen im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

###### Die Ergebnisse 2002

Bromocyclen fand sich, wie beim Schwebstoff, auch im Klärschlamm bei acht von neun KKA und bei zwei von sechs IKA. Bei den KKA reichten die positiven Befunde von 2,2 bis 16 µg/kg TS (MW: 6,6 µg/kg TS); bei den IKA betrug sie 1,1 (I11) bzw. 61 µg/kg TS (I12). I12 ist, wie sich schon beim Schwebstoff gezeigt hatte, die größte Punktquelle für Bromocyclen.

###### Vergleich mit den Befunden von 1995-2001 bei kommunalen Klärschlämmen:

Den abklingenden Bromocyclen-Gehalt im kommunalen Klärschlamm dokumentiert anhand der Mittelwerte die Tab. 6.05.8. Seit 1999 treten nur noch geringe Konzentrationen auf. Die Tab. lässt aber auch erkennen, dass neun Jahre, nachdem Bromocyclen aus dem Handel genommen wurde, immer noch Einträge in Kläranlagen (und aus diesen in die Oberflächengewässer, wie die Schwebstoffdaten zeigten) erfolgen.

**Tab. 6.05.8 Bromocyclen im Klärschlamm hessischer kommunaler Kläranlagen 1995-2002 (Mittelwerte, µg/kg TS)**

Jahr	1995	7/1996	9-10/1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Mittelwert	168	66	113	87	61	18	17	17	7
Anzahl der Messwerte	8	8	10	9	9	9	9	9	9

#### ***IV.5 Endosulfan: Hessische Werte – Einzeldaten und Trends***

##### ***IV.5.1 Endosulfan im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1992 und 2002/2003***

Wasserproben hessischer Oberflächengewässer wurden 1992 und 2002/2003 im Rahmen der Orientierenden Messungen auf Endosulfan überprüft. Bei einer BG von 0,01 µg/L waren beide Isomere dieses Insektizids nicht nachweisbar.

Diese BG liegt oberhalb der UQN nach WRRL von 0,005 µg/L sowie der Schutzwerte für Aquatische Lebensgemeinschaften von 0,001 (IKSR) bzw. 0,005 µg/L (LAWA). Insofern bleibt offen, ob diese Zielwerte eingehalten wurden.

*Zum Vergleich:* Bei den Messstellen der LAWA wurde bundesweit im Zeitraum 1996-1998 die Zielvorgabe von 0,005 µg/L bei β-Endosulfan in 10-25 Prozent der Fälle, bei α-Endosulfan in mehr als 25 Prozent der Fälle überschritten.

##### ***IV.5.2. Endosulfan im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2001***

###### *5.2.1 Schwebstoffwerte 1994-2001*

α- und β-Endosulfan wurden im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer von 1994 bis 2001 regelmäßig überprüft, konnten aber nie oberhalb der BG nachgewiesen werden (mit Ausnahme eines Falles: Hengstbach 1999, 24 µg/kg TS). Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die BG bis 1999 Werte zwischen 1 und im Maximum 48 µg/kg TS erreichte, also hoch lag. 2000/2001 war sie etwas niedriger (max. 11 µg/kg TS).

###### *5.2.2 Vergleichswerte*

Einer Aufstellung von Vergleichswerten in HLFU 1997 zufolge wurde Endosulfan schwebstoffgebunden in Donau, Rhein, Neckar, Weser und Werra 1994/95 fast nie nachgewiesen; vereinzelt traten Gehalte bis zu 10 µg/kg TS auf.

##### ***IV.5.3 Endosulfan im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1995-2003***

###### *5.3.1 Endosulfan und Endosulfansulfat im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 1992 und 2002/2003*

Im Ablaufwasser der untersuchten neun kommunalen und sechs industriellen Kläranlagen traten beide Endosulfan-Isomere 2002/2003 nicht oberhalb der BG von 0,01 µg/L auf. Gleiches gilt für das pflanzliche Endosulfan-Abbauprodukt Endosulfansulfat (BG: 0,05 µg/L). 1992 hatte Endosulfan im Ablauf von zwölf kommunalen und sechs IKA ebenfalls nicht oberhalb der BG von 0,01 µg/L nachgewiesen werden können.

###### *5.3.2 Endosulfan im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 2002*

Bei neun *kommunalen Kläranlagen* konnte Endosulfan 2002 im Schwebstoff des KA-Ablaufs nicht nachgewiesen werden (BG: 5-15 µg/kg TS). Bei vier von fünf untersuchten *industriellen Kläranlagen* war dies ebenso (BG: 4-11 µg/kg TS), während bei einer (I12) 334,5 µg Endosulfan pro kg TS gemessen wurden.

### 5.3.3 Endosulfan im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen 1995-2002

1995-2002 wurde Endosulfan im Klärschlamm von acht bis zehn kommunalen KA nicht gefunden. Auch hier ist allerdings die teilweise sehr hohe BG (meist bis ca. 30, im Maximum bis 86 µg/kg TS) zu berücksichtigen. In zwei von sechs untersuchten Industrieschlämmen wurde Endosulfan 2002 dagegen gefunden (I12: α-Endosulfan mit 743, β-Endosulfan mit 424 µg/kg TS; I11: α-Endosulfan mit 96, β-Endosulfan mit 52 µg/kg TS).

## **IV.6 Methoxychlor/Heptachlor: Hessische Werte – Einzeldaten und Trends**

### **IV.6.1 Methoxychlor/Heptachlor im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1996-2002**

#### 6.1.1 Die Ergebnisse 2002

In den sechs jährlich zweimal beprobten Gewässern war *Methoxychlor* nicht nachweisbar, wobei allerdings eine störungsbedingt hohe BG von 2-28, in drei Fällen bis 99 µg/kg TS zu berücksichtigen ist. *Heptachlor* überschritt normalerweise die BG von 1 µg/kg TS nicht und war nur im Schwarzbach mit 1,4/1,1 µg/kg TS geringfügig nachweisbar.

#### 6.1.2 Vergleich mit den Befunden seit 1996

Beide Verbindungen traten im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer seit Beginn der Messungen 1996 faktisch nicht auf (12-13 beprobte Oberflächengewässer, vierteljährliche Proben aus Werra [1996-1997] und Fulda [1996-2001], Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau). Heptachlor wurde einmal 1998 mit 12,6 µg/kg TS im schwebstoffbürtigen Sediment des Ablaufs der Air Base und Methoxychlor einmal im Schwebstoff der Fulda gefunden (32,2 µg/kg TS, 1999). Auch hier muss einschränkend auf eine z.T. sehr hohe BG für Methoxychlor von bis zu 213 µg/kg TS hingewiesen werden, die die Aussagekraft der Messbefunde einschränkt.

#### 6.1.3 Vergleichswerte

In HLFU 1997 werden einige wenige Vergleichswerte (Schwebstoff-Gehalte) von Mitte der 90er Jahre berichtet. Maximalwerte in der Werra betragen 1995 0,2 µg/kg TS für Methoxychlor und 3,4 µg/kg TS für Heptachlor. In Baden-Württemberg wurde bei 12 Proben von 6 Probenahmeorten 1994/95 in zwei Fällen 2 bzw. 6 µg/kg TS Heptachlor nachgewiesen. Die hessischen Werte sind vergleichbar und nicht auffällig.

### **IV.6.2 Methoxychlor/Heptachlor im Ablauf (Schwebstoff) und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1996-2002**

#### 6.2.1 Methoxychlor/Heptachlor im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002

Beide Verbindungen waren im Schwebstoff von neun kommunalen (BG: Methoxychlor 2-29 µg/kg TS, Heptachlor 1-3 µg/kg TS) und vier industriellen KA (BG: Methoxychlor 4-38 µg/kg TS, Heptachlor 1-3 µg/kg TS) nicht nachweisbar (Ausnahme: Heptachlor bei Clariant, 14,3 µg/kg TS).

### 6.2.2 Methoxychlor/Heptachlor im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen 1996-2002

Ebenfalls nicht nachweisbar oberhalb der BG waren beide Verbindungen in Klärschlammproben aus dem Jahre 2002. Die BGs betragen bei den KKA 4-35, bei den IKA 3-43 µg/kg TS. 1996-2001 zeigte sich das gleiche Bild, wobei die BG z.T. noch höher waren. Bei Methoxychlor lagen sie i.d.R. zwischen 1 und 100 µg/kg TS, in einigen Fällen deutlich darüber (bis 215 µg/kg TS). Für Heptachlor galt als BG 1-9 µg/kg TS, ausnahmsweise auch bis 29 µg/kg TS.

## IV.7 Dichlorbenzonnitril: Hessische Werte – Einzeldaten und Trends

### IV.7.1 Dichlorbenzonnitril im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1997-2002

Die Quartalsbeprobung der Fulda bei Hann. Münden 1997-2002 ergab für Dichlorbenzonnitril keine positiven Befunde (BG 0,2-2, meist 1). Auch im Rahmen der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung wurde Dichlorbenzonnitril in den Jahren 1999 und 2000 oberhalb der BG von 0,5 bzw. 0,6 µg/kg TS nicht gefunden.

Vergleichsdaten aus anderen Bundesländern (HLfU 1999; HLUG 2003a): In Werra (Gerstungen) und Weser (Porta und Hemelingen) war Dichlorbenzonnitril 1998 im Schwebstoff nicht nachweisbar. Im Wasser der Nidda (Frühjahr, Spritzperiode) und des Main (ganzjährig) lagen die Konzentrationen 1997/1998 immer unter 0,03 µg/L, im Wasser des Rhein (Köln) wurde es bei einer BG von 0,05 µg/L 1999 und 2000 nicht gefunden.

## V. Bewertung

### 1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Für Hexachlorcyclohexan (Lindan), DDT/DDD/DDE, die Drine sowie Endosulfan liegen Zielwerte vor (vgl. die Übersichten 6.05.2-5). Für Bromocyclen, Methoxychlor und Dichlorbenzonnitril gibt es keine entsprechenden Vorgaben, für Heptachlor nur eine Vorgabe für die Wasserphase, in der der Stoff im Rahmen der Orientierenden Messungen jedoch nicht analysiert wurde.

*Hexachlorcyclohexan-Isomere ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH,  $\varepsilon$ -HCH; Zielwerte sh. Übers. 6.05.2):* Die Zielvorgaben (QZ nach 76/464/EWG und QN nach VO-WRRL) von 0,05 µg/L bzw. 0,02 µg/L (UQN nach WRRL) werden eingehalten. Da die BG mit 0,01 µg/L oberhalb der strengeren Zielvorgaben von IKSR und IKSE (0,003 bzw. 0,002 µg/L (Schutzziel Aquatische Lebensgemeinschaften) liegt, ist deren Einhaltung nicht zu beurteilen; beide Zielvorgaben werden 2003 im Schwarzbach durch  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH um den Faktor 10 überschritten. Im *Schwebstoff* wird 2002 die Zielvorgabe der IKSE (10 µg/kg TS) generell eingehalten, im Schwarzbach jedoch häufig und bis zum 20-fachen überschritten; dies gilt in der Vergangenheit generell für das Darmbach-Landgraben-Schwarzbach-Gewässersystem. *Kläranlagen:* Im Kläranlagenabfluss (Wasser) werden die Zielwerte von 0,05 (QZ nach 76/464/EWG, QN nach VO-WRRL) bzw. 0,02 µg/L (UQN nach WRRL) generell nicht überschritten (wobei zu beachten ist, dass sie nur für Oberflächengewässer verbindlich sind) mit Ausnahme der IKA I21, wo die Summe der HCH-Isomere 2003 1,03 µg/L und damit das 20-50-fache der Zielwerte ausmachte. Im *Schwebstoff* der KKA wird der 10 µg/kg TS-Wert (IKSE; ARGE Elbe) eingehalten, ebenso bei drei der fünf IKA. Bei zwei IKA (I12, I21) traten 2002 erhebliche Überschreitungen dieses Wertes auf (um das 3- bis 38-fache).



Die vorgeschlagenen Klärschlamm-Normen von 1.000 µg/kg TS bzw. 50 µg/kg TS werden von den KKA eingehalten. (Die gilt auch für drei der fünf IKA, für die diese Normen jedoch nicht konzipiert sind; die Schlämme der beiden IKA I12 und I21 liegen mit Werten 100 und 5.700 µg/kg TS bei einzelnen Isomeren weit über den genannten Vorgaben.)

Insgesamt betrachtet ist die Grenzwertüberschreitung offenbar ein Problem der kleineren abwasserreichen Gewässer im Einzugsbereich der Altlasten von I21, ferner der Emissionen von I12.

*DDT/DDD/DDE (Zielvorgaben sh. Übers. 6.05.3):* Der Zielwert von 0,01 µg/L für p,p'-DDT (QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL) wurde 1992 eingehalten. Ob dies auch für die anderen Zielwerte (Summenwert von 0,025 µg/L nach 76/464/EWG bzw. UQN nach WRRL; 0,001 µg/L, Schutzgut Fischerei, nach IKSR) gilt, kann wegen fehlender Daten bzw. zu hoher BG von 0,01 µg/L nicht gesagt werden. Im *Schwebstoff* lagen die Messwerte 2002 in den sechs beprobten Gewässern mit MW um 6 µg/kg TS wie in den Vorjahren seit 1994 unter der Zielvorgabe der ARGE Elbe von 40 µg/kg TS für DDT, DDE und DDT. Anders im Einzugsbereich Schwarzbach/Rodau, wo 1995-2001 zahlreiche Überschreitungen der 40 µg-Vorgabe für die p,p'-Isomeren von DDT, DDE und DDD sowie für o,p'-DDD nachgewiesen wurden.

*Kläranlagen:* p,p'-DDT lag im Ablauf (Wasser) 2002 und 1992 unter dem Zielwert von 0,01 µg/L. Die (für Oberflächenwasser gedachte) 40 µg/kg TS-Zielvorgabe der ARGE Elbe für Schwebstoff wurde 2002 von den KKA nicht überschritten, aber in mehreren Fällen bei p,p'-DDE und o,p'-DDD weitgehend ausgeschöpft. Der MW für p,p'-DDE als überall nachweisbare Verbindung lag bei 17 µg/kg TS. Im *Klärschlamm* wurden die (nicht verbindlichen) Richtvorgaben für die einzelnen DDX-Verbindungen bzw. Isomere nirgendwo überschritten; der MW für p,p'-DDE als der am stärksten auftretenden DDX-Verbindung lag mit 12,4 µg/kg TS in der Größenordnung des von LUFA Hameln (1997) angegebenen Normalwerts.

DDT im Schwebstoff ist nach wie vor in Einzelfällen ein Problem bei kleinen, abwasserreichen Gewässern. KKA sind ein Eintragspfad, während die IKA hier keine Bedeutung haben.

*Drine (Zielwerte sh. Übers. 6.05.4):* Die Zielvorgabe von 0,01 µg/L in der Wasserphase (QZ nach 76/464/EWG, QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL) gilt für die Summe der vier Drine. Da die von den Einzelverbindungen bei den Messungen 1992 (und 2001) nicht überschrittene BG bei 0,01 µg/L lag, ist eine sichere Einhaltung dieses Zielwertes nicht zu belegen. Für *Schwebstoff* liegen keine Zielwerte vor. Eine Abschätzung bei Umrechnung der Schwebstoffwerte auf Wasserkonzentrationen legt nahe, dass auch die strenge IKSR-Zielvorgabe von 0,001 µg/L (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften/Fischerei) normalerweise eingehalten wird. Da die BG für Endrin aber z.T. sehr hoch ist, ist auch hier keine definitive Aussage möglich. *Kläranlagen:* Im Ablauf der KKA und IKA lagen die Drine 2002 unter den o.a. Zielvorgaben. 1992 war bei einer industriellen Kläranlage (I11) eine deutliche Überschreitung des Summenwerts von 0,01 µg/L zu konstatieren. In Klärschlämmen waren die Drine nicht nachweisbar. Die BG lag bei den KKA mit Ausnahme von Endrin bei max. 10 µg/kg TS („Normalwert“ für CKW nach LUFA Hameln 1997)

*Endosulfan (Zielwerte sh. Übers. 6.05.5):* Bei einer BG von 0,01 µg/L ist die Einhaltung der strengeren Zielvorgaben von 0,005 µg/L (UQN nach WRRL; LAWA-Zielvorgabe) bzw. 0,001 µg/L (IKSR) in den Gewässerproben der Jahre 2002/2003 (und 1992) nicht entscheidbar. Gleiches gilt für die Kläranlagenabläufe (Wasser) 1992 und 2002/2003. Zielwerte für Schwebstoff liegen nicht vor.

## 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

*Hexachlorcyclohexan-Isomere ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH,  $\varepsilon$ -HCH):* Für die Trendbewertung wird auf die Schwebstoffwerte Bezug genommen. Wie dargelegt wurde die Nachweisgrenze in den seit 1994 beprobten Gewässern normalerweise nicht überschritten. Positive Befunde traten hauptsächlich im Bereich Darmbach-Landgraben-Schwarzbach auf (Hinweis auf die Altlast I21). An der Messstelle Schwarzbach/Mündung ist von 1994 bis 2001 eine mehr oder weniger kontinuierliche Minderung der HCH-Belastung auf etwa ein Fünftel des Ursprungswertes feststellbar. Die Minderung bei  $\varepsilon$ -HCH ist nicht so ausgeprägt. Die 2002 gemessenen Werte waren gegenüber 2001 wieder (bei  $\delta$ -HCH stark) erhöht. Insgesamt sind die hessischen Schwebstoff-Werte im Vergleich zu anderen Bundesländern nicht auffällig.

*DDT/DDD/DDE:* Bei den DDT-Verbindungen ist von 1994 bis 2002 keine Belastungsveränderung festzustellen. Dies gilt sowohl für die Gewässer mit niedrigen Belastungen im µg/kg TS-Bereich wie für die deutlich stärker belasteten kleineren Gewässer im Bereich Schwarzbach/Rodau. Im kommunalen Klärschlamm bewegen sich die pp'-DDE-MW 1995 bis 2001 im gleichen Korridor (14-32 µg/kg TS). Im Vergleich zu anderen Bundesländern sind die hessischen Schwebstoff-Werte nicht auffällig.

*Drine:* Die Drine waren im Schwebstoff 1994-2002 sowie im Klärschlamm 1995-2002 generell nicht nachweisbar. Sie traten im Ablauf der einen IKA, bei der sie 1992 gefunden worden waren, 2002 nicht mehr auf.

*Bromocyclen:* Der Bromocyclen-Gehalt im Schwebstoff ist seit 1994 deutlich zurückgegangen. Im am stärksten belasteten Gewässer (Schwarzbach) verminderte sich der Schwebstoffgehalt zwischen 1994 und 2002 von 35 auf etwas über 1 µg/kg TS. Eine ebenso ausgeprägte Minderung zeigt sich im Klärschlamm der KKA (Rückgang von 168 auf 7 µg/kg TS zwischen 1995 und 2002).

*Endosulfan:*  $\alpha$ - und  $\beta$ -Endosulfan waren weder im Wasser (1992; 2002/2003) noch im Schwebstoff (1994-2001) noch bei kommunalen Kläranlagen (1995-2002) nachweisbar. 2002 wurde Endosulfan bei zwei industriellen Kläranlagen im Schlamm und einmal im Schwebstoff nachgewiesen.

*Methoxychlor, Heptachlor:* Beide Verbindungen waren im Schwebstoff von 1996 bis 2002 fast nie nachweisbar (Einschränkung: hohe BG für Methoxychlor). Bei Kläranlagen wurden sie 1996-2002 fast nie gefunden (auch hier mit der Einschränkung einer hohen BG bei Methoxychlor sowie eines Heptachlor-Fundes).

*Dichlorbenzonnitril:* 1997-2002 in der Fulda sowie 1999/2000 bei der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung keine Nachweise im Schwebstoff.

## 3. Zusammenfassende Bewertung

Bei den Chlorpestiziden zeichnen sich unterschiedliche Trends ab.

1.) Eine Reihe von Verbindungen waren im Rahmen der Orientierenden Messungen oberhalb der allerdings in Einzelfällen (zu) hohen BG nicht oder fast nicht nachweisbar. Dies gilt für die Drine, Endosulfan, Methoxychlor, Heptachlor und Dichlorbenzotrifluorid.

2.) Ein deutlicher Belastungsrückgang ist für die HCH-Isomere incl.  $\gamma$ -HCH (Lindan) sowie für Bromocyclen zu konstatieren.

HCH ist im Schwebstoff der Gewässer normalerweise nicht nachweisbar, trat und tritt jedoch vermutlich altlastbedingt im Bereich Darmbach/Landgraben/Schwarzbach und bei I21 sowie bei I12 auf. Das QZ nach 76/464/EWG (zugleich QN nach VO-WRRL) bzw. die niedrigere UQN nach WRRL für die Wasserphase werden eingehalten. Das Schwebstoff-QZ der IKSE wird im Schwarzbach und zugehörigen Gewässersystem häufig und z.T. deutlich überschritten. Hier scheint es sich um ein regional eingegrenztes Problem (Punktquellen) zu handeln.

Beim Bromocyclen ist der Belastungsrückgang im Schwebstoff und Klärschlamm, seitdem das Präparat nicht mehr angeboten wird, deutlich. Aber: Bromocyclen wird nach wie vor über kommunale und auch industrielle KA in Oberflächengewässer eingetragen. Es ist, wie die Fischanalysen von 1999 und 2000 zeigen, in beachtlichem Maße noch bioverfügbar. Dies könnte auch über das Sediment erfolgen.

3.) Bei den DDX-Verbindungen (p,p'-Isomere von DDT, DDE und DDD sowie o,p'-DDD) ist nach wie vor eine sich nicht verändernde Grundbelastung des Schwebstoffs im  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS-Bereich in den größeren Gewässern sowie mit zahlreichen Überschreitungen der  $40 \mu\text{g}/\text{kg}$  TS-Zielvorgabe der ARGE Elbe in kleineren, abwasserreichen Gewässern zu konstatieren. Die kommunalen Kläranlagen sind ausweislich ihrer Schwebstoff- und Klärschlamm-Eintragspfade. Für die Gesamtbeurteilung der DDX-Gewässertoxizität müssten vermutlich auch die sonstigen DDT-Abbauprodukte berücksichtigt werden.

## **VI. Lit.**

ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Die Wassergüte der Elbe im Jahre 1997, Hamburg 1998

Bayer AG, Leverkusen, Bayer Basic and Fine Chemicals, pers. Mitt.; Sicherheitsdatenblatt 3,4-Dichlorbenzotrifluorid, 2002

BBA 2002a, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig, Pressemitteilung vom 16.5.2002 „Dichlobenilhaltige Pflanzenschutzmittel ruhen bis Ende 2004“

BBA 2002b, G. Joermann, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig, schriftl. Mitt. v. 23. 12. 2002

B. Bethan et al., Bromocyclen contamination of surface water, waste water and fish from northern Germany, and gas chromatographic chiral separation, in: Chemosphere 34, 1997, S. 2271-2280

BgVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin), DDT-, Lindan-, Methoxychlor- und Simazin-Rückstände in Futtermitteln. Stellungnahme des BgVV vom 06. Juni 2002

T. Bruhn et al., Einstufung von Schadstoffen als endokrin wirksame Substanzen, Umweltbundesamt, Texte 65/99, Berlin 1999

- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), DDT und Derivate: Modellstoffe zur Beschreibung endokriner Wirkungen mit Relevanz für die Reproduktion, BUA-Stoffbericht 216, Stuttgart [Hirzel] 1999
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Weinheim [Wiley-VCH] 2002
- R. P. Eganhouse/J. Pontolillo, Assessing the Reliability of Physico-Chemical Property Data ( $K_{ow}$ ,  $S_w$ ) for Hydrophobic Organic Compounds: DDT and DDE as a Case Study, in: SETAC Globe 3, July-August 2002, S. 34-35
- ESWE (ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie, Wiesbaden), Schadstoffe in Fischen hessischer Fließgewässer, unveröff. Daten des HLUg, Wiesbaden 2003
- K. Fent, Ökotoxikologie. Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie, Stuttgart/New York [Thieme] 1998
- H. J. Geyer et al., Synthetische Nitromoschus-Duftstoffe und Bromocyclen, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox 6, 1994, S. 9-17
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- Th. Heberer, U. Dünnbier, DDT metabolite bis(chlorophenyl)acetic acid: the neglected environmental contaminant, in: Environ. Sci. Technol. 33, 1999, S. 2346-2351
- E. Heinisch/R. Koch, Verteilungsmuster von HCH-Isomeren und Begleitsubstanzen in Oberflächengewässern als Hinweis auf Kontaminationsursachen, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 2, 1990, S. 3-5
- E. Heinisch et al., Auswertung der Schadstoffbelastung im hessischen Rhein und Main ermittelt durch Fischbiomonitoring, Hessische Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Kassel, Schriftenreihe Heft 7, Kassel o.J. [2000]
- E. Heinisch et al., DDT/Lindan-Masseneinsätze in der DDR – Ökochemisch-ökotoxikologische Folgen, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 5, 1993, S. 277-280
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), Jahresbericht 2001 zur Umsetzung der Richtlinie 76/464, Wiesbaden 2001
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen

- Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- Hoechst Roussel Vet, pers. Mitt. (Wiesbaden) 1996
- IKSR (Internationale Kommission für den Schutz des Rheins), Vergleich des Ist-Zustandes des Rheins 1990-2000 mit den Zielvorgaben, Bericht Nr. 123, Luxemburg, 2./3. Juli 2002
- IPCS/BgVV, ICSC (International Chemical Safety Cards); sh. <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsngrm/nrgm...>
- IVA (Industrieverband Agrar e.V.), Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische Daten, München [BLV] 2000
- W. Klöpffer, Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Grundlagen, Landsberg [Ecomed] 1996
- R. Koch unter Mitarbeit von B. O. Wagner, Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, Weinheim [VCH] 1989
- R. Koch, Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, 3. A., Weinheim [VCH] 1995
- LUFÄ Hameln (Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Hameln), Zusammenstellung von Grenzwerten nach AbfKlärV und Medianwerte 1997, Hameln 1997
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- NABU (Naturschutzbund Deutschland e.V.), Giftspritze außer Kontrolle. Fehlentwicklungen und Verflechtungen im Pflanzenschutz, Bonn 2002
- R. Nagel, Bioakkumulation und Verteilung von Umweltchemikalien in aquatischen Laborsystemen zur realitätsnahen Prognose der Umweltgefährlichkeit, UBA FE-Vorhaben 10603106/01, Berlin 1997
- OSPAR-List of Chemicals for Priority Action, 2002
- W. Perkow/H. Ploss, Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. A., Berlin/Hamburg [Paul Parey] 1993
- J. Pontolillo/R. P. Eganhouse, The search for reliable aqueous solubility ( $S_w$ ) and octanol-water-partition coefficient ( $K_{ow}$ ) data for hydrophobic organic compounds: DDT and DDE as a case study. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 01-4201, Reston, VA/USA
- Rippen, Handbuch Umweltchemikalien. Stoffdaten – Prüfverfahren – Vorschriften, Landsberg [Ecomed], 14. Erg. Liefer. 3/1992
- H.-H. Schmidt/E. Alisch, Ergebnisse der Wirkstoffmeldungen für Pflanzenschutzmittel nach § 19 des Pflanzenschutzgesetzes für die Jahre 1997 bis 1999 im Vergleich zu den Vorjahren, in: Nachrichtenblatt für den deutschen Pflanzenschutzdienst, 53, 2001, S. 81-90
- H.-H. Schmidt/V. Gutsche, Analyse der Entwicklung des Pflanzenschutzmittel-Absatzes in der Bundesrepublik Deutschland im Zeitraum 1980 bis 1998, in: Gesunde Pflanzen, 52, 2000, S. 172-182
- W. Schnaak, Organische Problemstoffe im Klärschlamm und deren ökotoxikologische Bewertung bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, in: Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie: Leistungen und Ergebnisse – Jahresbericht 1995, S. 27-31

- Th. Schulze et al., DDT und Metaboliten in Sedimenten Berliner Gewässer. Vorkommen, Analytik und Schädigungspotenzial, in: UWSF – Z Umweltchem. Ökotox. 15, 2003, S. 71-77
- B. Streit, Lexikon Ökotoxikologie, Weinheim [VCH] 1991
- C. Tomlin (Ed.), The Pesticide Manual Incorporating The Agrochemicals Handbook (10<sup>th</sup> ed.), 1994
- TZW (Technologiezentrum Wasser), Karlsruhe, TZW aktuell, Ausgabe 2, April 2000  
Karlsruhe 2000
- UBA (Umweltbundesamt), Daten zur Umwelt. Der Zustand der Umwelt in Deutschland 2000, Berlin [Erich Schmidt Verlag] 2001
- UBA (Umweltbundesamt), Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft für den Zeitraum 1996-1998, Berlin o.J. (2001)
- UBA (Umweltbundesamt), Umwelt-Survey 1998, Stand: 27.8.2002, Biozide und andere Schadstoffe im Hausstaub;  
<http://www.umweltbundesamt.de/survey/us/98/biozide.htm>
- Umwelt (Hrg. BMU), Schwermetall- und Lindaneinträge in die deutschen Oberflächengewässer [Vorbericht zu: IfS (Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe), Quantifizierung der Schwermetalleinträge aus Deutschland zur Umsetzung der Internationalen Nordseeschutzkonferenz (INK), Karlsruhe 2002], H. 11/2002, S. 734-737
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6\_TC2-COD(2006)0129)
- VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]  
[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)
- Wassergütestelle Elbe, Biologisches Effektmonitoring mit der Dreikantmuschel Dreissena polymorpha in der Messstation Schnackenburg, Hamburg 1991
- WHO/IPCS/ILO, International Chemical Safety Cards (<http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng1306.html>)

## 6.06 Polychlorierte Dibenzodioxine/-furane

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 69-83; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 35-37; HLUG 2003a (für 1999-2001), S. 59-62  
Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 35a und b, 36, 37, 38a und b, 39, 40a und b sowie 41 [PBDD/PBDF]

### **I. Allgemeine Angaben**

Als „Dioxine“ wird üblicherweise die Gruppe der polychlorierten Dibenzo(1,4)dioxine (PCDD) unter Einschluss der polychlorierten Dibenzofurane (ohne Dioxin-Ring; PCDF) sowie der polybromierten Dibenzodioxine und -furane (PBDD und PBDF) verstanden.

Bei den Dioxinen handelt es sich um z.T. hochtoxische organische Halogen-Verbindungen (Chlor- und Brom-Verbindungen) ohne praktische Anwendung, die als Nebenprodukte und Verunreinigungen bei chlorchemischen Synthesen und aus Anwendung von bromierten Flammenschutzmitteln sowie bei thermischen Prozessen einschl. Verbrennungsprozessen auftreten. Sie sind ubiquitär verbreitet. Durch das Seveso-Unglück 1976, Arbeitsunfälle (u.a. BASF 1953 und Boehringer-Ingelheim 1954/56) sowie ihre Anwendung als Entlaubungsmittel im Vietnam-Krieg („Agent Orange“: Dioxin-kontaminierte Chlorphenoxyessigsäuren) wurden sie in der Öffentlichkeit weit bekannt und gewannen Symbolcharakter als chlorchemische Gifte. Aufgrund ihrer Eigenschaften (persistent, akkumulierend, ökotoxisch und humantoxisch) stellen sie bis heute ein wichtiges Umweltproblem dar. (Vgl. als Übersicht Ballschmiter/Bacher 1996)

*2,3,7,8-substituierte PCDD/PCDF:* Die unterschiedliche Halogensubstitution führt bei den insgesamt 210 chlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen zu variierenden Molekülstrukturen und Stoffeigenschaften. Am giftigsten sind das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD) sowie weitere 16 ebenfalls lateral in 2,3,7,8-Position substituierte PCDD/PCDF, die auf Grund ihrer Struktur eine hohe Bindungsaffinität zum sog. „Ah-Rezeptor“ im Zellinneren besitzen und darüber vermittelt die Gen-Expression der DNS beeinflussen. Die Umweltgehalte der 17 Verbindungen dieser „2,3,7,8-Klasse“ werden auch zu einem gewichteten Wert als sog. toxische Äquivalente (TEQ) zusammengefasst.

In den Orientierenden Messungen der Jahre 1992-2003 wurden die Konzentrationen der 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF-Kongenere (17 Verbindungen) sowie die Homologengruppen (Summenwerte pro Chlorierungsstufe) gemessen, ferner 1994 auch 2,3,7,8-substituierte polybromierte Dibenzodioxine und -furane (15 Verbindungen) und die entsprechenden Homologengruppen.

*PCDD/PCDF-Gehalt und Toxizitätsäquivalente:* Bei den Konzentrationsangaben ist prinzipiell zu unterscheiden zwischen dem *PCDD/PCDF-Gehalt*, der als Summe aller gemessenen Kongenere erhalten wird, und den *Toxizitätsäquivalenten (TEQ)*, die ein Maß für die toxische Potenz des Kongenerengemischs darstellen. Da nicht alle 17 PCDD/PCDF-Kongenere gleich toxisch sind, wird mithilfe von Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) die Toxizität der einzelnen Kongenere in Relation zu 2,3,7,8-TCDD gesetzt (vgl. Ballschmiter/Bacher 1996). Aufgrund verschiedener Berechnungsmodelle gelangt man für die TEF zu unterschiedlichen Zahlenwerten: Auf Basis der TEF

von BGA/UBA (1984) resultieren die sog. *TE-Werte*, auf Basis des NATO-CCMS-Modells (1988) die *I-TEQ-Werte* (Internationale Toxizitätsäquivalente).

Im vorliegenden Bericht werden die I-TEQ-Werte für den Langfristvergleich herangezogen (so auch die Bund-Länder-AG Dioxine; vgl. UBA 2002).

1997 wurde von der WHO und IPCS eine revidierte und erweiterte Liste mit teilweise veränderten TEFs für Dioxine und Furane und neuen TEFs für dioxinähnliche Substanzen unter Einschluß von 12 polychlorierten Biphenylen festgelegt (WHO-TEFs bzw. WHO-TEQ). Bei den Dioxinen wurde das 1,2,3,7,8-PeCDD mit einem TEF von 1 – bei NATO-CCMS: 0,5 – neu bewertet; die TEFs von OCDD und OCDF wurden um den Faktor 10 auf 0,0001 abgesenkt. 1998 wurde außerdem ein neuer TDI-Wert von 1-4 pg TEQ/kg Körpergewicht und Tag für PCDD/PCDF *und* dioxinähnliche PCBs festgelegt. Es ist also zu berücksichtigen, dass damit die Dioxine/Furane nur noch einen Teil der zu begrenzenden TEQ-Gesamtbelastung ausmachen. (Vgl. Johnke et al. 2001)

## II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.06.1: PCDD/PCDF und PBDD/PBDF – Messdaten 1992-2003</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen-Gewässer:</b>			
Schwebstoff	PCDD/PCDF (17 Kongenere; Summenwerte)	1992-1998	Zwischen sieben und 23 Oberflächen-Gewässer; davon drei einschl. Main/Bischofsheim durchgehend beprobt.
		1999-2003	Main/Bischofsheim
		1995-1998	Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
Schwebstoff	PBDD/PBDF (15 Kongenere; Summenwerte)	1994	Main/Bischofsheim
Sediment	PCDD/PCDF (17 Kongenere; Summenwerte)	1992, 1994, 1997, 1998	Rhein und Fulda (1992), Main
		1996, 1997	Einzelmessungen Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
<b>2. Kommunale Kläranlagen:</b> Klärschlamm	PCDD/PCDF (17 Kongenere; Summenwerte)	1992, 1994	3 KA, davon eine nur 1994
<b>3. Industrielle Kläranlagen:</b> Klärschlamm	PCDD/PCDF (17 Kongenere; Summenwerte)	1992, 1994-1998	8 IKA, davon eine durchgehend beprobt.

In den Orientierenden Messungen wurden für PCDD/PCDF hauptsächlich *Schwebstoffwerte* bestimmt (vgl. Übers. 6.06.1). Die meisten Werte liegen aus den Jahren 1992 bis 1998 vor (zwischen sieben und 24 Messwerte/Jahr). 1999-2003 wurde - im Rahmen des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein - nur noch der Main bei Bischofsheim beprobt. Insgesamt waren 23 Fließgewässer (ohne Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau 1995-1998) in das Messprogramm einbezogen. *Sedimentdaten* kommen aus Rhein und Fulda (1992) und aus dem Main (1992; 1994,



1997, 1998), jeweils von mehreren Messstellen. Daneben wurden kommunale (1992/1994) und industrielle (1992; 1994-1998) *Klärschlämme* untersucht. Eine industrielle Kläranlage wurde im genannten Zeitraum durchgehend beprobt.

Ferner wurden 1994 Schwebstoff-Proben aus dem Main/Bischofsheim auf polybromierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PBDD/PBDF) untersucht.

### **III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

#### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Die Stoffklasse der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane besteht aus 75 PCDD-Kongeneren und 135 PCDF-Kongeneren. Theoretisch ist eine gleich große Zahl von PBDD/PBDF möglich. PCDD/PCDF werden bei Verbrennungsprozessen in Gegenwart von chlorierten Verbindungen und bei der Herstellung und Verarbeitung sowie Anwendung bestimmter chlorierter organischer Verbindungen als unbeabsichtigte Nebenprodukte gebildet. Als Emissionsquellen wurden in der Vergangenheit neben Verunreinigungen aus chlorchemischen Produkten wie PCP und PCB u.a. Anlagen zur Kabelverschmelzung, Sinteranlagen, NE-Metall-Recyclinganlagen, MVAs, Hausbrandfeuerung, Krematorien, die Verwendung von Scavengern in bleihaltigem Benzin sowie die Verwendung zahlreicher chlorhaltiger Verbindungen nachgewiesen (BMU 1996). Dioxine entstehen auch beim Bleichen von Zellstoff-Rohstoffen mit Chlor, weswegen die Zellstoff- und Papierindustrie in der Vergangenheit eine gewässerrelevante PCDD/PCDF-Quelle war. Auf Grund der seit Ende der achtziger Jahre verfügbaren Regulierungsmaßnahmen (s.u.) haben eine Reihe dieser Eintragsquellen, u.a. MVAs, an Bedeutung verloren. In der Bundesrepublik stellen thermische Prozesse bei der Metallerzeugung und -verarbeitung, insbesondere Sinteranlagen, nach wie vor die Hauptemissionsquellen dar (vgl. UNEP Chemicals 1999).

PBDD/PBDF entstehen bei Verbrennungsprozessen ebenfalls als unerwünschte Nebenprodukte im Spurenbereich und werden in einigen organischen Chemikalien (z.B. Tribromphenol) und bromierten Flammenschutzmitteln, besonders polybromierten Diphenylethern, als Verunreinigungen gefunden (BAuA 1998).

Die Dioxine sind ubiquitär verbreitet. Sie liegen stets als Gemische verschiedener Dioxine vor, die in der Umwelt als Begleitverbindungen bzw. Verunreinigungen anderer Stoffe auftreten. Für den Eintrag in die Oberflächengewässer spielen die trockene und nasse Deposition aus der Luft eine wichtige Rolle, aber daneben auch Abwässer und der Abfluss von befestigten Oberflächen. Einzeluntersuchungen zeigen, dass die Hauptdioxinquelle für die Kontamination von Klärschlamm- und Oberflächenwasserproben Verbrennungsprozesse und damit der Luftpfad sind (Gühr et al. 1991; Horstmann et al., 1993; Götz et al. 1996). Koch (2003) kommt bei der Quellenuntersuchung von Dioxinen und Furanen in Sielhäuten anhand ihrer Homologen- und Isomerenzusammensetzung zu dem Ergebnis, dass die Hauptquelle für die Summe von PCDD/PCDF der Eintrag von Pentachlorphenol ist, dass die Mehrzahl der PCDD/PCDF-Homologen, insbesondere der niederchlorierten, aber aus Verbrennungsquellen stammt. Insofern ist gerade für die toxischen Kongenere (TCDD/TCDF) ein größerer Einfluß der Verbrennungsquellen anzunehmen. PBDD/PBDF treten ebenfalls bei thermischen Prozessen auf (Verbrennung von mit bestimmten bromierten Flammenschutzmitteln ausgerüsteten Materialien wie Kunststoffen und Elektronikschrott; vgl. Übersicht bei Leisewitz/Schwarz 2001).

## 2. Regulierung und Eintragsminderung

Eine Reihe von gesetzlichen Maßnahmen vom Ende der achtziger, Anfang der neunziger Jahre (u.a. Gefahrstoffverordnung von 1986 mit Grenzwerten für PCDD/PCDF in Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen; die PCP- und die PCB-Verbotsverordnungen von 1989; die 17. BImSchV von 1990 mit Emissionsgrenzwerten für Dioxine bei MVA und das Verbot von Scavengern in Kfz-Kraftstoffen 1991 sowie die Änderung der Chemikalien-Verbotsverordnung von 1994 Grenzwertverschärfung und Ausweitung auf 17 PCDD/PCDF) führten zu einer Minderung der Dioxineinträge in die Umwelt. Seit Ende der achtziger Jahre ist ein Rückgang der Dioxinbelastung (Indikator: Dioxingehalte in der Frauenmilch) zu beobachten (BMU 1996).

Eine vorläufige Bilanzierung für die Jahre 1994-2001 ergibt eine weitere Reduktion der PCDD/PCDF-Emissionen (Richter/Johnke 2002). Die hessischen Immissionsmessungen zu Dioxinen und PCB zeigen für den Zeitraum 1990-2000 einen deutlichen Rückgang der Dioxinbelastung und einen weniger ausgeprägten, offenbar erst 1994 einsetzenden Rückgang der PCB-Belastung (Büchen et al. 2002).

Die genannte Tendenz geht ebenfalls aus dem 3. und 4. Bericht der von der 34. Umweltministerkonferenz 1990 eingerichteten Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE hervor (Basler 2002; UBA 2002). Danach haben sich in der Bundesrepublik in den neunziger Jahren die winterlichen Spitzenbelastungen sowie die Dioxinaufnahme über die Nahrung etwa halbiert. Letztere lag 1996/98 beim Erwachsenen im Durchschnitt bei 0,7 pg WHO-TEQ pro kg Körpergewicht und Tag. Jedoch ist teilweise eine Stagnation oder leichter Anstieg der Dioxinbelastung festzustellen. Der Dioxingehalt in der Frauenmilch ist seit Anfang der 90er Jahre um rd. 60 Prozent zurückgegangen. Die tägliche Dioxin-Aufnahme eines Säuglings beim Stillen ist mit 57 pg WHO-TEQ pro kg Körpergewicht jedoch nach wie vor sehr hoch (UBA 2002).

In dem bis 1998 reichenden Datenbestand der Arbeitsgruppe DIOXINE für PCDD/PCDF in Schwebstoffen (Rhein bei Kleve/Bimmen und Bad Honnef) zeigt sich im Gegensatz zum Luftbereich, zum Klärschlamm und zur Humanbelastung noch kein eindeutiger Rückgang der Dioxinbelastung. Resuspension aus dem Sediment wird hier als Ursache der anhaltenden Kontamination angenommen. Für Klärschlamm wird eine kontinuierliche Abnahme von etwa 42 ng I-TEQ/Kg TS (1990, Median) auf etwa 17 ng I-TEQ/kg TS (1997) genannt. (UBA 2002).

Verschiedene Autoren interpretieren die Ergebnisse von Sedimentkernuntersuchungen dahingehend, dass die seit Beginn der Industrialisierung stark angestiegenen PCDD/PCDF-Einträge in den letzten Jahren und Jahrzehnten leicht abgenommen hat (Übersicht: Koch 2003).

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften geht in ihrer 2001 verabschiedeten „Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle“ ebenfalls davon aus, dass die Maßnahmen zur Begrenzung der Dioxinfreisetzen zu einer beträchtlichen Verringerung der Aufnahme von PCDD/PCDF durch Menschen seit Mitte der achtziger Jahre geführt haben. Diese Tendenz lässt seit 1995 allerdings nach, und es wurden z.T. sogar wieder ansteigende Werte beobachtet. Die EU hält weitere Maßnahmen zur Reduktion der Dioxin-Belastung für dringend erforderlich (EU-Kommission 2001).

Die PCDD/PCDF gehören zu den 12 Stoffen der 2004 in Kraft getretenen POP-Konvention (Stockholm-Konvention 2001).

### 3. Stoffeigenschaften, Toxizität

Verteilungsverhalten: PCDD/PCDF sind schwerflüchtig. Mit steigender Anzahl von Cl-Atomen im Molekül nehmen ihr Dampfdruck und ihre Wasserlöslichkeit ab. Zugleich steigt ihre Lipophilie. Die Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten der PCDD/F liegen bei  $\log K_{ow} \approx 5-9$ , die Wasserlöslichkeit liegt im Mikrogramm- bzw. Nanogramm-Bereich pro L (Übersicht: Ballschmiter/Bacher 1996).

Die geringe Wasserlöslichkeit und die hohen Sorptionskoeffizienten ( $\log K_{oc} = 6,4 - 8,4$ ; Götz et al. 1994) führen dazu, dass die PCDD/F in Oberflächengewässern überwiegend an Partikel gebunden vorliegen. Der schwebstoffgebundene PCDD/F-Anteil in zwei Elbe-Proben wurde zu 99,8 Prozent bestimmt (Götz et al. 1994).

Bei Betrachtung von Homologenprofilen ist zu beachten, dass sich Wasserlöslichkeit und  $\log K_{ow}$  von nieder- und höherchlorierten PCDD/PCDF deutlich unterscheiden und deshalb z.B. eine Anreicherung höherchlorierter Homologen im Sediment erfolgen kann (vgl. Koch 2003).

*Abbaubarkeit:* Die PCDD/PCDF sind in der Umwelt *schwer abbaubar* (Übersicht: Ballschmiter/Bacher 1996; Wittich 1998). Zwar wird ein (abiotischer) photolytischer Abbau und ein Abbau durch Photooxidantien grundsätzlich nachgewiesen. Da die Dioxine in der Umwelt jedoch hochgradig adsorbiert vorliegen, verläuft der photolytische Abbau nur sehr langsam. Der Abbau durch Photooxidantien ist für partikelgebundene Dioxine gegenüber den Austragsmechanismen aus der Atmosphäre (nasse und trockene Deposition) zu vernachlässigen. Gleiches gilt für den hydrolytischen Abbau (chemisch stabil gegen hydrolytische Zersetzung und extrem geringe Wasserlöslichkeit).

Die (berechnete) Halbwertszeit von 2,3,7,8-TCDD im Oberflächenwasser liegt bei 600 Tagen (Büchen et al. 1991).

Schließlich gehören die Dioxine zu den biotisch schwer abbaubaren Stoffen, ähnlich den PCB. Bakterieller aerober Abbau konnte im Laborexperiment mit adaptierten Kulturen nachgewiesen werden. Die Abbaugeschwindigkeit nimmt mit wachsendem Chlorierungsgrad ab. Sie ist für vergleichbar substituierte PCDD geringer als für entsprechende PCDF. Generell werden PCDD und PCDF mit mehr als vier Chlorsubstituenten nur sehr langsam oder gar nicht abgebaut.

*Anreicherung:* Lipophilie und Stabilität der PCDD/PCDF führen zu Anreicherungen in der Nahrungskette. Für 2,3,7,8-TCDD werden für Tiere in aquatischen Medien (Daphnien, Fische, Schlangen) Bioakkumulationsfaktoren von 2 bis  $6 \times 10^3$  angegeben (Geyer et al. 1987). In höheren Organismen reichern sich die in 2,3,7,8-Stellung substituierten Kongeneren gegenüber den anderen PCDD/PCDF bevorzugt an. Dies wird mit dem erschwerten biotischen (oxidativen) Abbau dieser Kongeneren erklärt, was strukturell darauf zurückzuführen ist, dass keine nichtsubstituierten benachbarten Kohlenstoffatome als Angriffspunkte für den Abbau vorhanden sind. (Übersicht: Ballschmiter/Bacher 1996)

*Toxizität:* Die toxischen Wirkungen der PCDD/PCDF sind vielfach, wobei hinsichtlich

der Effektkonzentrationen große Unterschiede zwischen den verschiedenen Kongeneren bestehen. Die 2,3,7,8-substituierten Kongenere besitzen schon bei äußerst geringen Konzentrationen ein sehr hohes Potential für akute Intoxikation. Schon seit längerem ist bekannt, dass bei Fischen verschiedene Schäden bereits ab 0,1 ng/L 2,3,7,8-TCDD ausgelöst werden können (Götz/Schumacher 1988). Typisch für PCDD/PCDF-Vergiftungen im Tierexperiment sind Hautreizungen („Chlorakne“), ausgeprägter Gewichtsverlust, allgemeine Leberschädigung, neurologische und psychische Störungen sowie immunotoxische Wirkungen (Übersicht: Ballschmiter/Bacher 1996; UNEP Chemicals 1999). Die Symptome bei Tieren und Menschen sind den genannten Übersichten zufolge grundsätzlich ähnlich. Es wird angenommen (Göttlicher et al. 1999; BAuA 1992), dass die die meisten, wenn nicht alle toxischen Schädwirkungen von PCDD und PCDF über den Ah-Rezeptor vermittelt sind.

Es wird, trotz z.T. widersprüchlicher Ergebnisse, allgemein davon ausgegangen, dass 2,3,7,8-TCDD nicht genotoxisch ist (keine Einstufung als mutagen). Dagegen hat es sich, wie auch andere PCDD/PCDF, im Tierversuch als kanzerogen und tumorpromovierend erwiesen. Es wird für den Menschen entsprechend Gefahrstoffverordnung als krebserzeugend Kat.1 eingestuft (BAuA 2002). PCDD/PCDF beeinflussen bei Tieren und Menschen die Fortpflanzungsfähigkeit (Fruchtbarkeit, Geschlechterverhältnis; Beraterkreis Toxikologie 2002). Für verschiedene PCDD und PCDF ist endokrine (antiöstrogene) Wirkung nachgewiesen; am besten untersucht ist auch hier 2,3,7,8-TCDD (vgl. Gülden u.a. 1997).

*Polybromierte Dioxine und Furane:* Analog zu den PCDD/PCDF besitzen die 2,3,7,8-substituierten PBDD/PBDF die höchste Toxizität. Es wird angenommen, dass die polybromierten Verbindungen um den Faktor 5 - 10 schwächer toxisch wirken als die vergleichbaren chlorierten Kongenere. Toxizitätsäquivalente wie für die chlorierten Dioxine und Furane wurden für die bromierten Dioxine zwar bisher nicht veröffentlicht. Jedoch werden auf die bromierten und gemischthalogenierten Dioxine und Furane dieselben TEQ-Faktoren angewandt wie für die chlorierten Kongenere. Insgesamt muss davon ausgegangen werden, dass die PBDD/PBDF nicht oder nur sehr schwach genotoxisch, jedoch krebserzeugend im Tierversuch sind. (BAuA 1998)

#### 4. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Verbindliche Zielwerte für Dioxine gibt es mit Ausnahme der Vorgabe der Klärschlamm-Verordnung von 1992 (Grenzwert von 100 ng TCDD-TEQ je kg Trockengewicht, I-TEQ), nicht. Dem Grenzwert der AbfKlärV entspricht auch der Begrenzungsvorschlag für Dioxine im Entwurf für die Novellierung der europäischen Klärschlammrichtlinie (EU 2000).

#### Übersicht 6.06.2: PCDD/PCDF – Bewertungsgrundlagen

Matrix	Parameter	Zielwert:	Quelle
Klärschlamm	PCDD/PCDF	100 ng (I-TEQ)/kg TS	AbfKlärV 1992; EU 2000*

\* 3. Entwurf zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie (EU 2000, Annex IV)

Für die Bewertung der Dioxin-Gehalte im Schwebstoff wurde von der HLFU 1987 ein Zielwert von 0,01 pg/L 2,3,7,8-TCDD vorgeschlagen (Menzel/Quecke 1987), der auch hier hilfsweise herangezogen wird.

Ferner ist anzumerken, dass die EG-VO 466/2001 (Kontaminanten-VO) einen Höchstgehalt in Lebensmitteln für das Muskelfleisch von Fisch und Fischereierzeug-

nisse incl. deren Verarbeitungserzeugnisse von 4 ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht fest (WHO-TEF von 1997: EG 2001) festlegt.

#### IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

##### 1. PCDD/PCDF im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern

###### 1.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002 und 2003 wurden Dioxine im Schwebstoff nur im Main bei Bischofsheim bestimmt (zweimal pro Jahr). Die Werte lagen 2002 bei 6,76 und 16,0 ng I-TEQ/kg TS, 2003 bei 5,91 und 15,7 ng I-TEQ/kg TS. Dies entspricht der Größenordnung der Vorjahre (vgl. Tab. 6.06.2). Der zweite, jeweils höhere Wert wurde im September/Oktober bei Niedrigwasser gemessen.

###### 1.2 Vergleich mit den Befunden seit 1992 (ausgewählte Messstellen)

1992 bis 1998 wurden drei Oberflächengewässer kontinuierlich beprobt (vgl. Tab. 6.06.1). Die Werte schwanken jeweils um den MW/Messstelle. Ein Trend ist in dieser Zeitreihe nicht erkennbar. Der Schwarzbach ist im Vergleich zu Main und Lahn stärker Dioxin-belastet.

**Tab. 6.06.1: PCDD/PCDF-Toxizitätsäquivalente im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1992-1998 (ng I-TEQ/kg TS)**

Fließgewässer/Ort	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	MW/Ort
Schwarzbach/Mündung	46,9	16,3	32,7	25,8	38,6	36,4	26,6	32
Main/Bischofsheim <sup>1</sup>	19,4	27,0	20,2	14,7	18,0	14,0	13,4	16
Lahn/Limburg-Staffel	19,3	17,8	16,9	12,3	24,8	17,7	19,7	18

<sup>1</sup> 1992 und 1993: MW aus zwei Werten (rechts/links); 1994: ein Wert (links), 1996 ein Wert (rechts); 1995, 1997 und 1998: MW aus zwei Werten (rechts, Winter/Sommer).

Im Main bei Bischofsheim, der von 1992 bis 2003 durchgehend beprobt wurde, zeigt sich dagegen eine Minderung der Dioxin-Konzentrationen im Schwebstoff. Seit 1997 liegt der jährliche Messwert unter dem MW für die Gesamtperiode (Tab. 6.06.2). Die Abnahme zeigt sich auch, wenn man für jeweils vier Jahre Mittelwerte bildet: sie betragen für 1992-1995 20,3, für 1996-1999 13,9 und für 2000-2003 12,0 ng/kg I-TEQ.

**Tab. 6.06.2: PCDD/PCDF-Toxizitätsäquivalente im Schwebstoff des Main bei Bischofsheim 1992-2003 (ng I-TEQ/kg TS)<sup>1</sup>**

1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	MW
19,4	27,0	20,2	14,7	18,0	14,0	13,4	10,1	12,7	13,1	11,4 <sup>1</sup>	10,8 <sup>1</sup>	15,4

<sup>1</sup> Werte 1992-1998 sh. Anm. zu Tab. 6.06.1; 1999-2003: MW aus zwei Werten (rechts, Winter/Sommer)

Der Anteil der Furane an der gesamten PCDD/PCDF-Belastung im Main bei Bischofsheim 1992-2003 liegt zwischen 18 und 40 Prozent (MW: 30 Prozent). Dies entspricht der Relation, die bereits früher anhand aller Messwerte der Jahre 1992-1996 für die in dieser Zeit beprobten Gewässer gefunden worden war (HLfU 1997). Für den Schwarzbach (1992-1998) ergibt sich ein ähnlich großer Furananteil (zwischen 17 und 33 Prozent; MW: 29 Prozent). Die unterschiedliche Gesamtbelastung der beiden Gewässer hängt also nicht mit unterschiedlichen Furan- bzw. Dioxin-Anteilen zusammen. Stark erhöhte Furananteile in den Schwebstoffproben aus der Diemel 1993-1998 (Diemel/Mündung: zwischen 51 und 62 Prozent; Diemel/Warburg:

80-82 Prozent 1996-1998) stehen mit Einträgen aus dioxinhaltiger Kupferschlacke der im Diemeltal gelegenen Marsberger Kupferhütte (sog. „Marsberger Kieselrot“) in Verbindung, wie ein Vergleich der Homologenprofile zeigt (HLfU 1997).

Der MW/Ort der Dioxin-Konzentration im Schwebstoff der sieben Fließgewässer, die 1992-1996 kontinuierlich beprobt wurden, schwankt zwischen 8 (Werra/Witzenhausen) und 32 (Schwarzbach/Mündung) ng I-TEQ/kg TS. Die höchsten Konzentrationen wurden in den abwasserreichen Gewässern Schwarzbach und Rodau mit Werten über 25 ng/kgTS gemessen (Tab. 6.06.3). Die PCDD/PCDF Schwebstoff-Konzentrationen der anderen Fließgewässer mit Werten bis max. 20 ng/kg TS können als Bereich interpretiert werden, der für die ubiquitäre Verbreitung der Dioxine kennzeichnend ist. Quartalsbeprobungen von Fulda und Werra 1995 hatten ähnliche Werte ergeben (Fulda: 9-16 ng I-TEQ/kg TS; Werra: 3-11 ng I-TEQ/kg TS). Die Werte variierten innerhalb eines Jahres um den Faktor 2 bzw. 4. Die Langfristdaten aus dem Main/Bischofsheim (Tab. 6.06.2) verweisen mithin auf eine allmähliche Angleichung an diese allgemeine Grundbelastung.

**Tab. 6.06.3: PCDD/PCDF-Belastung im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1992-1996 (MW/Ort; Toxizitätsäquivalente)**

Fließgewässer	PCDD/PCDF (ng I-TEQ/kg TS)
Schwarzbach/Mündung	32,1
Rodau/Mündung	29,0
Main/Seligenstadt	13,4
Main/Bischofsheim	19,9
Nidda/Mündung	20,3
Lahn/Limburg-Staffel	18,2
Fulda/Hann. Münden	15,0
Werra/Witzenhausen	8,3

Dass abwasserreiche Kleingewässer stärker belastet sind, unterstreichen die Daten aus dem Sondermessprogramm Rodau/Schwarzbach-Einzugsgebiet für 1995-1998. Hier lagen die Konzentrationen in allen Schwebstoff-Proben z.T. deutlich über 25 ng I-TEQ/kg TS (Tab. 6.06.4).

**Tab. 6.06.4: PCDD/PCDF-Belastung im Schwebstoff stark abwasserbelasteter Kleingewässer in Hessen (Schwarzbach/Rodau-Einzugsbiet) 1995-1998 (Toxizitätsäquivalente, ng I-TEQ/kg TS)**

	1995	1996	1997	1998
Gundbach		29,3		
Geräthsbach/Mündung		87,4	31,4	
Schwarzbach oh. Landgraben	26,3	38,8	21,5	40,2
Landgraben/Mündung	25,9	32,5		
Schwarzbach/Mündung	29,7	38,6	36,4	26,6
Rodau/Mündung	27,0	30,4		

## **2. PCDD/PCDF im Sediment hessischer Oberflächengewässer 1992-1998**

Sedimentproben aus Rhein und Fulda wurden 1992, aus dem Main 1992, 1994, 1997/1998 auf PCDD/PCDF analysiert.

Die Werte im Rheinsediment (1992) lagen bei 18 und 46 ng I-TEQ/kg TS. Von sieben Sedimentwerten aus der Fulda innerhalb der Stadt Fulda (1992) lagen sechs zwischen 4 und 16 ng I-TEQ/kg TS. Ein sehr hoher Wert (127 ng I-TEQ/kg TS) wurde in einer Folgemessung (7 ng/kg TS) nicht wieder erhalten. Als Ursache wurden Einträge eines Textilbetriebes vermutet, der PCP-haltige Imprägniermittel eingesetzt hatte. (HLfU 1997)

Im Main wurden bei Eddersheim (rechtsseitig) 1992 bis 1998 zwischen 415 und 227 ng I-TEQ/kg TS gemessen, also Werte, die etwa das Zehnfache der normalen Schwebstoffbelastung ausmachen. Die im genannten Zeitraum zu registrierende Abnahme der I-TEQ-Werte ist mit einem abnehmenden Furananteil verbunden: 1992 lag der Furananteil mit 77 Prozent extrem hoch, 1994/1997 um 50 Prozent, 1998 bei 20 Prozent, also im „Normalbereich“ der Schwebstoffwerte. Ein erhöhter Furananteil gilt als Hinweis auf Einflüsse von Verbrennungsprozessen oder PCB (Koch 2003). In der Flussmitte des Main bei Eddersheim waren die I-TEQ-Werte 1992 und 1994 mit 50 und 13 ng/kg TS geringer; die Furananteile lagen hier mit 23 bzw. 46 Prozent im Normalverhältnis. Die übrigen acht Werte aus dem Mainsediment (1992/1994) bewegten sich zwischen 5 und 89 ng I-TEQ/kg TS 1992, 1994).

Sediment-Werte aus kleineren, abwasserbelasteten Flüssen lagen bei 22 (Rodau , 1996) bzw. 38 ng I-TEQ/kg TS (Geräthsbach, 1997).

### **3. PCDD/PCDF im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1992-1998**

Die verfügbaren Klärschlammdata sind in Tab. 6.06.5 zusammengefasst.

Aus den Jahren 1992 und 1994 liegen auf PCDD/PCDF untersuchte Klärschlammproben aus *drei kommunalen Kläranlagen* vor (Bad Hersfeld und Fulda Gläserzell 1992 und 1994, Frankfurt/M.-Sindlingen 1994). Die insgesamt fünf verfügbaren I-TEQ-Werte bewegten sich zwischen 9,1 und 27,3 ng/kg TS, lagen mithin unter dem Grenzwert der AbfKlärV von 100 ng I-TEQ/kg TS.

**Tab. 6.06.5: PCDD/PCDF im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen aus Hessen 1992-1998 (Toxizitätsäquivalente)**

3 kommunale KA 1992/1994, zus. 5 Werte	9,1-27,3 ng I-TEQ/kg TS
4-7 industrielle KA 1992, 1994, 1995/1996, zus. 20 Werte	2-245 ng I-TEQ/kg TS
1 industrielle KA 1992,1994-1998	2-2.540 ng I-TEQ/kg TS

Zwischen 1992 und 1998 wurden von *acht industriellen Kläranlagen* eine durchgehend, die restlichen zeitweilig auf PCDD/PCDF im Klärschlamm beprobt. Die Werte lagen mit einigen Ausnahmen unter 100 ng I-TEQ/kg TS, wobei sie mit einer Spanne von 3-91 ng I-TEQ/kg TS stark streuten. Höhere Werte fanden sich bei I12 (1992: 245 I-TEQ) und I31 (155 I-TEQ, 1994) sowie noch deutlich höhere Werte zeitweilig bei I13 (1994-1996).

Bei I13 wurden 1992 47, 1997 und 1998 2 bzw. 5 ng I-TEQ/kg TS gemessen, d.h. durchschnittliche bzw. niedrige Werte. In den Jahren 1994, 1995 und 1996 lagen die I-TEQ-Werte dagegen bei 2.540, 708 und 400 ng/kg TS. Die hohen Belastungen dieser Jahre gingen insbesondere auf hohe Anteile von 2,3,7,8-TCDF und 2,3,4,7,8-PentaCDF zurück; der Furananteil, der 1992 bei 56, 1998 bei 47 Prozent lag, war 1994

bis 1996 mit 91-99 Prozent extrem hoch. Insgesamt streuten die Furananteile bei den industriellen Klärschlämmen zwischen 2 und 99 Prozent.

#### **4. PBDD/PBDF im Schwebstoff vom Main/Bischofsheim 1994**

Einmalig wurden 1994 polybromierte Dibenzodioxine und -furane (15 Kongenere) im Schwebstoff vom Main bei Bischofsheim bestimmt. Der Wert lag bei 229 ng/kg TS, wobei keine PBDD nachweisbar waren.

#### **V. Vergleichswerte**

Zum Vergleich können Befunde zu *PCDD/PCDF in Schwebstoff* von Rhein, Ruhr und Lippe aus den letzten Jahren herangezogen werden. Im Rhein (Messstationen Bad-Honnet und Kleve-Bimmen) wurden 1999-2001 I-TEQ-Werte zwischen 10 und 45 ng/kg TS gemessen. In der Ruhr (Messstation Duisburg) wurden in den Jahren 2000 und 2001 23 bzw. 30 ng/kg TS, in der Lippe bei Wesel 23 bzw. 26 ng/kg TS gefunden (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 2002). Die hessischen Werte liegen etwas niedriger als diese Vergleichswerte. Die aus der ersten Hälfte der 90er Jahre verfügbaren Vergleichswerte lagen teils gleich, teils höher als die seinerzeitigen hessischen Werte (vgl. Bericht 1, HLFU 1997).

Aus NRW werden für zwei kommunale Kläranlagen Dioxinbelastungen im *Klärschlamm* (nach Faulung) von ca. 25 bzw. 89 ng I-TEQ/kg TS berichtet (MUNLV 2004), die in der Größenordnung der hessischen Werte bzw. darüber liegen.

#### **VI. Bewertung**

##### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Wie o.a. (vgl. Übers. 6.06.2) gibt es in Deutschland keine offiziellen PCDD/PCDF-Richtwerte für die Beurteilung von Gewässern, weder für Wasser noch für Schwebstoff. Deshalb orientiert sich die Bewertung der Dioxin-Schwebstoff-Daten wie in den Vorjahren hilfsweise an dem in der „Bewertungshilfe für Dioxine“ (Menzel/Quecke 1987) von der HLFU vorgeschlagenen Grenzwert von 0,01 pg/L 2,3,7,8-TCDD. Für die Klärschlammbewertung wird der Grenzwert von 100 ng TCDD-TEQ/kg TS der AbfklärV von 1992 zu Grunde gelegt.

Der Main bei Bischofsheim gehörte in der Vergangenheit zu jenen Oberflächengewässern, die stärker mit 2,3,7,8-TCDD belastet waren und eine Konzentration oberhalb oder in der Größenordnung des hilfsweise vorgeschlagenen Grenzwertes aufwiesen. Der 2,3,7,8-TCDD-Gehalt in der *Wasserphase* kann unter Annahme einer vollständigen Schwebstoffbindung aus den Schwebstoffwerten für die Station Bischofsheim errechnet werden (vgl. Tab. 6.06.6).

Der Rechenwert beträgt für die Jahre 1992-1996 zwischen 0,014 und 0,048 pg/L 2,3,7,8-TCDD, für die Jahre 1997-2001 zwischen 0,007 und 0,073 pg/L. Für 2002/2003 errechnen sich Werte zwischen 0,005 und 0,031 pg/L. Mit Ausnahme von vier Werten aus den Jahren 1997, 1998, 1999 und 2003 wurde der provisorische Grenzwert in allen auswertbaren Proben überschritten (vgl. Tab. 6.06.6).

Die Werte für Klärschlämme aus kommunalen Kläranlagen von 1992 und 1994 lagen unter dem Grenzwert der AbfklärV von 100 ng I-TEQ/kg TS.



**Tab. 6.06.6: 2,3,7,8-TCDD-Konzentration in der Gesamtwasserprobe vom Main/Bischofsheim 1992-2003**

Messtermin	Konzentration 2,3,7,8-TCDD (pg/L)		
	>0,01 pg/L	<0,01 pg/L	sonstige
1992 (rechts)	0,014		
1992 (links)	0,044		
1993 (rechts)	0,040		
1993 (links)	0,048		
1994 (rechts)			<BG
1994 (links)	0,041		
1995 (rechts)			<BG
1995 (links)			-
1996 (rechts)	0,018		
1997 (Januar)			<0,014
1997 (September)		<0,008	
1998 (Januar)			<0,012
1998 (August)		<0,007	
1999 (Januar)	0,040		
1999 (August)		0,009	
2000 (Januar)	0,073		
2000 (Oktober) <sup>1</sup>	0,029		
2001 (Januar)	0,028		
2001 (Oktober)	0,014		
2002 (Februar)	0,031		
2002 (September)	0,012		
2003 (Februar)	0,011		
2003 (September)		0,005	

<sup>1</sup> Für Okt. 2000 liegen keine Schwebstoffwerte vor, daher wurde hier der Mittelwert der Schwebstoffgehalte vom 4.9. 2000 und 30.11. 2000 genommen.

## 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

*Schwebstoff in Oberflächengewässern:* Aus den Orientierenden Messungen liegen Messreihen vor, die für eine größere Zahl von Oberflächengewässern von 1992 bis 1998 und nur für den Messort Main/Bischofsheim von 1992 bis 2003 reichen. In den bis 1998 reichenden Messreihen ist kein Trend ablesbar. Die weiterreichende Messreihe für Bischofsheim lässt eine Abnahme der PCDD/PCDF-Gehalte im Schwebstoff seit der 2. Hälfte der 90er Jahre erkennen. Gegenüber den Vergleichs-Befunden aus NRW (Rhein, Ruhr und Lippe) sind die hessischen Schwebstoff-Werte nicht auffällig, sondern liegen eher etwas niedriger.

*Klärschlämme und Sediment:* Für Klärschlämme und Sediment können keine Trendaussagen getroffen werden, da keine langfristigen Reihen vorliegen.

## 3. Zusammenfassende Bewertung

Die hessischen PCDD/PCDF-Befunde im Schwebstoff sind insgesamt nicht auffällig. Der *provisorische Grenzwert* von 0,01 pg/L 2,3,7,8-TCDD für die Gesamtwasserphase wird jedoch regelmäßig überschritten. Die bis in die Gegenwart reichende Messreihe Main/Bischofsheim verweist auf eine Abnahme der PCDD/PCDF-Schwebstoffbelastung seit Mitte der 90er Jahre. Eine Gesamtaussage lässt sich aber anhand dieser einen Langfrist-Messreihe nicht treffen. Die älteren Klärschlammwerte für kommunale Kläranlagen lagen deutlich unterhalb des 100 ng I-TEQ/kg TS-Grenzwertes der Klärschlammverordnung. Demgegenüber wiesen einige industrielle Kläranlagen in der 2. Hälfte der 90er Jahre sehr hohe PCDD/PCDF-Belastung auf.

**VII. Lit.**

- AbfKlärV: Klärschlammverordnung vom 15. April 1992,  
[http://www.umweltministerium.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/abfklaerv\\_aenderung.pdf](http://www.umweltministerium.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/abfklaerv_aenderung.pdf)
- K. Ballschmiter/R. Bacher, Dioxine. Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenz-p-dioxine und Dibenzofurane, Weinheim [VCH] 1996
- A. Basler, Dioxine – Daten aus Deutschland, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 14, 2002, S. 118
- BAuA (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin), Erläuterung zu Polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen, Ausgabe: Mai 1998, in: Bundesarbeitsblatt H. 5/1998, S. 64-66
- BAuA (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin), Begründungen zur Bewertung von Stoffen als krebserzeugend, erbgutverändernd und fortpflanzungsgefährdend: 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (CAS Nr.: 1746-01-6), Ausgabe: Oktober 2002
- Beraterkreis Toxikologie des AGS (Ausschuß für Gefahrstoffe), Stellungnahme zu 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (CAS-Nr.: 1746-01-6), Reproduktionstoxische Eigenschaften, Stand: 09/2002
- BMU (Bundesumweltministerium), Dioxine in der Umwelt, in: Umwelt, H. 12/1996, S. 440-442
- M. Büchen et al., Dioxine und Furane in der hessischen Umwelt – Meßergebnisse aus Hessen. Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt; Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 126, Wiesbaden 1991
- M. Büchen et al., Immissionsbelastung durch Dioxine und PCB-Vergleich der Immissionsentwicklung, in: HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), Jahresbericht 2001, Wiesbaden 2002, S. 51-58
- EG 2001: Verordnung (EG) Nr. 2375/2001 vom 29. November 2001 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr.466/2001, ABI. L 321 vom 6.12.2001, S. 1-5
- EU 2000: Working document on sludge, 3rd draft, Brüssel, 27.4.2000 (ENV.E.3/LM)
- EU-Kommission (Kommission der Europäischen Gemeinschaften), Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle vom 24.10.2001 (Komm[2001]593endgültig)
- H. Geyer et al., Bioakkumulation von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) und anderer polychlorierter Dibenz-p-dioxine (PCDDs) in aquatischen und terrestrischen Organismen sowie im Menschen, in: VDI (Hrg.), Dioxin – Eine technische, analytische, ökologische und toxikologische Herausforderung, Düsseldorf [VDI-Verlag] 1987 (VDI Ber. 634), S. 317-347
- R. Gühr et al., Die Herkunft von polychlorierten Dibenz-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) bei der Grundbelastung von kommunalen Klärschlämmen, in: Korrespondenz Abwasser 38, 1991, S. 802-805
- M. Göttlicher et al., Cell Cycle Regulation by the Ah Receptor, in: Organohalogen Compounds 42, 1999, S. 267-271
- R. Götz et al., Sampling analysis of water and suspended particulate matter of the river Elbe for polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs), in: Chemosphere 28, 1994, S. 63-74
- R. Götz et al., Dioxin (PCDD/F) in the River Elbe – investigations of their origin by multivariate statistical methods, in: Organohalogen Compounds 27, 1996, S. 440-444

- R. Götz, E. Schumacher, Bericht über die Belastung von Gewässern in Hamburg mit chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW), T.2, Hamburger Umweltberichte 25/88 (Hrg. Hamburger Umweltbehörde), Hamburg 1988
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooken, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1999: C. Fooken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. (1999)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- M. Horstmann et al., Investigations of the origin of PCDD/F in municipal sewage sludge, in: *Chemosphere* 27, 1993, S. 113-120
- B. Johnke et al., Neue Bewertung bei den Toxizitätsäquivalenten für Dioxine/Furane und für PCB durch die WHO, in: *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* 13, 2001, S. 175-180
- M. Koch, Quellenermittlung von Schadstoffen in kommunalen Abwässern und Sedimenten, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 246, Düsseldorf 2003
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, Messdaten, schriftl. Mitt. an das HLUG, 2002
- A. Leisewitz/W. Schwarz, Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Bd. II: Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte – anwendungsbezogene Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen, Umweltbundesamt, Texte 26/01, Berlin 2001
- H. M. Menzel, C. Quecke, Bewertungshilfe für Dioxine. Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt: Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 53, Wiesbaden 1987
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- St. Richter/B. Johnke, Status of PCDD/F-Emission Control in Germany on the basis of the current legislation and strategies for further action, in: *Chemosphere* 2002, i.E.
- UBA (Umweltbundesamt), Dioxine – Daten aus Deutschland. Daten zur Dioxinbelastung der Umwelt. 3. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE; Dioxin-

Referenzmessprogramm. 4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE, Berlin 2002

UNEP Chemicals (Ed.), Dioxin and Furan Inventories. National and Regional Emissions of PCDD/PCDF, Geneva 1999

R.-M. Wittich (Ed.), Biodegradation of Dioxins and Furans, Austin/Tx [Landes Bioscience] 1998

## 6.07 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 84-88; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 38/39; HLUG 2003a (für 1999-2001), S. 63-69  
Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 42-47

### **I. Allgemeine Angaben**

In den orientierenden Messungen der Jahren 1991-2003 wurden bei den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK oder PAH) folgende Stoffe gemessen:

- die sechs PAK der Trinkwasserverordnung von 1990 (TVO-PAK)

Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren;

- die zehn weiteren PAK, die zusammen mit den TVO-PAK auf der sog. EPA-Liste (EPA-PAK) stehen

Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benz(a)anthracen, Naphthalin, Acenaphthylen, Dibenz(a,h)anthracen, Acenaphthen, Fluoren.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind reine Kohlenwasserstoffverbindungen, die aus zwei oder mehr kondensierten Benzolringen bestehen. Die Gruppe umfasst mehrere hundert Einzelverbindungen (allgemeine Übersicht zu Chemie und Nomenklatur: Harvey 1997). PAK treten i.d.R. als Gemisch mehrerer Einzelkomponenten auf. Besonders die höhermolekularen PAK mit vier und mehr Benzol-Ringen sind in Wasser praktisch unlöslich. PAK haben hohe Feststoffaffinität und sind z.T. hochtoxisch (karzinogen, mutagen).

Die Trinkwasserverordnung von 1990 legte einen Grenzwert für die o.a. sechs PAK (sog. TVO-PAK) fest; die EPA-Liste für Priority Pollutants führt 16 PAK (s.o.) auf. Bewertungen beziehen sich daher i.d.R. auf die sechs TVO-PAK bzw. die EPA-PAK. Die Gruppe der TVO-PAK besteht aus Vier- (Fluoranthen), Fünf- (Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren) und Sechsring-Verbindungen (Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren). Zu den 16 EPA-PAK gehören auch niedrigmolekulare Zwei- und Dreiring-Verbindungen mit etwas höherer Wasserlöslichkeit (zusammen sechs) sowie drei weitere Vierring- und eine weitere Fünfring-Verbindung.

Benzo(a)pyren und Fluoranthen werden üblicherweise als Leitparameter herangezogen.

Acht PAK (die sechs TVO-PAK sowie Naphthalin und Anthracen) stehen auf der Liste der prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL).

**II. Verfügbare Messdaten**

<b>Übersicht 6.07.1: PAK – Messdaten 1991-2003</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- Gewässer:</b> Wasser	6 TVO PAK, Naphthalin, Anthracen	2002	11 Gewässer, 13 Messstellen mit 2-4 Messwerten/Einzelstoff
		2003	6 Gewässer, 6 Messstellen mit 2-3 Messwerten/Einzelstoff
Schwebstoff	6 TVO PAK; Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benz(a)anthracen	1991-2001	11-21 Gewässer (1999 nur Main/Bischofsheim) mit 13-28 Messwerten
		1995-2001	Main/Bischofsheim, Monatswerte
		1995, 2001	Quartalswerte Fulda/Hann.Mün. sowie Werra, Witzenhausen (nur 1995)
		1995-1998, 2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau, 6-13 Messwerte incl. Sediment-Werte
	Dibenz(a,h)anthracen, Acenaphthylen	1995-2001	11-17 Gewässer (1999 nur Main/Bischofsheim) mit 13-19 Messwerten
		1995-2001	Main/Bischofsheim, Monatswerte
		1995, 2001	Quartalswerte Fulda/Hann.Mün. sowie Werra, Witzenhausen (nur 1995)
		1995-1998, 2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau, 6-13 Messwerte incl. Sediment-Werte
	Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren; 16 EPA-PAK	1996-2001	11-17 Gewässer (1999 nur Main/Bischofsheim) mit 13-19 Messwerten
		1996-2001	Main/Bischofsheim, Monatswerte
		2001	Quartalswerte Fulda/Hann.Mün.
		1996-1998, 2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau, 6-13 Messwerte incl. Sediment-Werte
	16 EPA-PAK	2002	11 Gewässer, 13 Messstellen mit 2-12 Messwerten
		2003	6 Gewässer, 6 Messstellen
Sediment	6 TVO PAK Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benz(a)anthracen	1991, 1992, 1994, 1997, 1998, 2001	Main/Eddersheim (rechts)
		1991, 1992, 1994	Main/Eddersheim (Mitte); Main/Bischofsheim
		1991	Rodau/Mündung; Lahn/Wetzlar-Altenberg (rechts/Mitte/links), Dill/Mündung
	Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Dibenz(a,h)anthracen, Acenaphthylen	1997, 1998, 2001	Main/Eddersheim (rechts)
<b>2. Kommunale Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	6 TVO PAK, Naphthalin, Anthracen	2002; 2003	9 KKA
Ablauf (Schwebstoff)	16 EPA-PAK	2002; 2003	9 bzw. 8 KKA

Klärschlamm	6 TVO PAK ; Anthracen, Phe- nanthren, Pyren, Chrysen, Benz(a)anthracen	1994- 1997/1998, 2001	6-9 KKA (1997/98 nur KA Limburg)
	Dibenz(a,h)anthracen, Acenaphthylen	1995- 1997/1998, 2001	8-9 KKA (1997/98 nur KA Limburg)
	Naphthalin, Ace- naphthen, Fluoren; 16 EPA-PAK	1996- 1997/1998, 2001	9 KKA (1997/98 nur KA Limburg)
	16 EPA-PAK	2002; 2003	8 KKA (10 Werte); 9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen:</b>			
Ablauf (Wasser)	6 TVO PAK, Naphtha- lin, Anthracen	2002; 2003	6 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	16 EPA-PAK	2002; 2003	6 IKA
Klärschlamm	16 EPA-PAK	2002; 2003	6 IKA

### III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

#### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Die PAK haben natürliche (Pflanzen, Bakterien; Vorkommen in fossilen Brennstoffen; Waldbrände, Vulkanismus u.ä.), in der Hauptsache aber anthropogene Quellen. Soweit sie umweltrelevant sind, stammen sie vorwiegend als unerwünschte Nebenprodukte aus Verbrennungsvorgängen, so in der Hüttenindustrie, bei Müllverbrennung, Hausbrand, der unvollständigen Verbrennung organischer Stoffgemische sowie fossiler Brennstoffe in Heizungen, Kraftwerken, Kraftfahrzeug- und anderen Verbrennungsmotoren. Sie werden dabei in die Atmosphäre freigesetzt. Teer- und Teeröl-Anwendungen und –Altlasten (z.B. Gaswerksgelände) sind ebenfalls umweltrelevante PAK-Quellen. In die Gewässer gelangen sie insbesondere durch die trockene und nasse Deposition aus der Luft, aber auch über das Abwasser bzw. Regenab-schwemmungen (z.B. Straßenabfluss). Die PAK sind ubiquitär in Wasser, Boden und Luft verteilt.

*Herstellung/Anwendung:* Eine Reihe von PAK werden (mit abnehmender Tendenz) gezielt als Zwischenprodukte für die Erzeugung von Farbstoffen, Gerbstoffen, Insektiziden, Pharmaka oder Kunststoffen hergestellt. Anthracen, Fluoranthen, Perylen und Naphthalin sind Zwischenprodukte für die Farbstoffherstellung; Pyren dient als Zwischenprodukt bei der Kunstharzherstellung, Fluoranthen bei der Herstellung von Pharmazeutika. Von industrieller Bedeutung sind allerdings nur Naphthalin und Anthracen (Kollotzek et al. 1998; Rütgers Chemicals 2004). Naphthalin wird seit den achtziger Jahren in einer Größenordnung von 70-80.000 t/a gewonnen (Anteil im Teerdestillat bis zu 10 Prozent); es findet Verwendung als Zwischenprodukt für Farbstoffchemie, Erzeugung von Phthalsäureanhydrid, Betonverflüssigern, Diisopropyl-naphthalin (DIPN) u.a.. DIPN, das in WGK 1 (schwach wassergefährdend) eingeordnet ist, findet breite Anwendung als PCB-Ersatzstoff, so als Lösungsmittel für Farbstoffe bei Spezialpapieren (kohlefreie Durchschreibpapiere), als Wärmeträgeröl u.ä.. Es tritt in Altpapier auf und wird in Oberflächengewässern, Sedimenten, Fisch sowie Lebensmitteln nachgewiesen. Die Anthracen-Gewinnung für die Farbstoffherstellung ist rückläufig (1989: 7.500 t/a, 2003 ca. 2-3.000 t).

*Emissionen:* Abschätzungen der PAK-Emissionen für die Bundesrepublik sind insbesondere auf Basis der Leitkomponente Benzo(a)pyren vorgenommen worden. Beim Benzo(a)pyren sind mit zusammen über 95 Prozent wesentliche Emissionsquellen Kleinf Feuerungsanlagen (68 Prozent) und die Metallherzeugung (Stahl-, Aluminiumverhüttung u.a., 29 Prozent). 1994 sollen in der Bundesrepublik etwa 13,8 t Benzo(a)pyren bei thermischen Prozessen freigesetzt worden sein (Richter et al. 2001). Die Luftbelastung durch PAK hat in der Bundesrepublik nach einer neueren Untersuchung an allen Messstationen von 1996 bis 2001 stark abgenommen (Ihle/Fritsche 2003). Die Jahresmittelwerte für Benzo(a)pyren verminderten sich in hoch- wie niedrigbelasteten Regionen um bis zu 70 Prozent (sowohl bei städtischen wie bei ländlichen Messstationen). Ein entsprechender abnehmender Trend kann für alle zehn untersuchten PAK konstatiert werden, wobei der Luft-Zielwert von  $1 \text{ ng/m}^3$  für Benz(a)pyren nach wie vor insbesondere an städtischen, verkehrsbeeinflussten Messstationen überschritten wird. Als Ursachen für den Rückgang der Immissionen werden u.a. die Umsetzung der Wärmeschutzverordnung, strengere EU-Abgasnormen und Änderungen der Brennstoffstruktur angenommen.

Bei den Eintragsquellen in die Umwelt – via trockene bzw. feuchte Deposition, Abwasser- und diffuse Einträge – sind auch industrielle Altlasten in Rechnung zu stellen sowie die Verwendung von Kohleteerprodukten für Rußherstellung, Straßenbau, zur Imprägnierung von Holz u.ä. Von Bedeutung ist schließlich Reifenabrieb. Die bei konventionellen Reifen für Kfz als Weichmacher verwendeten hocharomatischen Extender-Öle enthalten hohe PAK-Konzentrationen, darunter Benzo(a)pyren. Neuere Untersuchungen zufolge sind ca. 3-5 Prozent der PAK-Belastungen in Städten auf Reifenabrieb zurückzuführen. Für 2003 wird die PAK-Freisetzung aus Reifenabrieb auf 10 Tonnen geschätzt, was etwa dem Dreifachen der rückläufigen PAK-Emissionen aus Dieselruß für 2003 entspricht (Rauterberg-Wulff o.J [2003]). PAK-haltige Extender-Öle sollen durch eine als Vorschlag bereits vorliegende EU-Richtlinie verboten werden (CEC 2004).

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Stoffübersichten zum Gesamtgebiet bieten u.a. Koch/Wagner 1989, Harvey 1997, LfU BaWü 1997, ATV-DVWK 2003, Hellmann 2004. Man kann die PAK grob in drei Gruppen unterteilen: Die *niedrigmolekularen* Zwei- und Dreiring-Verbindungen (Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen) haben eine Wasserlöslichkeit im mg/L-Bereich (Ausnahme Anthracen). Ihre Flüchtigkeit ist deutlich größer als die der *höhermolekularen* Vierring-Verbindungen (Fluoranthen, Pyren, Benzo[a]anthracen, Chrysen), deren Wasserlöslichkeit im  $\mu\text{g/L}$ -Bereich liegt. Die Wasserlöslichkeit der übrigen *hochmolekularen* Verbindungen (5-6 Ringe) ist noch geringer. Insgesamt haben die PAK eine ausgeprägte Lipophilie und eine hohe Persistenz. Die  $\log K_{ow}$ -Werte der sechs TVO-PAK liegen zwischen 4,2 (Indeno[1,2,3-cd]pyren) und 7,2 (Benzo[ghi]perylen), die der anderen 10 zu den EPA-PAK gehörenden Verbindungen zwischen 3,3 (Naphthalin) und 6,4 (Dibenz[a,h]anthracen).

Die PAK zeigen eine sehr starke Adsorptionstendenz an Feststoffe. Nach Brauch/Jülich (1996) werden sie praktisch zu 100 Prozent an Trüb- und Schwebstoffe adsorbiert bzw. liegen wegen ihrer hohen Adsorptionskoeffizienten von  $10^3$ - $10^6$  in Gewässern überwiegend in der partikulären Phase vor (Breitung et al. 1994). Broman et al. (1992) nennen für die PAK  $\log K_{oc}$ -Werte (auf organischen Kohlenstoff bezogene Schwebstoff-Wasser-Verteilungskoeffizienten) von 6,3-8,3. Unterschiede in Was-



serlöslichkeit, Flüchtigkeit und Feststoffaffinität bedingen auch eine unterschiedlichen Verteilung der PAK in den Umweltkompartimenten. Der Fluoranthren-Anteil an den 6 TVO-PAK beträgt im Luftstaub 30-50 Prozent, in der Wasserphase von Fließgewässern ca. 80-90 Prozent, in Grundwasser/aufbereitetem Uferfiltrat rd. 70 Prozent, im Schwebstoff 25-40 Prozent, in Böden und aquatischem Sediment 30-40 Prozent (vgl. Hellmann 2004).

*Toxizität:* Die Schädlichkeit der PAK beruht hauptsächlich auf ihren genotoxischen (karzinogenen und mutagenen) Eigenschaften u.a. gegenüber aquatischen Organismen (vgl. Götz 1993, van Genderen et al. 1994). Von 40 unter öko- und humantoxikologischen Aspekten maßgeblichen PAK sind 11 als starke und weitere 10 als schwache Karzinogene bzw. Mutagene bekannt (Koch/Wagner 1989). Nachweislich karzinogen beim Menschen sind Benz(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(j)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Chrysen, Dibenz(a,h)anthracen, Indeno(1,2,3-cd)pyren. Vermutlich krebserzeugend sind Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoranthren, Phenantren und Pyren. Anthracen, Benzo(ghi)perylen und Fluoren wurden als nicht krebserzeugend eingestuft. Bei Naphthalin, das bisher ebenfalls als nicht krebserzeugend geführt wurde, ist karzinogene Wirkung bei Ratten und Mäusen inzwischen nachgewiesen worden (Übersicht des wissenschaftlichen Komitees für Toxikologie der EU-Kommission, CSTEE 2003).<sup>1</sup>

PAK werden als Bestandteile von Pyrolyseprodukten aus organischem Material in der MAK-Liste als krebserzeugend aufgeführt (DFG 2002). Die aquatische Toxizität von Benzo(a)pyren ist mit einem LC<sub>50</sub>-Wert von 2 µg/L (Mückenlarven) bzw. 5 µg/L (Daphnie) recht hoch (ATV-DVWK 2003).

Da die PAK sich hinsichtlich ihrer Toxizität deutlich unterscheiden, wurden relative Toxizitätsäquivalente aufgestellt, die sich auf Benzo(a)pyren mit dem Faktor 1 als den toxischsten Vertreter der Gruppe beziehen (vgl. Petry et al. 1996). Die anderen PAK werden folgendermaßen abgestuft:

- Dibenzo(a,h)anthracen ebenfalls Faktor 1;
- Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Indeno(1,2,3-cd)pyren: jeweils Faktor 0,1;
- Anthracen und Benzo(ghi)perylen: Faktor 0,01;
- Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Fluoranthren und Pyren: jeweils Faktor 0,001.

Für eine Reihe von PAK und PAK-Derivaten ist eine endokrine (östrogene bzw. anti-östrogene) Wirkung nachgewiesen. Verschiedene PAK, z.B. Benzo(a)pyren, binden wie Dioxine/Furane und coplanare PCB an den zytosolischen Ah-Rezeptor und lösen vergleichbare Effekte aus. Dies dürfte vor allem für die höheren PAK (4-6 Ringe) gelten (vgl. Gülden u.a. 1997; Behnisch 1997). Streng genommen müssten sie damit auch neben PCDD/F und coplanaren PCB beim TEQ berücksichtigt werden.

*Abbauverhalten:* Biotischer und abiotischer Abbau der PAK sind stark strukturabhängig. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit (und ihrer Persistenz) deutlich voneinander (vgl. Yuan et al. 2000; 2001). Dies gilt auch für den

---

<sup>1</sup> Die genannten Stoffe werden vom CSTE und dem IARC nur als „vermutlich krebserzeugend beim Menschen“ eingestuft, weil zu keinem Einzel-PAK epidemiologische Studien vorliegen, in denen der Einfluss eines anderen PAK ausgeschlossen werden kann. Dies gilt auch für Benzo(a)pyren.

photolytischen Abbau; so ist z.B. Fluoranthen photolysestabil, Benzo(a)pyren dagegen nicht (Koch/Wagner 1989).

Für Kläranlagen wird neben der Anreicherung vor allem der höher kondensierten Aromaten im Klärschlamm unterschiedliches Abbauverhalten berichtet. Bei Molekülen mit zwei oder drei aromatischen Ringen (wie Naphthalin, Anthracen, Phenantren) erfolgt unter aeroben Bedingungen ein merklicher Abbau. Dazu gehören mit Naphthalin und Anthracen gerade die in größerem Umfang industriell hergestellten und verwendeten PAK. Benzo(a)pyren weist die geringsten Abbauraten auf (ca. 5 Prozent lt. ATV-DVWK 2003). PAK-Abbau unter anaeroben Bedingungen wurde bisher nicht nachgewiesen. Durch Abbau der organischen Substanz bei der anaeroben Klärschlammbehandlung nimmt die PAK-Konzentration im Faulschlamm gegenüber dem Rohschlamm noch zu (ATV-DVWK 2003).<sup>2</sup>

Im Zusammenhang mit der Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie (86/278/EWG) wird ein Grenzwert von 6 mg/kg TS (9 bzw. 11 PAK<sup>3</sup>) für die Klärschlammverwertung diskutiert (EU 2000, Annex IV). Dieser Grenzwert wurde von rd. der Hälfte entsprechender untersuchter Klärschlämme der Ruhrverbandskläranlagen überschritten. Fluoranthen und Pyren hatten die höchsten Anteile; der Benzo(a)pyren-Anteil lag bei ca. 10 Prozent. Dabei waren die Belastungen bei großen (städtischen) Kläranlagen mit hohem Schlammaufkommen meist größer als bei kleineren (ländlichen) Kläranlagen. Legt man diese Werte zu Grunde, könnte die PAK-Belastung zukünftig ein Haupthindernis für die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen darstellen (Klopp/Eschke 2003). Der erste Richtlinien-Vorschlag wurde für 2004 angekündigt.

*Einstufungen:* Anthracen, Fluoranthen und Naphthalin sind in die WGK 2 (wassergefährdend), Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen in die WGK 3 (stark wassergefährdend) eingestuft.

Die PAK gehören als Gruppe zu den 12 Stoffen der POP-Konvention (Stockholm-Konvention 2001). Sie gehören zur Liste der prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL): Fluoranthen wird als prioritärer Stoff aufgeführt, Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Benzo(k)fluoranthen sowie Indeno(1,2,3-cd)pyren als prioritär gefährliche Stoffe; Anthracen und Naphthalin als prioritäre Stoffe zur Prüfung. Zu den entspr. QZ und QN siehe unten.

Die neue Trinkwasserverordnung, die zum 1.1.2003 die Ende 1998 geänderte EG-Trinkwasserrichtlinie (98/83/EG) umsetzt, betrifft nicht mehr sechs („TVO-PAK“), sondern nur noch fünf PAK, und zwar einmal die Summe aus Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren mit einem Grenzwert von 0,1 µg/L sowie Benzo(a)pyren mit einem Grenzwert von 0,01 µg/L. Fluoranthen wird nicht mehr berücksichtigt. Gegenüber der Trinkwasserverordnung

---

<sup>2</sup> Bei den Orientierenden Messungen wurden aus kommunalen Kläranlagen i.d.R. Faulschlämme beprobt, nur bei den Frankfurter Kläranlagen Niederrad und Sindlingen handelte es sich um Rohschlamm. Da für diese beiden KA keine Vergleichsdaten zum PAK-Gehalt von Roh- und Faulschlämmen vorliegen, kann diese These auch nicht überprüft werden. Allerdings waren die PAK-Gehalte (Summe der 16 EPA-PAK) im Rohschlamm der beiden KA 2002/2003 im Vergleich zum Faulschlamm der anderen KKA am niedrigsten (Frankfurt/M.-Sindlingen) bzw. drittniedrigsten (Frankfurt/M.-Niederrad).

<sup>3</sup> Die 6 PAK der TVO plus Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Pyren und Benzo(j)fluoranthen. Werden Benzo[b+j+k]fluoranthen als eine Komponente gerechnet, wird von 9 PAK gesprochen. Bis auf Benzo(j)fluoranthen gehören diese PAK auch zu den 16 EPA-PAK.

von 1990 ist der Grenzwert damit nahezu halbiert worden (0,11 µg/L gegenüber 0,2 µg/L) (Castell-Exner/Seeliger 2001).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für verschiedene PAK bestehen Qualitätsziele nach 76/464/EWG für die Wasserphase, die zugleich Qualitätsnormen nach VO-WRRL darstellen. Die 2008 beschlossenen Umweltqualitätsnormen (UQN) nach WRRL für prioritäre Stoffe sind durchgängig höher (bei den Einzelstoffen um den Faktor 2,4 bis 10). Für Fluoranthen wurde eine Qualitätsnorm für die Feststoffphase vorgeschlagen, die jedoch nicht in UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 übernommen wurde. Darüber hinaus gibt es eine Reihe weiterer Normvorschläge für Klärschlamm (sh. Übersicht 6.07.2).

<b>Übersicht 6.07.2: PAK – Bewertungsgrundlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte : QZ/QN/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	Benzo(a)pyren	0,01 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL; IKSR (T)
		0,05 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	Benzo(b)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Benzo(k)fluoranthen, Fluoranthen, Indeno(1,2,3-cd)pyren	je 0,025 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
	Naphthalin	1 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
		2,4 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	Anthracen	0,01 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
		0,1 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	Fluoranthen	0,1 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	Summe Benzo(b)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Benzo(k)fluoranthen, Fluoranthen	0,1 µg/L	76/464/EWG
	Summe Benzo(b)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Benzo(k)fluoranthen, Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,1 µg/L (T)	IKSR
Summe Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen	0,03 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008	
Summe Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,002 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008	
Schwebstoff	Fluoranthen	1.069 µg/kg TS	EQS 2003 (Vorschlag)
Klärschlamm	PAK gem. EPA	20 mg/kg TS	Schnaak 1995
	Fluoranthen	3 mg/kg TS	LUFÄ Hameln 1997
	Benzo(b)fluoranthen	1,5 mg/kg TS	
	Benzo(a)pyren, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren	je 1 mg/kg TS	
	Summe 9 bzw. 11 PAK	6 mg/kg TS	EU 2000*

(T): Schutzgut Trinkwasserversorgung; EQS 2003: Environmental Quality Standard gem. EAF (6) v. 24.10.2003, Vorschlag; \* 3. Entwurf zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie (EU 2000, Annex IV)

#### IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

##### 1. PAK im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 2002-2003

###### 1.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurden 2002 und 2003 Wasserwerte für die acht prioritären PAK der WRRL (sechs TVO-PAK sowie Naphthalin und Anthracen) bestimmt (vgl. Tab. 6.07.1).

PAK sind im Wasser mit Konzentrationen, die i.d.R. unter 10 ng/L (BG) liegen, kaum nachweisbar. 2002 lagen von 344 Messwerten 25 (7,3 Prozent) über der BG, 2003 waren es drei von 104 (2,9 Prozent). Am häufigsten wurde erwartungsgemäß Fluoranthen nachgewiesen, für das auch der höchste Messwert mit 0,072 µg/L bestimmt wurde. Auffällige Gewässer sind der Schwarzbach, in dem fast immer die Höchstwerte gemessen wurden, sowie Lahn und Weschnitz.

PAK	BG 2002/2003	Messwerte >BG 2002/2003	Spanne der Messwerte	Gewässer mit Messwerten >BG
Benzo(a)pyren	0,01/0,005	1/1	0,005-0,012	Schwarzbach
Benzo(b)fluoranthen	0,01	6/1	0,010-0,028	Schwarzbach, Werra, Schwalm, Lahn, Fulda
Benzo(ghi)perylen	0,01	-/-		
Benzo(k)fluoranthen	0,01	-/-		
Fluoranthen	0,01	11/1	0,011-0,076	Fulda, Lahn, Main, Nidda, Rodau, Schwalm, Schwarz- bach, Werra, Weschnitz
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,01	2/-	0,01-0,016	Schwarzbach, Weschnitz
Anthracen	0,01	-/-		
Naphthalin	0,02	5/-	0,020-0,034	Diemel, Lahn, Weschnitz

###### 1.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Die Zielwerte für die in der Übersicht 6.07.2 aufgeführten PAK wurden generell eingehalten. Nur bei vier von insgesamt 448 Messwerten traten 2002/2003 Werte oberhalb der Zielwerte auf, wobei die gegenüber den QZ nach 76/464/EWG (zugleich QN nach VO-WRRL) höheren UQN nach WRRL nicht verletzt wurden: zweimal im Fall von Fluoranthen, einmal bei Benzo(b)fluoranthen und einmal bei Benzo(a)pyren. 14 Messwerte lagen 2002 oberhalb des halben QZ, davon neun bei Fluoranthen (Hauptbestandteil des PAK-Gemisches). 2003 wurde nur bei Fluoranthen in einem Fall das halbe QZ überschritten.

*Vergleichswerte:* Im Bericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe (2003) werden für Benz(a)pyren Wasserwerte aus den 80er und 90er Jahren zwischen 1 und 100 ng genannt. Mit <5-12 ng/L liegen die hessischen Benz(a)pyren-Werte in der gleichen Größenordnung.

## 2. PAK im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1991-2003

### 2.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Für 2002/2003 betrachten wir die Summe der 16 EPA-PAK. Aus dem Jahr 2002 liegen insgesamt 55 Messwerte von 13 Messstellen (11 Flüsse) vor, aus 2003 27 Messwerte von 6 Messstellen (6 Flüsse).

Die Schwebstoffgehalte der 16 EPA-PAK liegen bei Betrachtung der einzelnen Messwerte über beide Jahre und alle Flüsse (vgl. Tab. 6.07.3) zwischen 1,55 und 9,97 mg/kg TS.

Bei den sechs in beiden Jahren beprobten Gewässern (Fulda, Lahn, Main, Nidda, Schwarzbach, Rodau) bewegte sich der *Mittelwert* des EPA-PAK-Gehalts im Schwebstoff 2002 zwischen 3.145 µg/kg TS (Main/Bischofsheim) und 7.318 µg/kg TS (Schwarzbach). 2003 reichte die Spanne der Mittelwerte von 3.412 µg/kg TS (Main/Bischofsheim) bis 9.446 µg/kg TS (Schwarzbach). Die PAK-Mittelwerte für die anderen 2002 beprobten Gewässer (Weschnitz, Werra, Schwalm, Eder, Diemel) waren alle niedriger oder in der gleichen Größenordnung wie der für den Main/Bischofsheim bestimmte Wert.

Die Flüsse mit den höchsten Mittelwerten sind Schwarzbach, Lahn (Limburg-Staffel), die Nidda bei Frankfurt/M.-Nied sowie die Rodau.

**Tab. 6.07.3: PAK im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 2002/2003 (Summe der 16 EPA-PAK, µg/kg TS)**

Gewässer	Spanne der Messwerte		Mittelwerte 2002/2003
	2002	2003	
Weschnitz/Biblis-Wattenheim	1.600-4.915	-	3.379/-
Werra/Letzter Heller	1.550-4.783	-	3.021/-
Schwarzbach/Mündung	6.490-8.380	8.845-9.970	7.318/9.446
Schwalm/Felsberg-Altenburg	2.060-2.830	-	2.395/-
Rodau/Mündung	3.970-5.090	4.720-5.470	4.530/5.095
Nidda/Ffm-Nied	2.730-9.085	4.680-5.140	5.166/4.910
Main/Bischofsheim	2.180-4.400	1.263-5.190	3.145/3.412
Lahn/Limburg-Staffel	3.730-4.460	3.670-9.970	4.140/6.820
Lahn/Heuchelheim	2.090-4.390	-	3.550/-
Fulda/Hann.Münden	2.620-4.430	2.291-5.630	3.323/3.465
Fulda/Rotenburg	1.610-2.500	-	2.123/-
Eder/Edersee	1.555-2.490	-	1.908/-
Diemel/Helmarshausen	1.780-7.063	-	3.403/-

### 2.2 Zielwertüberschreitungen

Für Fluoranthen im Schwebstoff (Leitparameter) liegt nur ein nicht in UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 übernommer, d.h. nicht verbindlicher EQS-Vorschlag von 1.069 µg/kg TS vor (vgl. Übers. 6.07.2), der hier hilfswise zur Charakterisierung der Konzentrationen herangezogen wird. Die Einzelmesswerte der Fluoranthen-Konzentration im Schwebstoff der sechs in beiden Jahren beprobten Gewässer reichten 2002 von 322 bis 1.160 µg/kg TS, 2003 von 207 bis 1.430 µg/kg TS. Fünf von 83 Messwerten überschritten den EQS-Vorschlag (stets im Schwarzbach). Der *halbe* EQS-Vorschlag wurde 2002 und 2003 in allen Gewässern bei rd. der Hälfte der Einzel-Messwerte überschritten. Bei den *Mittelwerten* wurde der EQS-Vorschlag nur 2003 im Schwarzbach verletzt. Die Mit-

telwerte der Fluoranthen-Konzentration überstiegen aber in beiden Jahren in allen Flüssen den *halben* EQS-Vorschlag, mit Ausnahme von Main und Fulda 2002.

**Tab. 6.07.4: Fluoranthen im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 2002-2003 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS)**

Gewässer	2002		2003	
	Spanne	MW	Spanne	MW
Main, Bischofsheim	322-685	487	207-836	544
Fulda, Hann.Münden	352-701	481	388-919	561
Lahn, Limburg-Staffel	526-632	590	504-556	530
Nidda, Mündung	417-862	642	768-804	786
Rodau, Mündung	611-782	697	727-817	772
Schwarzbach, Mündung	924-1.160	1.003	1.115-1.430	1.276

MW: Mittelwert

Bei allen anderen 2002 beprobten Flüssen bzw. Messstellen – Weschnitz, Werra, Schwalm, Lahn/Heuchelheim, Fulda/Rotenburg, Eder und Diemel – traten zwar Einzelwerte oberhalb des *halben* EQS-Vorschlags auf, die Mittelwerte lagen aber durchweg darunter.

### 2.3 Vergleich mit den Befunden seit 1996 (EPA-PAK) bzw. 1992 (TVO-PAK); Trend

Für sechs Gewässer wurden die Schwebstoffgehalte der 16 EPA-PAK von 1996 bis 2003 bestimmt. Tab. 6.07.5 ermöglicht eine Beurteilung anhand der Mittelwerte für die einzelnen Messstellen und für die einzelnen Jahre. Den höchsten PAK-Gehalt im Schwebstoff hat durchgängig (einzige Ausnahme ist 1997 die Nidda) der Schwarzbach. Es folgen Nidda und Rodau. Die geringste Belastung zeigt die Fulda. Die Spanne zwischen den Flüssen mit der höchsten und der niedrigsten Belastung verringert sich im Laufe der Zeit etwas (1996 4:1, 2003 3:1). Die jährlichen Schwankungen um den Mittelwert sind beachtlich (Abweichungen um mehr als 30 Prozent nach oben und unten). Ein Trend ist für die einzelnen Messstellen nicht festzustellen. Der Mittelwert aller Messstellen fällt von 1997 (Maximum) bis 2000 (Minimum)<sup>4</sup>, um dann wieder auf einen mittleren Wert anzusteigen. Die hohen Werte von 1996/1997 wurden nicht wieder erreicht.

Auch wenn man die 6 TVO-PAK für die längerfristige Betrachtung (1992-2001<sup>5</sup>) heranzieht (so auch in HLUg 2003a), lässt sich – bei allen Schwankungen der jährlichen Belastungswerte – kein Trend erkennen.

**Tab. 6.07.5: PAK im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1996-2003 (Summe der 16 EPA-PAK,  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS)**

Gewässer	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002*	2003*	Mittelwert
Schwarzbach/Mündung	12.018	10.307	9.248	-	5.042	8.266	7.318	9.446	8.806
Rodau/Mündung	6.143	6.772	5.510	-	3.513	6.134	4.530	5.095	5.385
Nidda/Ffm-Nied	5.437	12.207	5.059	-	3.331	5.395	5.166	4.910	5.929
Main/Bischofsheim	3.991	4.861	3.958	2.728	2.564	3.184	3.145	3.412	3.480
Lahn/Limburg-Staffel	6.494	4.387	3.281	-	2.629	3.910	4.140	6.820	4.523
Fulda/Hann.Münden	3.060	3.028	2.638	-	1.964	2.560	3.323	3.465	2.863
Mittelwert aller Gewässer	6.191	6.927	4.949		3.174	4.908	4.604	5.525	

\* Mittelwerte von 2-4 Messungen, beim Main (Bischofsheim) von 12-13 Messwerten.

<sup>4</sup> Die Benzo(ghi)perylen-Werte waren 2000 aus analytischen Gründen i.d.R. um 1/3 zu niedrig (vgl. HLUg 2003b); bei einem Median von 110  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS kann dies das Tief von 2000 jedoch nicht erklären.

<sup>5</sup> Die Werte für 1991 werden wegen methodischer Bedenken nicht berücksichtigt; vgl. HLUg 2003b.

Seit 1996 werden im Main bei Bischofsheim die 16 EPA-PAK im Schwebstoff monatlich bestimmt (Tab. 6.07.6). Die PAK-Menge variierte im Jahresverlauf im Main um den Faktor 1,5 bis 4, im Durchschnitt der Jahre um den Faktor 1,8. Auch anhand dieser Werte ist ein eindeutiger Belastungstrend nicht auszumachen; seit 1998 liegen die Werte aber unter dem langjährigen Mittelwert. Ob dies mit der o.a. Immissionsreduktion in Verbindung zu bringen ist, kann noch nicht beurteilt werden.

**Tab. 6.07.6: PAK im Schwebstoff des Main/Bischofsheim 1996-2003 (Summe der 16 EPA-PAK, Median aus 12 Monatswerten, µg/kg TS)**

	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	Mittelwert
Median (12 Monatswerte)	5.452	4.861	3.958	2.693	2.564	3.184	3.220	3.460	3.491
Minimum	2.771	3.045	3.382	1.973	1.888	1.563	2.180	1.263	2.258
Maximum	3.991	5.990	4.886	5.052	4.240	4.147	4.400	5.190	4.106

Die aus den monatlichen Beprobungen des Main für 1995-2003 vorliegenden Fluoranthen-Werte lassen gleichfalls die im Jahresverlauf schwankenden Konzentrationen und Spitzenwerte erkennen, die durch die Mittelwert-Bildung geglättet werden. Hierin dürften auch die Schwankungen im Abfluss zum Ausdruck kommen. Tab. 6.07.7 enthält die Anzahl der Messwerte (oder Monate) pro Jahr, die oberhalb des halben EQS-Vorschlags für Fluoranthen in Schwebstoff (535 µg/kg TS) lagen sowie den Median der Messwerte pro Jahr.

**Tab. 6.07.7: Fluoranthen im Schwebstoff des Main/Bischofsheim 1995-2003: Anzahl der Messwerte (Monate) oberhalb 535 µg/kg TS (n = 12/a) und Median (µg/kg TS)**

Jahr	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Monate/Messwerte	6	9	11	12	2	2	6	4	7
Median	537	624	862	658	422	433	525	487	544

Die Schwankungen sind beachtlich. 1998 wurde der halbe EQS-Vorschlag in jedem Monat überschritten, 1999 nur zweimal. 1997 liegen zwei Monatswerte oberhalb des EQS-Vorschlags. Von den sechs Fließgewässern der Tab. 6.07.4 hatte der Main die niedrigsten Fluoranthen-Mittelwerte. Es ist also anzunehmen, dass sich in anderen Gewässern, bei denen der MW der Fluoranthenbelastung größer ist, aber ebenfalls unterhalb des EQS-Vorschlags liegt, im Jahresverlauf zeitweilig PAK-Belastungen einstellen, die ökologisch durchaus von Belang sind.

Bei den Sonderuntersuchungen im Schwarzbach-Rodau-Bereich wurden in diesem durch kleine, in stärkerem Maße abwasserführende Gewässer gekennzeichneten Raum zwischen 1996 und 2000 regelmäßig hohe EPA-PAK-Werte im Schwebstoff in der Größenordnung von 2,1-15,5 mg/kg TS bei einer durchschnittlichen Belastung zwischen 4 und 8 mg/kg TS gemessen. (Die Spannweite des EPA-PAK-Gehalts aller Gewässer aus Tab. 6.07.3 lag dagegen bei rd. 1,6-10 mg/kg TS.)

Maxima erreichte die EPA-PAK-Belastung im Ablauf der Air Base Frankfurt/M. mit Gehalten zwischen 10,1 und 42,6 mg/kg TS (1996/1997). Der Mittelwert der Jahre 1996-2000 betrug hier 26,3 mg/kg TS. In zwei Einzelmessungen von 1997 wurden außerordentlich hohe Sedimentbelastungen in einem Regenüberlaufbecken (171,3 mg/kg TS) und in einem Schlammbecken (Ölunfall; ca. 70 mg/kg TS) der Air Base

festgestellt. Hier könnten Quellen für die hohen PAK-Werte im Ablauf der Air Base liegen, wobei zu vermuten ist, dass dies ursächlich auch mit starkem Eintrag von Reifenabrieb aus dem Flugbetrieb an der Air Base zusammenhängt.<sup>6</sup>

Der EQS-Vorschlag für Fluoranthren (1.069 µg/kg TS) wurde regelmäßig in der Beprobungszeit im Ablauf der Air Base, im Gundbach, im Landgraben (Mündung) und im Schwarzbach (Mündung) erreicht bzw. überschritten.

#### *2.4 PAK-Verteilungsmuster 1992-2003*

Der Fluoranthren-Gehalt im Schwebstoff von 28 hessischen Fließgewässern machte im Durchschnitt der Jahre 1992-1996 26,2 Prozent, der Benzo(a)pyren-Gehalt 17,7 Prozent aus. Im Vergleich zu anderen Fließgewässern war damit der Fluoranthren-Gehalt etwas niedriger (für Rhein, Elbe, Mosel werden Werte zwischen 30 und 40 Prozent angegeben). Der Benzo(a)pyren-Gehalt war geringfügig höher als im Durchschnitt der anderen Gewässer (12-16 Prozent; Hellmann 2004).

Für die sechs 2003 beprobten Gewässer ergeben sich, wieder bezogen auf die TVO-PAK, folgende Anteile: Fluoranthren zwischen 21,5 und 27,3 Prozent, MW: 24,9 Prozent; für Benzo(a)pyren 14,4-18,3 Prozent, MW: 17,0 Prozent. Die Zusammensetzung der PAK-Gemische im Schwebstoff hat sich, wenn man die Anteile der beiden Leitsubstanzen zu Grunde legt, zwischen 1992-1996 und 2003 mithin kaum verändert.

Das Verteilungsmuster der TVO-PAK war bei den 28 Fließgewässern (ausgewertet für 1994 in HLFU 1997) ebenso wie bei den sechs 2003 beprobten Gewässern sehr einheitlich.

### **3. PAK im Sediment hessischer Fließgewässer**

In einigen Fließgewässern – hauptsächlich dem Main, daneben auch in Neckar, Rodau, Lahn und Dill – wurde 1991, 1992 und 1994 das Sediment auf PAK untersucht. Die TVO-PAK-Gehalte lagen i.d.R. bei 0,7-5 mg/kg TS. Dies entspricht dem Intervall, das auch für die Schwebstoffe beobachtet wurde. Besonders hohe PAK-Konzentrationen im Sediment fanden sich im Main bei Eddersheim (rechts), wo auch 1997, 1998 und 2001 Proben genommen wurden. Die Werte nahmen von annähernd 5 mg/kg TS (1991) auf fast 38 mg/kg TS (2001) zu. Ob es sich bei dieser Zunahme der Messwerte um eine eindeutige Anreicherung oder einen probenahmebedingten bzw. tiefenabhängigen Effekt handelt, ist nicht klar. Da keine längerfristigen PAK-Vergleichsmessungen aus anderen hessischen Oberflächengewässern vorliegen, kann auch nicht gesagt werden, ob sich hierin eine Tendenz ausdrückt. Die aus der Sonderuntersuchung von Schwarzbach und Rodau verfügbaren Sediment-Daten aus dem Geräthsbach für 1997, 1998 und 2000 zeigen für die TVO-PAK eine hohe, aber konstante Belastung (um 5 mg/kg TS), keine Zunahme der Werte.

*Vergleichsdaten:* Für Benzo(a)pyren werden aus deutschen Fließgewässern für die 1980er und 1990er Jahre Werte zwischen 0,1 bis 13 mg/kg TS angegeben (ATV-DVWK 2003), wobei sich die Mehrzahl der Werte im Bereich von ca. 0,5-1,0 mg/kg TS bewegt. Der Benzo(a)pyren-Gehalt in den hessischen Sedimenten lag 1991-1994 bei etwa 0,04-0,6 mg/kg TS, im Main bei Eddersheim zwischen 0,5 und 5 mg/kg TS.

---

<sup>6</sup> Bei Flugzeugreifen werden im Grundsatz die gleichen PAK-haltigen Extender-Öle eingesetzt wie bei sonstigen Reifen. Der Abrieb bei Flugzeugreifen ist relativ stark. Flugzeugreifen werden gewechselt, wenn die Rillen abgefahren sind. Ein Jumbo (18 Räder) verbraucht bei 650 Landungen/Jahr drei komplette Reifensätze (Lufthansa 2004; Dunlop/Goodyear 2004).



Die hessischen Werte entsprechen mithin i.d.R. der „üblichen“ Sedimentbelastung, im Fall der Eddersheimer Sedimente liegen sie dagegen im oberen Level.

Die in HLUG 2003a referierten Sedimentwerte für die 6 TVO-PAK in belastungsverdächtigen Rhein-Sedimenten (1,7-15 mg/kg TS) und der Lippe (0,6-14 mg/kg TS) aus den Jahren 1999-2001 lassen ebenfalls den Schluß zu, dass die hessischen Werte i.d.R. den Vergleichswerten entsprechen, im Main bei Eddersheim jedoch deutlich höhere Konzentrationen gefunden wurden.

#### **4. PAK im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1994-2003**

##### *4.1 PAK im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003*

Bei den 9 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagen, deren Ablaufwasser 2002 und 2003 auf die 6 TVO-PAK sowie Anthracen und Naphthalin untersucht wurde (KKA: 72 Werte/Jahr, IKA: 48 Werte/Jahr) lagen über 97 Prozent der Befunde unterhalb der Bestimmungsgrenzen (BG 2002 stets 0,02 µg/L, für Naphthalin 0,04 µg/L; 2003: stets 0,01 µg/L, für Naphthalin 0,02 und für Benzo(a)pyren 0,005 µg/L).<sup>7</sup> Die Ausnahme waren insgesamt 6 Werte aus zwei kommunalen und einer industriellen Kläranlage: Bei den KKA wurden einmal Fluoranthen (2002, Darmstadt) und Benzo(b)fluoranthen (2003, Fulda-Gläserzell) nachgewiesen, bei der IKA I11 2002 einmal Fluoranthen und 2003 je einmal Fluoranthen, Benzo(a)pyren und Benzo(b)fluoranthen. Die Befunde lagen nur knapp über der BG, in einem Fall bei 0,25 µg/L für Fluoranthen (I11 2003; die nur für Oberflächengewässer geltenden Zielwerte betragen 0,025 µg/L nach 76/464/EWG und VO-WRRL bzw. 0,1 µg/L eUQN nach WRRL).

*Vergleichswerte:* Braunisch et al. (2003) fanden im Ablauf von 17 hessischen kommunalen Kläranlagen Summenwerte der 6 TVO-PAK zwischen 0,01 und 0,17 µg/L (MW: 0,03 µg/L), für die 16 EPA-PAK von 0,03 bis 0,3 µg/L (MW 0,1 µg/L). Die Summenwerte von vier bzw. fünf der Kläranlagen lagen über dem MW von allen 17 Anlagen. Die Untersuchung der KA Düsseldorf und Köln-Stammheim ergab folgende Befunde: Im Zulauf der KA Düsseldorf wurden Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Fluoranthen mit Werten oberhalb 0,1 bis 0,42 µg/L (Phenanthren) nachgewiesen, im Ablauf nur noch Naphthalin und Phenanthren mit je 0,03 µg/L. Beim KW Köln-Stammheim traten Naphthalin und Phenanthren im Zulauf mit Werten um 0,1 µg/L auf, im Ablauf lagen sie unterhalb der BG von 0,02 µg/L (MUNLV 2004). Die Wasserkonzentrationen der PAK im Ablauf waren hier also ähnlich gering wie bei den hessischen KA.

##### *4.2 PAK im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003*

Die Summe der 16 EPA-PAK im Schwebstoff *kommunaler Kläranlagen* variierte 2002 (9 KKA) von 382 bis 3.460 µg/kg TS, also um den Faktor 9. 2003 (8 KKA) war die Spannbreite mit Werten zwischen 319 und 9.424 µg/kg TS noch größer (Faktor 30). Die Mittelwerte lagen dagegen mit knapp 2 (2002) bzw. 3 (2003) mg/kg TS relativ nahe beieinander (vgl. Tab. 6.07.8). Die Unterschiede zwischen den KA sind 2003 deutlich ausgeprägt: Vier KKA (Kassel, Frankfurt/M.-Niederrad und Frankfurt/M.-Sindlingen sowie Wiesbaden) mit Werten zwischen 319 und 774 µg/kg TS unter und

<sup>7</sup> Damit waren die BG auch – Ausnahme: Benzo(a)pyren 2002 – kleiner als die Zielwerte.

vier KKA (Gießen, Limburg, Darmstadt, Fulda) mit Werten zwischen 3.222 und 9.424 µg/kg TS über dem MW. 2002 betragen die Werte für dieselben weniger belasteten KKA 382-1.930 µg/kg TS, für die etwas höher belasteten 2.170-3.460 µg/kg TS. Gemessen am Mittelwert der beiden Gruppen waren 2003 die höherbelasteten KA etwa 9,5 mal, 2002 nur etwa 2,5 mal so stark belastet wie die KA mit geringerem PAK-Gehalt im Schlamm.

<b>Tab. 6.07.8: EPA-PAK im Ablauf kommunaler und industrieller Kläranlagen (Schwebstoff) 2003/2003 (µg/kg TS)</b>				
	<b>Kommunale Kläranlagen</b>		<b>Industrielle Kläranlagen</b>	
	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>
Anzahl der KA	9	8	6	6
Geringer belastete KA	382-1.930	319-774	129-628	286-1.100
Höher belastete KA	2.170-3.460	3.222-9.424	4.920-963.000	7.770-86.000
Mittelwert aller KA	1.959	2.888	-	-
Spannbreite	1:9	1:30	1:7.500	1:300

Der Fluoranthen-Gehalt im Schwebstoff der kommunalen KA variiert 2002 zwischen 31 und 546 µg/kg TS, 2003 zwischen 24 und 1.400 µg/kg TS. Die Mittelwerte betragen 294 resp. 417 µg/kg TS. In einem Fall wird der nicht verbindliche EQS-Vorschlag von 1.069 µg/kg TS überschritten (KA Gießen, 2003). (Der EQS-Vorschlag gilt nur für Oberflächengewässer und wird hier nur hilfsweise für die Qualitätsbeurteilung herangezogen.)

Bei den sechs *industriellen Kläranlagen*, die in beiden Jahren beprobt wurden, variierten die Messbefunde für die 16 EPA-PAK im Schwebstoff 2002 von 129 bis 963.000 µg/kg TS, 2003 von 286 bis 86.000 µg/kg TS (Faktor 7.500 bzw. 300). Die Unterschiede zwischen hoch- und niedrigbelasteten KA sind ausgeprägt. Bei den drei niedrigbelasteten IKA (I41, I13 und I21) wurden Werte zwischen 129 und 628 (2002) bzw. 286 und 1.100 µg/kg TS (2003) gemessen, bei den hoch belasteten (I31, I11 und I12) betragen sie 4.920, 113.000 und 963.000 (2002) bzw. 7.770, 18.700 und 86.000 µg/kg TS (2003).

Fluoranthen-Gehalte: Die Schwebstoffwerte zweier IKA (I11; I12) überschreiten den EQS-Vorschlag von 1.069 µg/kg TS 2002 mit 270 mg/kg TS um das 250- bzw. mit 29 mg/kg TS um das 27-fache, 2003 um das 4- bzw. 5-fache. Die übrigen Werte bewegen sich zwischen 14 und 914 µg/kg TS.

Der Fluoranthen-Anteil an den 16 EPA-PAK macht bei der IKA I11 2002/2003 28 bzw. 21 Prozent aus, bei I12 knapp 26 bzw. 6 Prozent. Bei kommunalen KA (Gießen, Frankfurt/M. Niederrad) beträgt der Fluoranthen-Anteil an den 16 EPA-PAK 2002 zwischen 9 und 12, 2003 zwischen 13 und 15 Prozent. Bei den bei hochbelasteten IKA ist der Fluoranthen-Anteil also z.T. höher, z.T. streut er stärker. Für niedrigbelastete IKA (I13 und I21) wurden Fluoranthen-Anteile an den 16 EPA-PAK von 3 bzw. 4 Prozent 2002 und von 14 bzw. 18 Prozent 2003 gemessen, also ebenfalls stark streuende Werte.

*Vergleich kommunale/industrielle Kläranlagen:* Beim Vergleich der Schwebstoffbelastung der kommunalen und industriellen Kläranlagen ist zuerst festzuhalten, dass die PAK-Gehalte bei den geringer belasteten KA – kommunalen wie industriellen – in der gleichen Größenordnung liegen. Dies könnte als eine „Normalbelastung“ interpretiert

werden. Die z.T. extremen PAK-Gehalte bei den drei industriellen KA mit hoher Belastung müssen mit produktionsspezifischen Einträgen in Verbindung gebracht werden. Der Schwebstoffgehalt der höchstbelasteten kommunalen und industriellen KA unterscheidet sich um den Faktor 100. Diese Größenordnung wird auch für den Zulauf von industriellen KA bestimmter Branchen im Vergleich zu kommunalen KA genannt (Bezug: Benzo(a)pyren-Gehalt im Wasser; ATV-DVWK 2003). Braunisch et al. (2003) fanden beim Vergleich zweier kommunaler Kläranlagen aus Hessen mit geringem bzw. starkem Anteil industrieller Abwasserzuleitung eine zwanzigfach höhere PAK-Konzentration im Zulauf (Wasser) bei der Anlage mit hohem Industrieanteil. Insofern ist bei den kommunalen KA denkbar, dass die höheren Werte der stärker belasteten KA auf lokal-spezifische gewerbliche u.a. Einträge zurückzuführen sind.

#### 4.3 PAK im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

##### 4.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Bei den kommunalen Kläranlagen streuen die EPA-PAK-Gehalte im Schlamm 2002 zwischen 3.220 und 8.530 µg/kg TS (Faktor 2,6), 2003 zwischen 3.260 und 7.850 µg/kg TS (Faktor 2,4). Der Unterschied zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Belastungswert, der beim Schwebstoff aus kommunalen KA mit Faktoren von 9 bzw. 30 ausgeprägt war, ist beim Klärschlamm in beiden Jahren viel geringer. Die Mittelwerte liegen mit 5,7 und 5,3 mg/kg TS in beiden Jahren dicht beieinander (Tab. 6.07.9).

<b>Tab. 6.07.9: PAK im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003 (µg/kg TS)</b>				
	<b>Kommunale Kläranlagen</b>		<b>Industrielle Kläranlagen</b>	
	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>
Anzahl der KA	8	9	6	6
EPA-PAK-Gehalte	3.220-8.530	3.260-7.850	49; 1.810-4.390; 1.680.000	59; 263-2.482; 209.000
Mittelwert aller KA	5.664	5.246	-*	-*
Spannbreite	1:2,6	1:2,4	1:3,4 x10 <sup>4</sup>	1:3,5 x 10 <sup>3</sup>
Fluoranthen	638-1.470; MW 1.065	613-1.290; MW 920	-	-
Benzo(a)pyren	254-763; MW 478	235-638; MW 393	-	-
Benzo(b)fluoranthen	321-1.170; MW 677	325-975; MW 555	-	-

\* Mittelwert-Bildung ist bei den IKA nicht sinnvoll.

Die PAK-Belastung der kommunalen Klärschlämme ist damit etwa so groß wie die PAK-Belastung im Schwebstoff der 2002/2003 untersuchten Gewässer (MW 3,1-9,4 mg/kg TS). Eine „Gruppenstruktur“ nach geringerer und stärkerer Belastung, wie bei den Schwebstoffwerten, ist hier nicht auszumachen; die Belastung steigt vom niedrigsten zum höchsten Wert kontinuierlich, ohne Sprung, an. Allerdings weisen die KA mit niedrigen Schwebstoffwerten i.d.R. auch niedrige Klärschlammwerte auf, während die im Schwebstoff stärker belasteten KA dies auch beim Schlamm sind. Höhere Belastungen weisen in beiden Jahren Gießen, Limburg und Darmstadt auf, 2002 auch Hanau.

Die Mittelwerte für die Leitparameter Fluoranthen und Benzo(a)pyren betragen um die 1 mg/kg TS (Fluoranthen) und um 0,45 mg/kg TS (Benzo[a]pyren), für Benzo(b)fluoranthen um 0,6 mg/kg TS (vgl. Tab. 6.07.9).

Von den industriellen Kläranlagen zeigt eine (I41) in beiden Berichtsjahren sehr geringe PAK-Werte im Schlamm (49-59 µg/kg TS). Vier Betriebe (I11, I31, I13 und I21) weisen 2002 Werte zwischen 1.810 und 4.390 µg/kg TS auf, 2003 zwischen 263 und 2.482 µg/kg TS. Dies entspricht, gemessen an den Schwebstoffwerten, eher einer mittleren Belastung und liegt in der Größenordnung der Schlammbelastung der kommunalen Kläranlagen. Hochbelastet ist dagegen der Schlamm des sechsten Betriebes (I12) mit PAK-Gehalten von 1,68 bzw. 0,21 g/kg TS in 2002/2003. Die im Schwebstoff gefundene „Gruppenstruktur“ ist bei den IKA im Klärschlamm mithin nur teilweise wiederzufinden.

#### 4.3.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994

1994 bis 2001 lag der Gehalt an TVO-PAK in Klärschlämmen aus 6-9 hessischen kommunalen Kläranlagen zwischen 2,9 und 4, seit 1995 bei 2,9 mg/kg TS. Der 1994er Wert wird durch die in den Folgejahren reduzierte hohe Belastung einer KKA (Limburg) verursacht. Der mittlere Gehalt an EPA-PAK machte in den neun auch 2002/2003 untersuchten KKA 1996 6,4 und 2001 5,8 mg/kg TS aus, war also etwas höher als 2002/2003 (5,6 bzw. 5,2 mg/kg TS). Die Spannbreite der Belastung war in der Vergangenheit jedoch wegen einzelner „Ausreißer“ größer (1996: 2,6-15,3 mg/kg TS, Faktor 5,9; 2001: 1,5-10,3 mg/kg TS, Faktor 6,9). Abgesehen von den „Ausreißern“ zeigt sich auch 1996 und 2001 keine „Gruppenstruktur“.

*Vergleich kommunale/industrielle Kläranlagen (2002/2003):* Der EPA-PAK-Gehalt in den kommunalen und in den mittelbelasteten industriellen Klärschlämmen liegt in der gleichen Größenordnung von 2-9 mg/kg TS (Mittelwerte bis zu 6 mg/kg TS). Doch können bei den IKA – produktionsbedingt – sehr viel höhere Werte auftreten (0,21 – 1,7 g/kg TS im Falle einer IKA).

*Vergleichsdaten für kommunale Klärschlämme:* In Sachsen-Anhalt wurden für die 16 EPA-PAK im kommunalen Klärschlamm Werte zwischen 0,16 und 8,1 mg/kg TS gefunden (23 KKA; MW: 2,2 mg/kg TS). Der Median der Belastung mit den 16 EPA-PAK bei 136 KKA in NRW bewegte sich zwischen ca. 1,5 und 6 mg/kg TS (zusammengestellt in HLOG 2003a). Braunisch et al. (2003) fanden im stabilisierten Klärschlamm der von ihnen untersuchten 17 kommunalen Kläranlagen in Hessen EPA-PAK-Gehalte zwischen 1,4 und 27,4 mg/kg TS (MW: 7,82 mg/kg TS). Bei fünf der KA war die PAK-Belastung größer als der MW. Kollotzek et al. (1998) referieren ältere Befunde mit mittleren Konzentrationen der 6 TVO-PAK von bis zu 5 mg/kg TS. Der MW für 15 PAK (16 EPA-PAK ohne Acenaphthylen) im Klärschlamm einer Düsseldorfer KA lag über die Jahre 1996-2000 bei 4,5-9,8 mg/kg TS (MW 1996-2000: 7 mg/kg TS). Im Klärschlamm der KA Köln-Stammheim war er niedriger (<6,2 mg/kg TS; Spanne 1997-2001: <4,9-7 mg/kg TS). (MUNLV 2004)

Hiermit verglichen liegen die im Rahmen der Orientierenden Messungen erhaltenen Klärschlammbefunde mit EPA-PAK-Gehalten um 6 mg/kg TS in der Größenordnung der auch sonst registrierten PAK-Belastungen, sind aber vergleichsweise moderat. In Hessen konnte keine Minderung der Klärschlammbelastung mit PAK konstatiert werden. Dies entspricht den auch andernorts gemachten Beobachtungen einer nahezu konstanten PAK-Belastung der Klärschlämme in den letzten zehn Jahren (vgl. ATV-DVWK 2003; MUNLV 2004).

#### 4.3.3 Einzelparameter 2003 und der EU-Grenzwertvorschlag

Fluoranthen ist Hauptkomponente im PAK-Gemisch in den kommunalen Klärschlamm. Für 2003 wurde bei den neun beprobten KKA im Mittel ein Fluoranthen-Anteil an den TVO-PAK von knapp 32 Prozent bestimmt. In 31 kommunalen/industriellen Klärschlammproben von 1976/1978 aus der Bundesrepublik betrug der Anteil knapp 37 Prozent (Hellmann 2004). Auch bei Benzo(a)pyren stimmen die 2003 gemessenen und die alten Vergleichswerte mit 13,5 bzw. 14,4 Prozent gut überein.

Tab. 6.07.10 führt die 11 EU-PAK auf, für die, wie o.a., im Zusammenhang mit der Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie ein Grenzwert von 6 mg/kg TS vorgeschlagen wurde. 2003 überschreiten die in den Orientierenden Messungen untersuchten Klärschlammproben diesen Grenzwert mit 4,4 mg/kg TS im Mittel nicht. Die höchstbelasteten Klärschlammproben stammen aus den KA Gießen und Darmstadt mit EU-PAK-Summen von 5,4 bzw. 6,1 mg/kg TS. In einem von neun Fällen liegt die Klärschlammbelastung mit PAK bei den hessischen Schlammproben 2003 also über dem 6-mg-Vorschlag. Zum Vergleich: Bei den Ruhrverbandskläranlagen (n = 122) waren dies bei einem Median von 5,6 und einem Mittelwert von 6,8 mg/kg TS rd. die Hälfte der Schlammproben (Klopp/Eschke 2003). Die Benzo(a)pyren-Konzentration wird für die Ruhrverbandsschlammproben mit 0,1-1 mg/kg TS angegeben (Schwerpunkt bei 0,5 mg/kg TS), was etwas höher ist als bei den hessischen Schlammproben (0,2-0,6 mg/kg TS, MW: 0,4 mg/kg TS). Der Benzo(a)pyren-Gehalt der Ruhrverbandsschlammproben lag mit einem Anteil an den 11 EU-PAK von rd. 10 Prozent geringfügig über dem der hessischen Schlammproben (9 Prozent). Übereinstimmung besteht auch darin, dass Pyren die PAK-Komponente mit der zweithöchsten Konzentration ist.

Parameter	Spannbreite	MW	in Prozent der 11 EU-PAK	in Prozent der 6 TVO-PAK
Fluoranthen	613-1.290	920	21,1	31,5
Benzo(b)fluoranthen + Benzo(j)fluoranthen	325-975	555	12,7	19,0
Benzo(k)fluoranthen + Benzo(j)fluoranthen	160-350	224	5,1	7,7
Benzo(a)pyren	235-638	393	9,0	13,5
Benzo(ghi)perylen	135-543	543	12,5	18,6
Indeno(1,2,3-cd)pyren	154-492	285	6,5	9,8
Acenaphthen	17-72	73	1,7	
Fluoren	57-161	108	2,5	
Phenanthren	439-665	535	12,3	
Pyren	436-969	719	16,5	
Summe der jew. Spalte		4.355	100,0	100,0

Die Unterschiede in der Klärschlammbelastung zwischen NRW und Hessen dürften auf eine unterschiedliche Immissionsbelastung zurückgehen, die mit der Konzentration nach wie vor emissionsträchtiger Industrien in NRW zusammenhängt (Hüttenindustrie, Kokereien u.a.) und die auch im Rahmen der Immissionsstudie des UBA (Ihle/Fritsche 2003) als deutliche Differenz zwischen einzelnen Bundesländern (z.B. im Vergleich Nordrhein-Westfalens mit Baden-Württemberg) registriert wurde.

## V. Bewertung

### 1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Die Zielwerte für die *acht prioritären PAK im Wasser* – QN nach VO-WRRL bzw. QZ nach 76/464/EWG – sowie die (höheren) UQN für prioritäre Stoffe der WRRL (vgl. Übersicht 6.07.2) wurden, wie in Abschn. IV.1 angeführt, 2002/2003 generell eingehalten. Nur 4 von 448 Messwerten lagen oberhalb eines der QZ. Auch das halbe QZ wurde nur in seltenen Fällen erreicht, meist von Fluoranthen.

Gleiches gilt für den unverbindlichen EQS-Vorschlag nach WRRL für *Fluoranthen im Schwebstoff* von 1,069 mg/kg TS. Fluoranthen gilt hier als Leitparameter für die PAK-Konzentration. In den *Oberflächengewässern* wurde dieser Wert 2002 und 2003 (bei insgesamt 83 Messwerten) fünfmal überschritten, und zwar stets im Schwarzbach. Hier lag demzufolge 2003 auch der Jahres-Mittelwert über dem Zielwert. Es fällt jedoch auf, dass der *halbe EQS-Vorschlag* 2002 und 2003 in allen Gewässern bei rund der Hälfte der Einzel-Messwerte überschritten wurde. Entsprechend lagen auch die Mittelwerte 2002/2003 über dem halben Zielwert – mit Ausnahme von Fulda und Main im Jahr 2002. Der EQS-Vorschlag wurde in den sechs beidjährig beprobten Oberflächengewässern im Mittel also gut zur Hälfte ausgeschöpft. In anderen 2002 beprobten Gewässern waren die Werte niedriger.

Die Überprüfung des Fluoranthen-Gehalts im Schwebstoff aus dem Main (Bischofsheim) für die Jahre 1995-2003 (Monatswerte) ergibt, dass zwei Drittel der Monatswerte dieser Jahre über dem halben EQS-Vorschlag liegen (1997 zweimal in Höhe des EQS). Die ab 1999 fallende Belastung zieht seit 2002 wieder an.

Regelmäßig wurde der EQS-Vorschlag in kleinen, abwasserreichen Gewässern (Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau, 1996-2000) erreicht bzw. überschritten.

Im *Ablauf der kommunalen und industriellen Kläranlagen* wurden im Wasser 2002/2003 für die TVO-PAK bis auf seltene Fälle Werte gemessen, die unter den QN nach VO-WRRL lagen (Höchstüberschreitung: der zehnfache Wert für Fluoranthen bei einer IKA). Der *Schwebstoff* der kommunalen KA enthielt, gemessen am EQS-Vorschlag für Fluoranthen, ebenfalls nur geringe PAK-Mengen (MW unter dem halben EQS, einmal jedoch – KA Gießen – mit 1,4 mg/kg TS über dem EQS-Vorschlag). Dies gilt auch für vier von sechs IKA. Bei zwei IKA (I11; I12) war der Schwebstoff 2002 dagegen hochgradig mit Fluoranthen belastet (das 29- bis 270-fache des EQS-Vorschlags).

Für den PAK-Gehalt im *Klärschlamm* gibt es keine verbindlichen Vorgaben, wohl aber Normvorschläge (vgl. Übersicht 6.07.2). Mit 3,2-8,5 mg/kg TS liegen die EPA-PAK-Gehalte der Kommunalschlämme 2002/2003 unter dem Normvorschlag von Schnaak (20 mg/kg TS). Die MW für die Einzelparameter Fluoranthen (um 1 mg/kg TS), Benzo(b)fluoranthen (ca. 0,6 mg/kg TS) und Benzo(a)pyren (ca. 0,45 mg/kg TS) unterschreiten ebenfalls die entsprechenden Normvorschläge der LUFA Hameln von 3, 1,5 und 1 mg/kg TS. Dies gilt auch für die Maximalwerte. Zieht man den EU-Richtlinien-Vorschlag von 6 mg/kg TS für die Summe von 9 bzw. PAK heran, so lagen 2003 8 von 9 Kommunalschlämmen unter diesem Wert, bei einer KA (Darmstadt) wurde er geringfügig überschritten (6,1 mg/kg TS).

## *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Die seit 1996 bzw. 1991 erfolgte Bestimmung der EPA- bzw. TVO-PAK im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer lässt, wenn man die sechs durchgängig beprobten Gewässer zur Grundlage nimmt, keinen Trend der Belastung erkennen. Die Belastung erreicht 1997 ein Maximum, geht dann bis 2000 erkennbar zurück und steigt wieder an, ohne das vorhergehende Maximum zu erreichen. Dies zeigt sich an den Mittelwerten für die genannten Gewässer, aber z.B. auch an den Monatsbeprobungen des Main.

Bei den kommunalen Klärschlämmen ist ebenfalls kein eindeutiger Trend einer Belastungsminderung zu erkennen (TVO-PAK 3-4 mg/kg TS, EPA-PAK 5-6 mg/kg TS im Mittel aller beprobten Schlämme), jedoch gehen die Gehalte leicht zurück, was primär mit der Bereinigung einzelner Ausreißer zu tun hat.

Zu den Vergleichsdaten: Die hessischen PAK-Wasserwerte (Oberflächengewässer) sind nicht auffällig. In HLFU 1997 und HLUG 2003a angeführte Vergleichswerte für die 6 TVO-PAK im Schwebstoff aus anderen Bundesländern (1994; 1999-2001) zeigen, dass die hessischen wie die Vergleichswerte einander hinsichtlich Höhe und Belastungsspannen ähneln, wobei die hessischen Werte eher etwas moderater waren. Auch die hessischen PAK-Sediment-Werte aus der Mitte der 1990er Jahre weisen gegenüber den Vergleichswerten keine Besonderheiten auf; die Werte von Eddersheim (Main) sind jedoch, wie berichtet, ungewöhnlich hoch.

Bei den Kläranlagen unterscheiden sich die im Rahmen der orientierenden Messungen gewonnenen Befunde zum sehr geringen PAK-Gehalt im Abfluss-Wasser nicht von den Vergleichsdaten aus anderen hessischen Untersuchungen und aus NRW. Zum Schwebstoff im Ablauf lagen keine Vergleichsdaten vor. Beim Klärschlamm erwies sich die EPA-PAK-Belastung mit ca. 6 mg/kg TS ebenfalls als „normal“, wobei sie im Vergleich zu den Ruhrverbandsschlämmen, gemessen an dem 6-mg-Grenzwert der in Vorbereitung befindlichen EU-Klärschlammrichtlinie, etwas geringer belastet sind (die große Mehrheit der Schlämme lag 2003 unter 6 mg/kg TS, in der Ruhrverbandsuntersuchung war dies nur etwa die Hälfte der beprobten Klärschlämme). Auch für 1993/1994 war in HLFU 1997 festgestellt worden, dass die Klärschlammbelastung mit PAK in Hessen eher im unteren Bereich der Vergleichsdaten lag.

PAK-Profil: Für Hessen hatten sich für die erste Hälfte der 90er Jahre etwas niedriger Fluoranthen-Werte im Schwebstoff aus Oberflächengewässern im Vergleich zu Daten für Rhein, Elbe und Mosel ergeben, während der Benzo(a)pyren-Gehalt etwas höher lag. Ob es sich dabei um reale Unterschiede oder um analytische Differenzen handelt, kann hier nicht beurteilt werden. Beim Klärschlamm stimmte der Benzo(a)pyren-Gehalt der hessischen Schlämme weitgehend mit dem von Vergleichsschlämmen (Ruhrverband) überein.

## *3. Zusammenfassende Bewertung*

Die im Vergleich zu anderen Bundesländern eher moderate PAK-Belastung in den hessischen Gewässern ist in den letzten Jahren nicht signifikant zurückgegangen. Vorgegebene Grenzwerte und Normvorschläge werden generell nicht verletzt. Im Schwebstoff liegen die Werte fast durchgängig unterhalb des unverbindlichen EQS-Vorschlags (für Fluoranthen), doch wird dieser Wert weitgehend ausgeschöpft. Insofern ist denkbar, dass bei Niedrigwassereignissen ökologisch relevante PAK-Konzentrationen auftreten können. Dies gilt insbesondere für kleinere Gewässer mit

hohem Abwasseranteil, in denen durchweg eine erhöhte PAK-Konzentration gemessen wurde.<sup>8</sup>

Der Umstand, dass die PAK-Belastungen im Schwebstoff der Gewässer wie auch bei den kommunalen Kläranlagen (Schwebstoff im Abfluss, Klärschlämme) relativ stabil sind, kontrastiert zu den berichteten Immissionsminderungen bei den luftgetragenen PAK, von denen angenommen wird, dass sie auch eine Hauptquelle für die PAK-Gehalte in Gewässern sind (trockene und nasse Deposition). Dies könnte ein Hinweis auf die Bedeutung von Eintragsquellen für Oberflächengewässer sein, deren Dynamik über die Luftmessungen nicht erfasst wird. Neben den Einträgen der kommunalen Kläranlagen (Schwebstoff) sind insbesondere die punktuell sehr hohen PAK-Einträge aus einzelnen industriellen Kläranlagen auffällig, die produktionsspezifische Ursachen haben müssen, da sich die Einträge anderer IKA in der Größenordnung der „normalen“ Belastung von kommunalen Kläranlagen bewegen. Daneben fiel als punktuelle Eintragsquelle mit regionaler Ausstrahlung auch die Air Base Frankfurt/M. auf. Von Bedeutung können ggfs. auch Sediment-Remobilisierungen sein.

Der Unterschied, der offenbar in der PAK-Belastung zwischen den nordrhein-westfälischen und den hessischen Klärschlämmen besteht und im Zusammenhang mit dem geplanten 6-mg-Grenzwert der EU-Klärschlamm-Richtlinie diskutiert wurde, dürfte mit den regionalen Emissionsverhältnissen (höhere PAK-Luft-Emissionen in NRW, industrie- und verkehrsbedingt) zu erklären sein.

## **VI. Lit.**

- ATV-DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, Arbeitsgruppe IG-4.2 „Gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen“, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), in: KA-Abwasser, Abfall, 50, 2003, S. 222-228
- P. Behnisch, Isomerenspezifische Untersuchungen über Eintrag, Verbleib und Risikoabschätzung der nicht-, mono- und di-ortho-chlorierten Biphenyle in der Umwelt (Diss. Univ. Tübingen 1997), Konstanz 1997
- H.-J. Brauch/W. Jülich, IAWR-Rheinbericht '94-'95, Amsterdam 1996
- F. Braunisch et al., Organische Schadstoffe in kommunalen Kläranlagen, in: KA-Abwasser, Abfall, 50, 2003, S. 52-60
- V. Breitung et al., Verteilungsmuster polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in aquatischen Schwebstoffen und Sedimenten, in: Vom Wasser 83, 1994, S. 397-406
- D. Broman et al., Occurrence and dynamics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and other combustion related organic pollutants in the aquatic environment of the Baltic, in: Chemosphere 25, 1992, S. 125-128
- Cl. Castell-Exner/P. Seeliger, Die neue Trinkwasserverordnung, in: GWF Wasser-Abwasser 142, 2001, S. 68-77
- CEC 2004: Commission of the European Communities, COM(2004)98final v. 13.2.2004

---

<sup>8</sup> Z.B. beträgt beim Schwarzbach der mittlere Niedrigwasserabfluss (MNQ, 1 Tag/Jahr) knapp 36 Prozent des mittleren Abflusses (Pegelstände nach [www.hlug.de](http://www.hlug.de)). Im Main macht das 10%-Perzentil des Abflusses (37 Tage/Jahr) nur etwas mehr als ein Drittel (37 Prozent) des mittleren Abflusses aus (vgl. Gartiser 1999).



- CSTEE 2003: Opinion of the Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE) on "Questions to the CSTEE relating to scientific evidence of risk to health and the environment from polycyclic aromatic hydrocarbons in extender oils and tyres", European Commission, C7/GF/csteeop/PAHs/12-131103(D)03
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Weinheim [Wiley-VCH] 2002
- Dunlop/Goodyear, Hanau, pers. Mitt. 2004
- EU 2000: Working document on sludge, 3rd draft, Brüssel, 27.4.2000 (ENV.E.3/LM)
- S. Gartiser, Abschätzung des Beitrages kommunaler Kläranlagen an Schadstoffkonzentrationen in Oberflächengewässern, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox 11, 1999, S. 157-162
- R. Götz, Bericht über die Untersuchung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) in hamburgischen Gewässern, Hamburger Umweltberichte 42/93, Hamburg 1993
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- R. G. Harvey, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Weinheim u.a. [Wiley-VCH] 1997
- H. Hellmann, Vorschlag zur Auswertung von PAK-Kontaminationen, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 15.2004, S. 175-184
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- P. Ihle/B. Fritsche, Erfassung der Luftbelastung durch Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Bundesrepublik Deutschland anhand von Messdaten, UBA FB 20 04 22 66, Berlin 2003
- R. Klopp/H.-D. Eschke, Die Belastung von Klärschlämmen mit organischen Schadstoffen und ihre Bedeutung für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung, in: KA-Abwasser, Abfall 50, 2003, S. 746-754
- R. Koch/B. O. Wagner, Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, Weinheim [VCH] 1989

- D. Kollotzek et al., Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffe, Bd. 1, Umweltbundesamt, Texte 35/98, Berlin 1998
- LfU BaWü (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg), Stoffverhalten von gaswerksspezifischen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung Bd. 34/97, Karlsruhe 1997
- LUFA Hameln (Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Hameln), Zusammenstellung von Grenzwerten nach AbfKlärV und Medianwerte 1997, Hameln 1997
- Lufthansa, Werkstatt Reifen Frankfurt/M., pers. Mitt. 2004
- T. Petry et al., The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental risk associated with exposure to airborne mixtures of PAHs, in: Chemosphere 32, 1996, S. 639-648
- A. Rauterberg-Wulff, Tire wear as source of PAH, Stellungnahme des Umweltbundesamtes, Berlin o. J. (2003)
- St. Richter et al., POPs – Stand der Entwicklung zur Emissionsinventarisierung, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 13, 2001, S. 165-170
- Rütgers Chemicals, Castrop-Rauxel, pers. Mitt. Dr. Brüning, 2004
- W. Schnaak, Organische Problemstoffe im Klärschlamm und deren ökotoxikologische Bewertung bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, in: Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie: Leistungen und Ergebnisse – Jahresbericht 1995, S. 27-31
- J. van Genderen et al., Bestandsaufnahme und toxikologische Bewertung von organischen Mikroverunreinigungen, RIWA (Hrg.), Amsterdam 1994
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6\_TC2-COD(2006)0129)
- VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]  
[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)
- S. Y. Yuan et al., Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture, in. Chemosphere 41, 2000, S. 1463-1468
- S. Y. Yuan et al., Biodegradation of phenanthrene in river sediment, in. Chemosphere 43, 2001, S. 273-278

## 6.08 Zinnorganika

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 97-102; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 44-48; HLUG 2003a (für 1999-2001), S. 84-101  
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 52, 53a und b, 54-57

### I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen wurden insgesamt acht zinnorganische Verbindungen vornehmlich im Schwebstoff und im Klärschlamm bestimmt, nämlich

• Monobutylzinn (MBT)	• Dibutylzinn (DBT)	• Tributylzinn (TBT)	• Tetrabutylzinn (TTBT)
• Triphenylzinn (TPT)	• Monoctylzinn (MOT)	• Dioctylzinn (DOT)	• Tricyclohexylzinn (TcHT)

Monoctylzinn (MOT) und Tricyclohexylzinn (TcHT) wurden 1999 neu in die Untersuchung aufgenommen. Für die übrigen sechs zinnorganischen Verbindungen liegen durchgängig seit 1995, für vier (DBT, TBT, TTBT und TPT) bereits seit 1994 Messdaten vor.

Bei den Zinnorganika findet man sowohl Angaben in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS, die auf die Organozinnverbindung (OZV bzw. Organozinn-Kation) bezogen sind, als auch Angaben in  $\mu\text{g}$  Sn/kg TS, die sich nur auf den Zinn-Gehalt beziehen. Zur Umrechnung von  $\mu\text{g}$  OZV/kg TS auf  $\mu\text{g}$  Sn/kg TS können nachstehende Umrechnungsfaktoren angewandt werden:

Monobutylzinn 0,68	Dibutylzinn 0,51	Tributylzinn 0,41	Tetrabutylzinn 0,34
Triphenylzinn 0,34	Monoctylzinn 0,51	Dioctylzinn 0,34	Tricyclohexylzinn 0,32

Die Messergebnisse werden im folgenden im wesentlichen in  $\mu\text{g}$  OZV/kg TS angegeben. Soweit Vergleichsdaten und Zielvorgaben als  $\mu\text{g}$  Sn/kg TS-Werte vorliegen, wurden sie entsprechend umgerechnet.

Bei den organischen Zinnverbindungen handelt es sich um Umsetzungsprodukte von Zinn(IV)Halogeniden, bei denen die Halogenionen durch organische Reste ersetzt worden sind. Dies können z.B. Butyl-, Phenyl-, Octyl- oder Cyclohexyl-Reste sein. Die Eigenschaften der Zinnorganyle sind stark abhängig vom jeweiligen organischen Rest. Anwendungsbereiche von OZV betreffen die Stabilisierung von Polymeren und ihren Einsatz als Katalysatoren (MBT, DBT und DOT) sowie ihre Verwendung als Biozide und Wirkstoffe in Antifoulingfarben (TPT, TBT). Die *triorganischen* Zinnverbindungen sind besonders toxisch und umweltgefährlich; ihre Verwendung wurde bis 2003 schrittweise fast vollständig verboten. TBT ist prioritär gefährliche Substanz der WRRL. Die weniger giftigen mono- und diorganischen Verbindungen werden nach wie vor besonders als Kunststoff-(PVC-)Stabilisatoren eingesetzt.

**II. Verfügbare Messdaten**

<b>Übersicht 6.08.1: Organozinnverbindungen – Messdaten 1994-2003</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- Gewässer: Schwebstoff</b>	DBT, TBT, TTBT, TPT	1994-2003	wechselnde Zahl von Gewässern (6-16)
	MBT, DOT	1995-2003	wechselnde Zahl von Gewässern (6-16)
	MOT, TcHT	1999-2003	wechselnde Zahl von Gewässern (6-16)
	6 Zinnorganika (DBT, TBT, TTBT, TPT, MBT, DOT)	1995	Fulda, Hann.Mü.; Werra, Witzhausen (Qu.)
	8 Zinnorganika (DBT, TBT, TTBT, TPT, MBT, MOT, DOT, TcHT)	2001	Fulda, Hann.Mü.; Main, Birschofsheim (Qu.)
	6 Zinnorganika	1995-1998	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau
	8 Zinnorganika	1999-2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau
Sediment	6 Zinnorganika	1998/2000	Schwebstoff und Sediment hessischer Yachthäfen
<b>2. Kommunale Kläranlagen: Ablauf (Schwebstoff)</b>	8 Zinnorganika	2002/2003	9 bzw. 8 KKA
Klärschlamm	6 Zinnorganika	1995-1998	9 (1995: 8) KKA
	8 Zinnorganika	1999-2003	9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen: Ablauf (Wasser)</b>	DBT, TBT, TTBT	2003	6 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	8 Zinnorganika	2002/2003	5 bzw. 6 IKA
Klärschlamm	6 Zinnorganika	1995-1998	6 (1995: 4) IKA
	8 Zinnorganika 1999-2001	1999-2001	2 IKA
	8 Zinnorganika	2002/2003	6 bzw. 5 IKA

Qu.: Quartalsbeprobung

**III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

Zu den Organozinnverbindungen (OZV) liegen Übersichtsdarstellungen vor, auf die im folgenden Bezug genommen wird (Fent 1996, 1998; Kaiser et al. 1998; Kollotzek et al. 1998; Krinitz 1999; UBA/BgVV 2000; RPA 2002<sup>1</sup>; BUA 2003). Für die Toxizität der Organozinnverbindungen sind hauptsächlich Art und Anzahl der organischen Reste ausschlaggebend. Die Triorganika sind generell toxischer als die mono- und diorganischen Verbindungen sowie Tetrabutylzinn. Butyl- und Phenylverbindungen sind toxischer als Octyl- und Hexyl-Verbindungen.

<sup>1</sup> Das EU-Risk-Assessment zu Organozinnverbindungen (ohne Biozid-Verwendungen in Antifouling-Farben) war bei Abfassung dieses Berichts noch nicht abgeschlossen und in verschiedener Hinsicht umstritten. Vgl. RPA 2002 sowie CSTE 2003 und 2004. Der RPA-Bericht enthält u.a. keine Verweise auf schwebstoffgebundene OZV. Er wurde deswegen nur partiell herangezogen.

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Die nachfolgenden Angaben zu Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen stützen sich in erster Linie auf die genannten Übersichtsdarstellungen.

Umweltrelevante Anwendungen von *Mono- und Di-Organozinnverbindungen* betrafen in der Bundesrepublik in den 90er Jahren hauptsächlich den Einsatz von Octyl- und Butylzinn-Verbindungen als Thermo- und UV-Stabilisatoren in PVC (Verpackungen, Rohre/Wasserleitungen einschl. Trinkwasserleitungen, Bodenbeläge u.ä.; 1999 ca. 5.000 t/a, davon ca. 50 Prozent Butyl- und 35 Prozent Octyl-Verbindungen) sowie als Katalysatoren und Stabilisatoren bei der Herstellung von verschiedenen Polymeren (Autolackierung, Kleb- und Dichtstoffe u.a.; ca. 300 t/a 1999, zu mehr als 90 Prozent Butylzinn-Verbindungen). Octylzinnverbindungen dienen fast ausschließlich als PVC-Stabilisatoren (ORTEPA o.J.) und werden auch bei Verpackungsmaterialien, Kunststoffflaschen und Trinkwasserrohren als Stabilisatoren eingesetzt. Insgesamt ist für Ende der 90er Jahre von einem Einsatz von >2.000 t/a Butylzinn-Verbindungen (MBT, DBT) und ca. 2.500 t Octylzinnverbindungen (MOT, DOT) in Kunststoffen auszugehen. Rd. 180 t Butylzinnverbindungen wurden zur Glasvergütung (Beschichtung) verwendet.

Der Einsatz von OZV als Stabilisatoren betrifft neben Hart-PVC auch Weich-PVC, wie es z.B. für Fußbodenbeläge in Küchen eingesetzt wird. Hierauf entfielen etwa 5 Prozent der Anwendungen (Jahresverbrauch von >200 t). Bei Weich-PVC muss von einer deutlich größeren Freisetzungsrate von OZV als bei Hart-PVC ausgegangen werden. Bei PVC ist Leaching von MBT und DBT nachgewiesen worden (Quevauviller et al. 1991). Nach Hersteller-Auskunft werden OZV-Stabilisatoren für Fußbodenbeläge in Deutschland seit etwa drei Jahren nicht mehr eingesetzt (Crompton 2004), jedoch dürfte, da es sich um langlebige Bodenbeläge handelt, hier eine auch zukünftig relevante Emissionsquelle vorliegen. In einer jüngeren Untersuchung aus Hamburg wurden in Hausstaub hauptsächlich die Kunststoffadditive MBT, DBT und MOT nachgewiesen (Hamburg 2002). Insgesamt ist der Verbrauch an OZV-Stabilisatoren in der EU seit 1995 (ca. 12.000 t) auf etwa 16.000 t (1999/2001) gestiegen, wobei das Verhältnis von Octyl- zu Butyl-OZV-Stabilisatoren bei etwa 2:1 liegt (RAP 2002).

Mono- und Dibutylzinnverbindungen fanden sich auch bei PVC-bedruckten Textilien (z.B. Bundesliga-Trikots; Greenpeace 2000) sowie in kleinen Mengen zwecks „Topfkonservierung“ (biozide Wirkung) in Farben und Lacken (Reifferscheid/Heimbrecht 2000).

*Triorganische Zinnverbindungen:* Die toxischeren *Tributylzinnverbindungen* werden in Deutschland seit 1990 im Holzschutz – früher ein wichtiger, heute vermutlich noch alllasten- bzw. entsorgungsrelevanter Anwendungsbereich – sowie bei Leder und Papier nicht mehr eingesetzt. Bis 1999 dienten sie zur bioziden Ausrüstung von Schwergeweben (LKW-Planen, Zelte, Markisen usw.; Einsatzmengen unbekannt) und von Silikondichtungsmassen u.a. im Sanitärbereich (<10 t/a), sowie bis 1994 zur bioziden Ausrüstung von Dachbahnen (ca. 150 t/a). Auch hier handelt es sich meistens um langlebige Anwendungen, aus denen auch zukünftig noch kontinuierliche Elutionsverluste und Umwelteinträge zu erwarten sind (UBA 2000). Für die bioziden Anwendungen sind im Vergleich zur Kunststoffstabilisierung deutlich höhere Emissionsraten anzunehmen.

Hauptanwendungsgebiet von TBT waren bis 2002 Antifouling-Farben zum Schiffsanstrich (150 t/a). 1999 wurden in Deutschland rd. 3.000 t Tributylzinn-Verbindungen für

Antifouling-Farben hergestellt, wovon 95 Prozent in den Export gingen. Bei Binnenschiffen wird jedoch nach übereinstimmender Auskunft von Reederei-, Werft- und Behördenvertretern in über neunzig Prozent der Fälle auf Antifouling-Anstriche verzichtet, da der in Binnengewässern auftretende Aufwuchs an der Außenhaut (hauptsächlich Algen) anders als bei brack- und seewassergängigen Schiffen schwächer ist und relativ einfach entfernt (abgewaschen oder mit Wasser abgestrahlt) werden kann. Dies gilt auch für sog. Verschlussorgane für den Schiffsbetrieb (Schleusentore, Wehre usw.). Allerdings sind TBT-Anwendungen in diesen Bereichen aus der Vergangenheit durchaus bekannt (u.a. auch bei Behördenfahrzeugen), so dass für Binnengewässern nicht ausschließlich die TBT-Anstriche von Sportbooten von Bedeutung sind (BAW 2004, Dettmer 2004, Hitzler 2004).

In der EU sind zinnorganische Verbindungen in anwuchsverhindernden Anstrichen für Schiffe unter 25 m Länge bereits seit 1989 verboten. Dieses Verbot wurde nach verschiedenen Anläufen in der EU 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. Das Verbot gilt u.a. auch für ihre Verwendung als Biozide in Farben, deren Komponenten nicht chemisch gebunden sind, und bei der Aufbereitung von Brauchwasser (mit der 5. VO zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen v. 15.10.2002 in deutsches Recht umgesetzt).

Wie erwähnt ist Tributylzinn herstellungsbedingt in Mono- und Dibutylzinn-Gemischen als Verunreinigung enthalten. Bezogen auf die o.a. Stabilisator/Katalysator-Anwendungen von MBT und DBT besonders in Hart-PVC u.a. für Wasser- und Abwasserrohre rechnet das UBA mit einem Anteil von 1 Prozent oder ca. 50 t/a Verbrauch. Bei Stabilisator-Gemischen in PVC-Fußböden wurden jedoch z.T. bedeutend höhere TBT-Anteile gefunden (1-10 Prozent, Maximum 78 Prozent, Brian 2000). Bei so hohen Anteilen kann es sich freilich nicht um „herstellungsbedingte Verunreinigungen“ handeln.

TBT wurde auch in Trikotagen und Textilien, Bettwäsche und Windeln sowie Intimhygieneartikeln nachgewiesen, in letzteren auch DOT (BgVV 2000; BUA 2003). Eine Quelle von TBT im aquatischen Milieu kann schließlich auch TTBT sein, das zu TBT abgebaut wird.

*Triphenylzinn* wurde in der Vergangenheit als zusätzlicher Antifouling-Wirkstoff in TBT-Schiffsfarben – jetzt nach 2002/62/EG verboten – sowie als fungizider Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln verwendet, die in Deutschland bei Zuckerrüben und Hopfen bis 1997 sowie bei Kartoffeln gegen Kartoffelfäule bis zum Entzug der Zulassung im Jahr 2001 eingesetzt wurden. Schwerpunkt der Kartoffelanwendung war Kollotzek et.al. (1998) zufolge Schleswig-Holstein. *TcHT* ist Basis des in der Bundesrepublik zugelassenen PSM-Wirkstoffs Azocyclotin gegen Milben (Akarizid; vgl. IVA 2000).

Zwischen 1991 und 1999 reduzierte sich der Einsatz der als Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff verwendeten triorganischen Zinnverbindungen bereits von ca. 260 auf ca. 60 t/a. Davon entfielen 97 Prozent auf Fungizide, d.h. TPT (Kaiser et al. 1998; UBA/BgVV 2000). Diese TPT-Verbindungen (Fentinacetat und -hydroxyd) werden derzeit nach 91/414/EWG (EG-Pestizid-Richtlinie) auf ihre zukünftige Zulassung überprüft; das Umweltbundesamt votiert wegen der hohen Ökotoxizität besonders

gegenüber Fischen gegen eine entsprechende Aufnahme in den Anhang I (Positivliste) der Pestizidrichtlinie 91/414/EWG.

Die jährlichen Einsatzmengen von triorganischen Zinn-Verbindungen bilanzieren sich für Mitte/Ende der 90er Jahre also wie folgt: Ca. 150 t/a für Dachbahnen, ca. 150 t/a für Schiffsanstriche, ca. 50 t/a Verunreinigung in Stabilisatoren und ca. 60 t/a als Pestizide (Kartoffelanbau). Zu sonstigen bioziden Anwendungen in der Vergangenheit (Holzschutzmittel, technische Textilien etc.) liegen keine näheren Angaben vor.

*Industrielle Zwischenprodukte:* Tetrabutylzinn ist ein Vorprodukt für die Herstellung von Mono- und Dibutylzinnverbindungen ohne eigenständige Verwendung. Gleiches gilt für Tetraoctylzinn und Trioctylzinn, die wie TTBT quantitativ bedeutende industrielle Zwischenprodukte sind, in diesem Fall für die Herstellung von MOT und DOT, selbst aber keine Anwendungsbedeutung haben (Crompton 2004).

Aus den angegebenen Verwendungen ergeben sich potentielle Eintragspfade von OZV in Oberflächengewässer. Neben unmittelbar gewässerrelevanten Schiffsanstrichen und Produktionsstandorten sowie Deponien waren in den Berichtsjahren die in nachweisbarem Maße aus Kunststoffen wie Hart-PVC für Wasser- und -Abwasserrohre, in stärkerem Maße aus Weich-PVC-Fußbodenbelägen (Abrieb, Wischwasser) und Verpackungsmaterialien, aus sanitären Dichtungsmassen, aus Dachbahnen, Schwertextilien, früher aufgetragenen Holzschutzmitteln usw. auftretenden Elutionen, ferner TBT-Auswaschungen aus Textilien und Bettwäsche im Spurenbereich (Appel et al. 2000; BUA 2003) für kommunale Abwässer relevant, außerdem Einträge aus der erwähnten Anwendung als Fungizid und Akarizid.

Bei der Beurteilung der Funde ist zu berücksichtigen, dass MBT und DBT auch Abbauprodukte von TBT bzw. TTBT darstellen. Bei MOT und DOT gibt es kein TBT vergleichbares Vorprodukt mit eigenständiger Anwendung, sondern nur Tetra- und Trioctylzinn als industrielle Zwischenprodukte.

*Zusammenfassend* kann konstatiert werden, dass die *bestimmungsgemäß* umweltoffenen Anwendungen von *triorganischen* Zinnverbindungen unter dem Eindruck ihrer ökotoxischen Wirkungen (insbesondere bei marinen Organismen) schrittweise bis zu ihrem fast vollständigen Verbot ab 2003 reduziert wurden (Biozidausrüstungen, Schiffsfarben, Pestizide u.a.). Dies gilt für die als Kunststoffadditive eingesetzten *Mono- und Diorganozinnverbindungen* nicht, deren Verbrauch stabil geblieben ist (RAP 2002; Crompton 2004). Mengenmäßig standen in der Vergangenheit beim Jahresverbrauch etwa 5.000 t/a Kunststoffstabilisatoren primär für Hart-PVC (MBT, DBT, MOT, DOT) rd. 400 t/a triorganische Zinnverbindungen gegenüber, die größtenteils bestimmungsgemäß umweltoffen eingesetzt wurden, wobei nur ein Teil der Antifouling-Anwendungen für Binnengewässer relevant sind. Stoffstrom-Angaben zur Umweltfreisetzung liegen nicht vor, doch ist davon auszugehen, dass in der Vergangenheit bei den wasserrelevanten Emissionen die umweltoffenen TBT/TPT-Anwendungen gegenüber den vergleichsweise schwach emittierenden Stabilisatoranwendungen deutlich dominierten.

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Da sich mono-, di-, tri- und tetraorganische Verbindungen hinsichtlich ihrer Toxizität in merklicher Weise unterscheiden, werden die Gruppen nachfolgend getrennt betrachtet. Vorweg einige *allgemeine Angaben*:

Grundsätzlich zeigen die Zinnorganika auf Grund geringer Wasserlöslichkeit, niedrigen Dampfdrucks und hoher Adsorptionstendenz eine starke Schwebstoffaffinität. Die Wasserlöslichkeit des jeweiligen Chlorids (in mg/L) wird wie folgt angegeben: TBT 0,1, MOT 0,2, DOT 1, MBT 8,1 und DBT 36 (RPA 2002). Trotz des längeren Alkylrestes ist DBT demnach wasserlöslicher als MBT. Die Phasenverteilung der Zinnorganika (Wasser-Schwebstoff-Sediment) in Süßwasser ist von zahlreichen äußeren Faktoren abhängig (u.a. pH, Schwebstoffgehalt, Korngrößenverteilung usw.) und streut daher stark. Für die Elbe gewonnene Wasser-Schwebstoff-Verteilungskoeffizienten belegen, dass MBT und DBT eine geringere Affinität zu Feststoffpartikeln haben als TBT und zu einem etwas größeren Anteil im Wasser gelöst vorliegen. In Kläranlagen bindet sich TBT offenbar stärker an den Klärschlamm als Mono- und Dibutylzinn (vgl. Krinitz et al. 1999).

Die OZV sind wesentlich toxischer als die anorganischen Zinnverbindungen. Sie stellen, wie weiter unten im einzelnen belegt, schon im ng/L-Bereich eine Bedrohung für aquatische Organismen dar. Alle vier Butylzinn-Verbindungen haben z.B. genotoxische Eigenschaften (Kuballa et al. 1995). TBT gehört zu den giftigsten bewusst in Gewässer eingetragenen Substanzen.

Der Abbau von Butylzinnverbindungen erfolgt auf abiotischem oder biotischem Weg, wobei der Biota-Besatz nach Menge und Art von wesentlicher Bedeutung ist. Der biologische Abbau scheint in Wasser und Sediment der entscheidende Abbauweg für TBT zu sein. Im Licht ist die Abbaugeschwindigkeit größer. Für Sediment werden für die verschiedenen Organozinnverbindungen sehr unterschiedliche und z.T. sehr lange Halbwertszeiten berichtet, die im Fall von marinen Sedimenten bei TBT im Bereich von Monaten bis zu mehreren Jahren liegen, im Süßwasser jedoch kürzer sind. Die Halbwertszeiten von DBT und MBT scheinen in ähnlichen Größenordnungen zu liegen wie beim TBT, doch verläuft der Abbau zum DBT und MBT rascher als der MBT-Abbau, so dass bei TBT-Abbau eine (zeitweilige) MBT-Anreicherung zu beobachten ist (vgl. Kollotzek et al. 1998, Kaiser et al. 1998; Krinitz et al. 1999; Brandsch et al. 2002; Crompton 2004).

Die Abstufung in der Toxizität der verschiedenen OZV kann der nachstehenden Übersicht 6.08.2 zu LC<sub>50</sub>- und EC<sub>50</sub>-Werten (jeweils 50 Prozent der Versuchspopulation betreffende Letal- bzw. Effekt-Konzentrationen) entnommen werden. Sie lässt die unterschiedliche Wirkung der einzelnen OZV auf verschiedene Organismen erkennen. TBT zeigt die niedrigsten Wirkkonzentrationen.

**Übersicht 6.08.2: Zinnorganika – Toxizität: LC<sub>50</sub>- und EC<sub>50</sub>-Werte (µg/L; EC<sub>50</sub>-Werte in eckigen Klammern)**

Parameter	Daphnia magna	Fische	Bakterien	Algen
Tetrabutylzin (TTBT)	1.500	10.000	50	32-500
Tributylzinn (TBT)	2-36 [6-30] <sup>1</sup>	6-50; 3,5-10 <sup>2</sup> [3,6] <sup>2</sup>	[1-16]	[0,06-3] [0,02-31] <sup>2</sup>
Monobutylzinn (MBT)	[25.000-49.000] <sup>2</sup>			
Dibutylzinn (DBT)	[660-900]	600-4.000	[220]	[40-7.000]
Triphenylzinn (TPT)	10-200	19-160	[16-800]	[1-2]
Diocetylzinn (DOT)	[5-8.000]			[1,5]

Nach Kollotzek et al. 1998; <sup>1</sup> ergänzt nach RPA 2002; <sup>2</sup> ergänzt nach BUA 2003.

*Triorganische Zinnverbindungen* haben hohe Toxizität. TBT, TPT und TcHT werden als Biozide eingesetzt. Die toxischste und am besten untersuchte Verbindung ist



TBT. Triorganozinn wirken auf Gewässerorganismen, insbesondere Fische, schon in sehr geringen Konzentrationen toxisch. Für TBT wird als niedrigster Wert für Fisch eine 91-Tage NOEC (no observed effect concentration) von 5 ng/L angegeben (BUA 2003). Bei TPT können Konzentrationen zwischen 0,15 und 3,9 µg/L bereits bewertungsrelevante Effekte auslösen.

Die Toxizität des ebenfalls als PSM-Wirkstoff eingesetzte TcHT liegt in einer mit TPT vergleichbaren Größenordnung (vgl. IVA 2000; BgVV 2000).

*Verteilungs-, Anreicherungs- und Abbauverhalten:* Die OZV haben eine starke Tendenz zur Adsorption an Feststoffpartikel. Für TBT werden Schwebstoff-Wasser-Koeffizienten von 1.000-100.000 genannt (Kuballa/Griebe1995). In drei Elbe-Proben betragen die schwebstoffgebundenen Anteile bei MBT 65 Prozent, bei DBT 50 Prozent, bei TBT 75 Prozent und bei TTBT bis zu 99 Prozent (Kuballa et al. 1995).

Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient für TBT ( $\log K_{OW}$ ) wird mit 3,2-3,8 angegeben; es werden Biokonzentrationsfaktoren von 1.000-10.000 genannt (BUA 1989, 2003). In der Leber von Fischen wurden BCF-Werte von 4.500 bis 9.000 gemessen; die drei anderen Butylzinn-Verbindungen zeigen in Fisch niedrigere Anreicherungen (Kuballa et al. 1995).

Der nachgewiesene photolytische Abbau von TBT in Gewässern wird durch Schwebstoff(bindung) und dadurch verminderte Einstrahltiefe in den Wasserkörper abgeschwächt. Hydrolyse spielt keine Rolle. (BUA 2003)

TBT kann von Wirbeltieren und Wirbellosen über DBT und MBT zu anorganischem Zinn abgebaut werden. Das Abbauvermögen der einzelnen Organismen-Arten ist dabei sehr unterschiedlich entwickelt (vgl. Fent 1996, 1998; Krinitz 1999). Die höher entwickelten Organismen verfügen i.d.R. über bessere Metabolisierungs- und Ausscheidungssysteme. Bei Mollusken ist dieser Abbaumechanismus jedoch nur schwach ausgebildet, was zur Anreicherung von TBT und besonderen Schadeffekten führt (Fent 1996).

Der mit 4,1 angegebene  $\log K_{OW}$  für TPT lässt Akkumulation in Organismen und Sediment erwarten (Duft et al. 2002, 2003). In Fisch wurden BCF-Werte von 100 - >930 bestimmt (Becker/Bringezu 1992). Fische bauen TPT offenbar schlechter ab als TBT. TPT, das im Gegensatz zu TBT kaum phytotoxisch ist, wird wegen seiner bioziden Wirkung als PSM-Wirkstoff eingesetzt. Entsprechende Pflanzenschutzmittel beinhalten aufgrund der hohen Ökotoxizität von TPT auch bei bestimmungsgemäßem Gebrauch ein unverträglich hohes Risiko für aquatische Ökosysteme (UBA/BgVV 2000).

*Endokrine Wirkung:* Die indirekt endokrine (androgene) Wirkung von TBT durch Hemmung des Androgen-Abbaus und dadurch bedingte Steigerung der Testosteron-Spiegel bei weiblichen Schnecken äußert sich im sog. Imposex-Phänomen mit Ausbildung zusätzlicher männlicher Geschlechtsorgane, was im fortgeschrittenen Stadium zur Sterilität führt. Der Effekt wird bei limnischen Schnecken bei einer Konzentration von 0,08 µg/L TBT beobachtet (UBA 2001). Süßwasserschnecken können für TBT-Effektmonitoring herangezogen werden (Schulte-Oehlmann 1999). Daneben wird bei der marinen Strandschnecke *Littorina littorea* „Intersex“ beobachtet, die Reduktion weiblicher Geschlechtsorgane unter Einfluß von TBT-Konzentrationen im

ng/L-Bereich. Vergleichbare „vermännlichende“ Effekte zeigen sich auch bei Fischen: In hessischen Oberflächengewässern wurden an Standorten mit einer erhöhten TBT-Belastung des Sediments (besonders Schiersteiner Hafenbecken und Lampertheimer Altrhein) vermehrt frühreife Flussbarschmännchen („Supermännchen“) gefunden. Laborexperimente mit Stichlingen legen nahe, dass dieser Effekt auf TBT ursächlich zurückzuführen ist (Allner et al. 1999, 2000; s.u.).

Auch TPT hat endokrine (androgene) Wirkung. Bei der im Süßwasser-Sediment lebenden und sich parthenogenetisch fortpflanzenden Zwergdeckelschnecke bewirkt TPT einen drastischen, konzentrationsabhängigen Rückgang der Embryonenproduktion. Als LOEL wurden 10 µg TPT-Sn/kg Sediment bestimmt; der berechnete EC<sub>50</sub>-Wert liegt mit 0,72 µg TPT-Sn/kg noch niedriger. (Duft 2003)

Neben den genannten ökotoxischen Effekten ist die Immuntoxizität der triorganischen TBT-, TPT- und TcHT-Verbindungen hervorzuheben; TBT zeigt hier im Ratten-Experiment bei 0,25 mg/kg Körpergewicht/Tag immunschädigende Wirkung, während diese Effektschwelle für TPT etwa um den Faktor 10 höher liegt (vgl. Fent 1998; Appel 2000; UBA/BgVV 2000).

TBT erfüllt weitgehend die Kriterien für POPs (persistent, bioakkumulierend, toxisch, durch Ferntransport verbreitet; vgl. Luthardt et al. 2001).

Zu *Mono- und di-organische Zinnverbindungen* liegen offenbar wenig Informationen vor. Diese OZV haben im Vergleich zu den triorganischen Verbindungen im allgemeinen eine geringere Toxizität. Die Immuntoxizität von Dialkylverbindungen (DBT und DOT) scheint ähnlich ausgeprägt zu sein wie die der triorganischen Verbindungen, während die Monoalkylverbindungen (MOT, MBT) schwächer wirken (vgl. Appel 2000). UBA/BgVV (2000) verweisen auf die Verunreinigung von mono- und dialkylierten Zinn-Verbindungen mit korrespondierenden toxischeren Trialkyl-Verbindungen (normalerweise 1 Prozent, jedoch wurden deutlich höhere Anteile gefunden, s.o.).

*Einstufungen:* Nach Einstufung entsprechend 91/155/EG (Einstufungsrichtlinie) sind Mono- und Dibutylzinnverbindungen (Handelsprodukte) nicht leicht biologisch abbaubar, wassergefährdend (WGK 2; Monobutylzinnchlorid: WG 1) sowie schädlich für Wasserorganismen (R52) und in Gewässer längerfristig potentiell schädlich (R53). Mono- und Dioctylzinnverbindungen (ebenfalls Handelsprodukte) sind gleichermaßen nicht leicht biologisch abbaubar, ebenfalls wassergefährdend (WGK 2) sowie in Gewässern längerfristig potentiell schädlich (R53). (Crompton 2003) TBT-, TTBT- und TPT-Verbindungen gehören der WGK 3 an.

Tributylzinnverbindungen stehen auf der Liste der Prioritär gefährlichen Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG), Organozinnverbindungen als Gruppe auf der Prioritätenliste der OSPAR-Kommission (OSPAR 2002). Auf das Risk-Assessment zu OZV (Anwendung in PVC, Konsumprodukten, Holzschutzmitteln u.ä., nicht bei Schiffsanstrichen und bei Verwendungen mit Lebensmittelkontakt) war verwiesen worden (RPA 2002; CSTE 2003, 2004).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Die hohe Toxizität der OZV spiegelt sich in der großen Zahl sehr niedriger Zielwerte für vier der acht untersuchten OZV – Tetra-, Tri- und Dibutylzinn sowie Triphenylzinn – in Oberflächengewässern wider, die sich entsprechend dem Verteilungsverhalten

der OZV auf die Wasser- und auf die Schwebstoff-Phase beziehen (vgl. Übers. 6.08.3). Nur seitens der ARGE Elbe liegt eine Zielvorgabe vor, die alle OZV im Schwebstoff betrifft.

<b>Übersicht 6.08.3: Zinnorganika – Bewertungsgrundlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte: QZ/QN/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	Dibutylzinn-Kation	0,01 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
	Dibutylzinn-Verbindungen	0,8 µg/L (A)	IKSR
	Tributylzinn	0,0002 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		0,0001 µg/L (A)	LAWA
		0,001 µg/L (A)	IKSR
		0,1 µg/L (T)	LAWA
	Tetrabutylzinn	0,001 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
		0,001 µg/L (A)	IKSR
		0,1 µg/L (T)	LAWA
	Triphenylzinn-Kation	0,0005 µg/L	VO-WRRL
	Triphenylzinn	0,5 ng/L (A)	LAWA
		0,1 µg/L (T)	LAWA
0,005 µg/L (A)		IKSR	
Schwebstoff	Organozinnverbindungen	je 25 µg Sn/kg TS	ARGE Elbe
	Dibutylzinn-Kation	100 µg/kg TS	76/464/EWG; VO-WRRL
	Tributylzinn-Kation	25 µg/kg TS	Qualitätskriterium UBA <sup>1</sup>
	Tributylzinn	2 µg/kg TS (A)	LAWA
		25 µg/kg TS (A + SuS)	IKSE
	Tetrabutylzinn	40 µg/kg TS	76/464/EWG; VO-WRRL
	Triphenylzinn-Kation	20 µg/kg TS	VO-WRRL
	Triphenylzinn	10 µg/kg TS (A)	LAWA
Sediment	Tributylzinn	25 µg/kg TS	IKSE
Klärschlamm	Trubutylzinnoxid	10 mg/kg TS	Schnaak 1995

(A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (SuS): Schutzgut Schwebstoff und Sediment; (T): Schutzgut Trinkwasserversorgung; <sup>1</sup> Qualitätskriterium nach UBA 2003, Tab. B.1.5.

#### **IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends**

##### **1. Zinnorganika im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2003**

###### **1.1 Die Ergebnisse 2002/2003**

OZV im Schwebstoff wurden 2002 bei sechs (Main, Nidda, Rodau, Schwarzbach, Lahn und Fulda), 2003 bei acht Gewässern untersucht (zusätzlich die Weschnitz und die Eder am Ablauf des für Wassersport beliebten Edersees). Wie in den Vorjahren konnten von den acht OZV zwei nicht (Tricyclohexylzinn; allerdings relativ hohe BG) oder fast nicht (Tetrabutylzinn) nachgewiesen werden (vgl. Tab.6.08.1). Es dominiert wie 1999-2001 (vgl. HLUG 2003a) die Belastung mit Mono- und Dibutylzinn.

Die Mittelwerte für die einzelnen Gewässer betragen 2002/2003 für MBT 10-139, für DBT 7-140 µg/kg TS und für Dioctylzinn (DOT) 6-54 µg/kg TS. Monoctylzinn, Tributylzinn und Triphenylzinn weisen geringere Werte auf (MOT: 3-26 µg/kg TS; TBT: 2-20 µg/kg TS; TPT: 1-12 µg/kg TS). Die Tabelle weist kleinere, abwasserreiche Gewässer (Schwarzbach, Rodau, Weschnitz) als stärker belastet aus.

**Tab. 6.08.1: Zinnorganika im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 2002/2003 ( $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )<sup>1</sup>**

Parameter	BG <sup>2</sup>	Werte	Mittelwerte	Oberflächengewässer mit erhöhter Belastung
Monobutylzinn	0,7-11,3	5,6-152,0	9,7-139,0	Rodau (139), Schwarzbach (90), Weschnitz (58)
Dibutylzinn	0,7-11,3	6,1-169,0	7,1-140,0	Rodau (140), Schwarzbach (81), Weschnitz (44)
Tributylzinn	0,7-11,3	<BG (4,7)-21,9	2,1-20,4	Schwarzbach (20)
Tetrabutylzinn	0,7-2,0	<BG-3,0	-	
Triphenylzinn	0,7-11,3	<BG-13,2	1,4-12,2	Schwarzbach (12), Nidda (6)
Monooctylzinn	0,7-11,3	<BG-30,5	2,6-25,6	Weschnitz (26), Rodau (22), Schwarzbach (14),
Diocetylzinn	0,7-11,3	<BG-61,5	5,5-54,1	Weschnitz (54), Rodau (26), Schwarzbach (22)
Tricyclohexylzinn	1,7-28,4	<BG	-	

<sup>1</sup> 2002 sechs, 2003 acht Gewässer. <sup>2</sup> Die BG lag 2002 für 6 der 8 OZV bei 1,04-2,04  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ , für TTBT bei 1,1-2,0 und für TcHT bei 3,1-15,6  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ; 2003: für alle OZV bis auf TcHT bei 0,7-2,4  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ , in der Eder (Ablauf Edersee) 1,4-11,3  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ . BG für TcHT 2003: 1,7-28,4  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ .

In der Eder (Ablauf Edersee) traten im September und Dezember 2003 mit 21,4 bzw. 18,2  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  TBT zwei erhöhte Einzelwerte auf, die auf Sportbootbetrieb hindeuten.

### 1.2 Zielwertüberschreitungen

Der Zielwert für das *DBT-Kation* (100  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ , QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRL) wurde in der Rodau 2002 mit 140  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  überschritten; darüber hinaus wurde der halbe Zielwert 2002 im Schwarzbach (81  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) und 2003 in Rodau (65  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) und Schwarzbach (58  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) verletzt, in der Weschnitz mit 44  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  dagegen gerade noch unterschritten. Beim *TBT-Kation* (Qualitätskriterium nach UBA 2003 von 25  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) lagen die Werte im Schwarzbach 2002 und 2003 über dem halben Wert. Für das *TPT-Kation* wird in der VO-WRRL eine QN von 20  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  vorgegeben. Im Schwarzbach wurde die halbe QN 2002 überschritten.

Die Zielvorgaben der LAWA für TBT im Schwebstoff (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften, 2  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) wurden 2002 und 2003 an allen Messstellen überschritten. Über der LAWA-ZV für TPT (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften, ZV 10  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) lag 2002 der Schwarzbach, über der halben ZV 2002 die Nidda und 2003 der Schwarzbach.

Bei Umrechnung auf  $\mu\text{g Sn}/\text{kg TS}$  ergibt sich 2002/2003 eine Überschreitung der Zielvorgabe der ARGE Elbe (25  $\mu\text{g Sn}/\text{kg TS}$  für alle OZV) in den beiden abwasserreichen Gewässern mit der höchsten OZV-Gesamtbelastung (Rodau und Schwarzbach) für MBT und DBT; außerdem wird der Wert für MBT 2002 in Nidda und Fulda sowie 2003 in der Weschnitz überschritten.

### 1.3 Vergleich mit den Befunden seit 1994/1995

Für die sechs durchgehend beprobten Oberflächengewässer sind in Tab. 6.08.2 die OZV-Befunde seit 1995 als Summenwerte der einzelnen Parameter zusammengestellt.

Anhand der Mittelwerte 1995-2003 und des Belastungsvergleichs 2002-03/1996-97 lässt sich erkennen, dass die OZV-Belastung in unterschiedlichem Maße zurückgegangen ist.

Bei den beiden Hauptkontaminanten MBT und DBT sowie bei TBT liegen alle Werte ab 1998 unter dem langjährigen Mittelwert (Ausnahme MBT 2002). Die Messwerte 2002 sind allerdings bei fast allen Parametern gegenüber den vorhergehenden Jahren (zurück bis 1997) erhöht (Ausnahme: TPT). Auch bei TPT zeichnet sich eine Verminderung der Belastung des Schwebstoffs seit Ende der 90er Jahre ab. Am ausgeprägtesten ist die Minderung bei DBT, TPT und TBT, am schwächsten bei MBT und DOT. Die regulierten triorganischen Zinnverbindungen nehmen also stark ab. Der Rückgang von DBT und MBT dürfte (primär?) auf die Abnahme des TBT-Eintrags zurückzuführen sein, da beide auch Abbauprodukte von TBT darstellen. Der deutlich langsamere Rückgang von MBT im Vergleich zu DBT dürfte mit der größeren Stabilität von MBT zusammenhängen (Crompton 2004), evtl. auch der etwas größeren Wasserlöslichkeit von DBT. Die MOT-Gehalte sind 1999-2003 unverändert. Ob die DOT-Konzentrationen wirklich rückläufig sind, kann anhand der vorliegenden Daten noch nicht entschieden werden.

**Tab. 6.08.2: Zinnorganika im Schwebstoff von sechs hessischen Oberflächengewässern 1995-2003 ( $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ) Summenwerte**

Parameter	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	MW 1995-2003	2002-03/1995-97 in %
Monobutylzinn	-	97	57	40	42	52	39	69	34	54	66,9
Dibutylzinn	106	158	163	65	42	48	47	53	29	79	25,5
Tributylzinn	37	33	26	16	9	10	10	11	7	18	30,5
Tetrabutylzinn	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	-	-
Triphenylzinn	22	18	12	12	10	11	7	5	3	11	26,7
Monooctylzinn	-	-	-	-	9	9	7	12	8	9	-
Diocetylzinn	16	16	18	12	19	12	14	14	12	15	82,4
Tricyclohexylzinn	-	-	-	-	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	-	-

Werte > MW grau unterlegt.

**Zielwertvergleich:** Die Tabelle zeigt, dass bei den MW der sechs hessischen Oberflächengewässer die Zielwerte für DBT (100  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ , nach 76/464/EWG und VO-WRRL) und TBT (25  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ , UBA-Qualitätskriterium) 1995-1997 überschritten wurden; der halbe Zielwert wurde bei DBT 1998 und 2002 überschritten, bei TBT 1998. Bei TPT lagen die Werte 1995 über der QN nach VO-WRRL (20  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ), 1996-2000 bei oder über der halben QN. Die LAWA-Zielvorgabe (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) für TBT von 2  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  wurde regelmäßig überschritten, die LAWA-Zielvorgabe (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) für TPT von 10  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  bis 2000. Die Vorgabe der ARGE Elbe (25  $\mu\text{g Sn}/\text{kg TS je OZV}$ ) wurde bei MBT bis 2002, bei DBT bis 1998 und 2002 verletzt.

In den einzelnen Gewässern traten in der Vergangenheit bei den sechs aufgeführten Fließgewässern folgende Zielwert-Überschreitungen auf:

- **DBT** (100  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ): Schwarzbach 1996-1998; Nidda 1996/97; Rodau 1995-1998, 2000-2002; Weschnitz 1996/97.
- **TBT** (25  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ): Schwarzbach 1996/97; Nidda 1995/96; Rodau 1995-1997; Lahn 1996; Fulda 1995-1996; Weschnitz 1997.
- **TPT** (20  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ ): Schwarzbach 1996, 2000; Nidda 1995-1997, 1999; Rodau 1995, 1998.

Die aktuelle OZV-Belastung der Gewässer wird von den mono- und dialkylierten OZV bestimmt (MBT, DBT, MOT, DOT), auf die 2002/2003 zusammen rd. 90 Prozent der OZV-Belastung (gemessen an den fünf regelmäßig nachgewiesenen OZV) entfiel. Leider kann für das Verhältnis von mono- und diorganischen zu triorganischen OZV kein langfristiger Vergleich angestellt werden, da MOT erst ab 1999 analysiert wurde. Immerhin, 1999 und 2000 betrug der Anteil der nachweisbaren Triorganika an den fünf OZV knapp 15 Prozent, hat sich also bis 2002/2003 (ca. 10 Prozent) bemerkbar vermindert.

Die Verminderung der Belastung mit OZV zeigt sich auch bei den einzelnen Gewässern. Als Indikator wurde der MW der Belastungssumme von fünf 1996-2003 regelmäßig analysierten und nachweisbaren OZV gewählt (Tab.6.08.3). Der Summenwert für die einzelnen Jahre kann mit dem MW über die Beprobungszeit verglichen werden. Seit Ende der 90er Jahre ist eine Belastungsminderung eingetreten. Die Summenwerte für 2002 sind gegenüber den Vorjahren in allen Gewässern erhöht, liegen aber unter den Befunden für Ende der 90er Jahre. Die Gesamtbelastung mit den fünf OZV liegt im Durchschnitt der Jahre 2001-2003 zwischen 36 (Nidda) und 76 Prozent (Fulda) der Werte für 1996-1998.

**Tab. 6.08.3: Summe von fünf Zinnorganika (MBT, DBT, TBT, TPT, DOT) im Schwebstoff von sechs hessischen Oberflächengewässern 1996-2003 ( $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )**

Gewässer	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	MW 1996-2003	2001-03/1996-98 in %
Main	54	87	56	76	62	31	55	34	57	72,6
Nidda	312	319	147	122	123	97	120	59	162	35,5
Rodau	828	760	284	162	308	276	318	167	388	40,7
Schwarzbach	383	339	268	183	221	195	225	157	246	58,3
Lahn	212	64	49	116	43	54	74	39	81	51,4
Fulda	140	86	64	70	48	58	113	50	79	76,2

Werte > MW grau unterlegt.

Wie anhand der Ergebnisse für 2002/2003 bereits erwähnt und aus Tab. 6.08.3 ersichtlich, unterscheidet sich die Belastung der einzelnen Gewässer mit OZV in ihrer Höhe deutlich. Die Gesamtbelastung der Flüsse (MW der Summenwerte für fünf OZV für die Jahre 1996-2003 und 2001-2003) dient auch hier als Indikator (Tab.6.08.4).

**Tab. 6.08.4: Gesamtbelastung hessischer Oberflächengewässer 1996-2003 mit fünf Zinnorganika (MBT, DBT, TBT, TPT, DOT) im Schwebstoff (MW,  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ )**

Gewässer	MW 1996-2003	MW 2001-2003
Rodau	388	254
Schwarzbach	246	192
Weschnitz <sup>1</sup>	231	204
Nidda	158	92
Lahn	81	56
Fulda	79	74
Main	57	40
Eder, Ablauf Edersee <sup>1</sup>	-	50

<sup>1</sup> ohne 2002

Rodau, Schwarzbach und Weschnitz liegen mit Mittelwerten von 388, 246 und 231  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  für die Summe der fünf OZV 1996-2003 an der Spitze; die Nidda zeigt eine mittlere Belastung (158  $\mu\text{g}/\text{kg TS}$  als MW), Lahn, Fulda und Main sind geringer be-

lastet (MW: 81, 79 resp. 57 µg/kg TS). Fast die gleiche Abstufung zeigt sich, wenn man nur die letzten Jahre betrachtet. Dies unterstreicht, dass die allmähliche Belastungsminderung alle Gewässer betrifft. Jedoch zeigt Tab.6.08.3, dass sie in Nidda, Rodau, Lahn und Schwarzbach ausgeprägter war als bei Fulda und Main. Die Eder gehört zu den gering belasteten Gewässern; saisonal zeigt sich jedoch TBT-Belastung durch Sportboote.

Betrachtet man die Anteile der einzelnen OZV an der Gesamtbelastung der Gewässer mit Zinnorganika (acht Verbindungen), so fallen einige Regelmäßigkeiten auf (Tab.6.08.5): Bei allen Gewässern machen MBT und DBT die Hälfte bis drei Viertel der OZV-Gesamtbelastung aus. TTBT und TcHT sind ohne Belang, TPT hat einen Anteil von maximal 6 Prozent. Ein deutlich erhöhter TBT-Anteil wurde in Eder, Fulda und Main (14-36 Prozent) festgestellt. Eine Ursache könnte der geringere Abwasseranteil dieser Flüsse und Antifouling-Beschichtung von Sport-Booten sein. Der Gehalt von MOT und DOT im Schwebstoff variiert zwischen 18 und 30 Prozent, im Maximum 43 Prozent in der Weschnitz. Nach Quellen gerechnet bedeutet dies, dass die Kunststoffadditive und z.T. TBT-Abbauprodukte (MBT, DBT, MOT, DOT) zwischen 80 und 90 Prozent, in abwasserreichen Gewässern bis zu über 95 Prozent der Gewässerbelastung mit den hier erfassten OZV ausmachen (vgl. auch Tab.6.08.2). Die triorganischen, als Biozide eingesetzten Verbindungen spielen in schiffbaren Gewässern eine stärkere Rolle (bis zu 15 Prozent der Gesamtbelastung), wobei zu berücksichtigen ist, dass triorganische Verbindungen (TBT) auch in kommunalen abwasserrelevanten Verwendungen (Hygieneartikel; PVC-Additivbeimischung mit Wischwasser-Austrag, Elutionen aus Biozidanwendungen wie Dachbahnen) von Belang sind.

**Tab. 6.08.5: Anteile der einzelnen OZV an der Gesamtbelastung mit Zinnorganika 2003 in acht hessischen Oberflächengewässern und Trend der TPT/TBT-Belastung 1996-2003 (in Prozent)**

	MBT	DBT	TBT	TTBT	TPT	MOT	DOT	TcHT	TBT/TPT in % der fünf OZV <sup>1</sup>	
									1996	2003
Rodau	41	36	3	-	1	8	11	41	6,8	4,8
Schwarzbach	34	34	10	2	3	7	12	34	21,7	14,0
Weschnitz	31	23	3	1	-	14	29	31	5,9	3,5
Nidda	36	25	5	2	4	11	16	36	18,6	8,5
Lahn	35	27	5	-	3	12	18	35	17,5	7,7
Fulda	39	22	15	-	6	7	11	39	35,7	22,0
Main	26	25	14	-	6	7	22	26	33,4	20,6
Eder, Ablauf Edersee	37	21	36	-	6	-	-	37	-	35,7

<sup>1</sup> MBT, DBT, TBT, TPT und DOT; - Werte lagen unter der BG; Differenzen zu 100 Prozent durch Rundungen.

Der Anteil von TBT und TPT an den fünf längerfristig analysierten und nachgewiesenen OZV (MBT, DBT, TBT, TPT und DOT) ist 2003 in Fulda, Main und Eder überdurchschnittlich hoch; er ist in allen Gewässern zurückgegangen, wie der Vergleich 2003 zu 1996 zeigt. Dies belegt, dass die Regulierung der triorganischen OZV sich in den Oberflächengewässern allmählich auswirkt.

Die in den *Sonderuntersuchungen Schwarzbach-Rodau* gewonnenen Werte waren generell recht hoch (HLfU 1997, 1999; HLUg 2003a) und lagen mit Ausnahme von TBT um ein Mehrfaches über den entsprechenden Werten der anderen hessischen

Fließgewässer (wie auch aus den Tab.6.08.3 und 6.08.4 ersichtlich). Aber auch in dem am stärksten belasteten Gewässer, dem Gerätsbach, gingen die Schwebstoff-Konzentrationen von TBT, DBT und MBT zwischen 1996/97 und 1999/2000 zurück, was von DOT nicht gesagt werden kann (Tab.6.08.6).

Parameter	1996	1997	1998	1999	2000	1999-2000/ 1996-1997 (%)
Monobutylzinn	373	247	141	188	144	53,5
Dibutylzinn	836	223	258	313	77	36,8
Tributylzinn	64	44	38	24	15	36,1
Tetrabutylzinn	<4	<11	<2	<1	<1,8	-
Triphenylzinn	2 <sup>1</sup>	<3	3	10	2	-
Monooctylzinn	nb	nb	nb	18	18	-
Diocetylzinn	42	31	44	58	21	108
Tricyclohexylzinn	nb	nb	nb	<34	<22,4	-

<sup>1</sup> Möglicherweise Minderbefund; nb: nicht bestimmt

*Zielwertüberschreitungen bis 2000:* Der Zielwert für DBT (100 µg/kg TS nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL) wurde im Gerätsbach bis 1999 regelmäßig überschritten, 2000 der halbe Zielwert. Die TBT-Werte lagen 1996-1998 über der Vorgabe von 25 µg/kg TS (Qualitätskriterium nach UBA 2003), bis 2000 über der halben Vorgabe. Bei TPT (QN 20 µg/kg nach VO-WRRL) wurde 1999 die halbe QN erreicht.

#### 1.4 Vergleichswerte und Trend

Für OZV im Schwebstoff liegen Zusammenstellungen von Vergleichsdaten aus anderen Flussgebieten bzw. Bundesländern für Mitte der 90er Jahre (HLfU 1997) und 1999-2001 (HLUG 2003a) vor (Angaben z.T. auf Basis µg Sn/kg TS). Für 1994/95 ergeben sie weitgehende Ähnlichkeit der hessischen OZV-Funde mit jenen im Rhein (wo allerdings MBT nicht gefunden wurde), während zu den Belastungen in Elbe und Mulde große Unterschiede im Muster wie in der Belastungshöhe bestanden. Insgesamt waren die Vergleichswerte aus Elbe (Magdeburg; HH-Seemannshöft) und Mulde (Dessau) deutlich höher als die hessischen Werte.

DOT und TPT wurden 1994 anders als in Hessen (Median <2-3 µg Sn/kg TS) in Elbe und Mulde nicht nachgewiesen. In der Mulde traten produktionsbedingt sehr hohe TTBT-Mittelwerte auf (21 mg Sn/kg TS; Hessen: Median <2 µg Sn/kg TS) sowie hohe MBT, DBT und TBT-Mittelwerte von 1,9, 3 und 1,3 mg Sn/kg TS. Die hessischen Medianwerte für MBT, DBT und TBT lagen 1995 dagegen bei 12-39 µg Sn/kg TS. Die gegenüber den hessischen Mittelwerten bei MBT um das zwei- bis dreifache, bei DBT um das fünf- bis zehnfache sowie bei TBT um das drei- bis zehnfache höheren Befunde in der Elbe sind teils produktionsbedingt (Abwässer von Herstellerbetrieben bei Greitz-Döllau und Bitterfeld; vgl. Kollotzek 1998), teils schiffahrtsbedingt.

Die Schwebstoff-Vergleichswerte für 1999-2001 aus Rheinland-Pfalz und Nordrhein-Westfalen (Rhein, Lippe, Ruhr), Thüringen (Werra) und der Elbe waren bei MBT und DBT teils höher, teils niedriger als die hessischen Werte, die eine Art Mittelstellung einnehmen: Sie liegen meist in ähnlicher Größenordnung, überschreiten aber im Fall der Gewässer mit erhöhter Belastung z.T. die Vergleichswerte aus diesen Bundesländern. Das Bild ist jedoch auf Grund der sehr unterschiedlichen Eintragswege und



Gewässerbelastungen uneinheitlich (eine Reihe von Flüssen in NRW sind z.B. deutlich stärker belastet). Beim *TBT* liegen die hessischen Werte eher am unteren Rand der Vergleichswerte. Bei *MOT* und *DOT* liegen die hessischen Werte ebenfalls in etwa der gleichen Größenordnung wie in NRW, aber über den aus thüringischen Gewässern berichteten Konzentrationen. Gleiches gilt für *TPT*. *TcHT* ist nirgendwo auffällig. Schwebstoffgebundenes *TTBT* ist in Hessen im Unterschied zu NRW (Lippe, Ruhr, auch Rhein/Bad Honnef) 1999-2001 nicht nachweisbar. Die ausgeprägte Belastung der Lippe ist produktionsbedingt (Herstellerbetrieb an einem Zulauf der Lippe). Tab.6.08.7 gibt einige der Vergleichswerte aus meist stärker belasteten Gewässern wieder (ausführlicher: HLOG 2003a).

Parameter	Rhein, Bad Honnef	Lippe, Wesel	Ruhr, Duisburg	Werra, Gerstungen	Elbe <sup>1</sup>	Hessen <sup>2</sup>
MBT	7,9-30,4	92,9-741	23,2-784	23,5	52,9-251,5	24-38
DBT	<5-29,4	22,1-102	18,6-79,8	23,7-92,7	27,5-139,2	21-33
TBT	<2-20,5	45,7-168	9,4-65,8	7,6-34,1	26,8-514,6	6-7
TTBT	<2-17,3	<2-262	<2-21,4		2,9-55,9	<BG
TPT	<2-8,8	<2-<5	<2-13,8			<BG-9
MOT	<2-17,4	11,5-72,2	<2-26,6		<BG-72,5	4-8
DOT	<2	6,3-36,4	<2-22,8		<BG-58,8	7-17
TcHT	<5	<2-<5	<2-<5			

<sup>1</sup> Schwebstoffbürtiges Sediment von Schmilka, Magdeburg, Schnackenburg, Seemannshöft (= stromab Hamburger Häfen), Grauerort, Jahresmittelwerte. <sup>2</sup> Mittelwerte hess. Oberflächengewässer 1999-2001. Zus. aus HLOG 2003a

## **2. Zinnorganika im Schwebstoff und Sediment hessischer Yachthäfen 1998/2000**

Aufschlussreich ist die Sonderuntersuchung von OZV im Schwebstoff und Sediment von sechs hessischen Yachthäfen und Altrheinarmen (1998) sowie eine Nachuntersuchung im Sediment des Lampertheimer Altrheins aus dem Jahr 2000, wo die Untersuchung 1998 stark erhöhte Sedimentwerte ergeben hatte (im einzelnen: HLfU 1999; HLOG 2003a).

Parameter	Yachthäfen 1998 (n = 6)			Sediment Lampertheimer Altrhein 2000 (n = 10)	
	Schwebstoff	Sediment ohne L.A.	Sediment L.A.	9 Messstellen	Messstelle km 2,83
Monobutylzinn	20-83	7-118	947	1,5-18,4	81
Dibutylzinn	20-154	12-348	947	3,2-141	359
Tributylzinn	8-712	16-1.176	1.318	4,9-278	949
Tetrabutylzinn	<BG (1-3)	<BG (1)	6	<BG (1)-8,7	22,7
Triphenylzinn	<BG(1)-45	6-24	58	<BG (1)-9,1	54
Diocetylzinn	<BG (3-7)-136	5-154	2.802	9,7-217,8	1.293

L.A. = Lampertheimer Altrhein

Für 1998 können Schwebstoff- und Sediment-Werte verglichen werden. Die Belastungen in den Yachthäfen waren durchweg höher als in den größeren Fließgewässern.

*Schwebstoff-Werte:* Die höchste Konzentration im Schwebstoff wies in allen untersuchten Yachthäfen und im Lampertheimer Altrheinarm Tributylzinn mit Werten zwischen 137 und 712 µg/kg TS auf; nur im insgesamt schwachbelasteten Ginsheimer Altrheinarm lag die TBT-Konzentration (8 µg/kg TS) mit einem Anteil von rd. 12 Prozent an den sechs analysierten OZV im „Normalbereich“ des OZV-Musters in hessischen Fließgewässern. So hohe TBT-Anteile wie in den anderen Yachthäfen – zwischen 38,5 und 82,7 Prozent – wurden sonst in keinem der hessischen Fließgewässer, auch nicht im Ablauf des Edersees, gemessen (sh. Tab.6.08.5). Hier sind Schiffsanstriche als entscheidende Ursache anzusehen.

*Zielwertüberschreitungen im Schwebstoff:* Die TBT-Werte lagen 1998 – abgesehen vom Ginsheimer Altrheinarm – immer weit über der Zielvorgabe von 25 µg/kg TS (Qualitätskriterium nach UBA 2003). Der DBT-Zielwert (100 µg/kg TS nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL) wurde in einem Fall überschritten, in drei weiteren Fällen zur Hälfte überschritten. Bei TPT lagen zwei Yachthäfen mit ihren Schwebstoffwerten deutlich über der QN von 20 µg/kg TS nach VO-WRRL, zwei weitere über der halben Qualitätsnorm.

Die Zielvorgabe der ARGE Elbe (25 µg Sn/kg TS) wurde für MBT in zwei, für DBT in vier und für TBT in fünf der sechs Yachthäfen überschritten.

*Sediment-Werte:* Beim TBT war die Relation Sediment/Schwebstoff in den *Yachthäfen* je nach Standort sehr unterschiedlich (von einem Achtel bis zum Neunfachen). Höhere TBT- und generell OZV-Werte im Sediment als im Schwebstoff fanden sich an drei der sechs Probenahmeorte (im Schiersteiner Hafenbecken sowie im Lampertheimer und im Ginsheimer Altrheinarm). Diese Verteilung deutet auf die Dominanz von Altlasten hin, wobei der Ginsheimer Altrheinarm schwach, der Lampertheimer Altrheinarm dagegen extrem hoch belastet war.

2000 wurden an zehn verschiedenen Stellen des *Lampertheimer Altrheinarms* Sedimentproben gezogen und auf sechs Zinnorganika untersucht (BG 1-7 µg/kg TS). Die Werte sind in Tab.6.08.8 für 9 der 10 Messstellen zusammengefasst. Die Daten für die Messstelle km 2,83 werden gesondert aufgeführt, da hier stets die mit Abstand höchsten Werte gemessen wurden. In unmittelbarer Nähe liegt ein Produktionsstandort für OZV-Stabilisatoren (Messstelle I41).

Im Sediment dominieren TBT, DBT und DOT (Maxima zwischen 141 und 278 µg/kg TS). Deutlich geringer sind die Werte für die drei anderen Spezies (Maxima zwischen 9 und 18 µg/kg TS; jeweils ohne Berücksichtigung der Messstelle km 2,83). Die im Vergleich zu MBT hohen DBT- und besonders hohen TBT-Gehalte im Sediment deuten auf einen gebremsten Abbau in der Butylzinn-Kette hin. Im Schwebstoff wird demgegenüber normalerweise eine Anreicherung bei MBT beobachtet. Das Verhältnis TBT/MBT ist im Sediment des Lampertheimer Altrheins noch stärker zu TBT verschoben als im Schwebstoff und Sediment der Yachthäfen.

Bei der Messstelle km 2,83 fällt u.a. die mit annähernd 1.300 µg/kg TS besonders hohe DOT-Belastung auf. Diese Belastungen resultieren wahrscheinlich aus früheren und aus aktuellen Einträgen des Produktionsstandortes über Regenwasserkanäle. In der Zwischenzeit wurden Maßnahmen ergriffen, um die aktuellen Einträge zu reduzieren.

*Zielwertvergleich:* Zur Bewertung der Sedimentwerte können hilfsweise die Zielvorgaben für Schwebstoffe (sowie für TBT der IKSE-Wert von 25 µg/kg TS) herangezogen werden. Bei den sechs *Yachthäfen* wurde 1998 der DBT-Wert von 100 µg/kg TS in vier Fällen, der TBT-Wert von 25 µg/kg TS in fünf Fällen und der TPT-Wert von 20 µg/kg TS in zwei Fällen überschritten. Über 25 µg Sn/kg TS (der Vorgabe der ARGE Elbe für Schwebstoff) lagen bei MBT, DBT und TBT fünf der sechs Häfen (Ausnahme Floßhafen Mainz-Kostheim). Hier war, anders als beim Schwebstoff, auch der Ginsheimer Altrheinarm betroffen (vgl. HLFU 1999).

Im Lampertheimer Altrheinarm (2000) ergibt der Vergleich der Sediment-Werte mit den Zielvorgaben für Schwebstoff folgendes: Der DBT-Wert (100 µg/kg TS) wird an zwei der 10 Messstellen, der TBT-Wert (25 µg/kg TS) an acht und der TPT-Wert (20 µg/kg TS) an einer (km 2,83) überschritten. Über dem Wert von 25 µg Sn/kg TS liegen bei TBT sieben, bei DBT 5 und bei MBT eine der Messstellen (km 2,83). Für DOT wird der Wert an der Hälfte der Messstellen im Sediment überschritten.

Eine Untersuchung der Fischfauna des Rheins ergab für 1997 und 1998 an einigen der Yachthafen-Standorte ein gehäuftes Auftreten von sog. Flussbarsch-Super Männchen, die schon im ersten statt im zweiten bzw. dritten Lebensjahr geschlechtsreif werden. Hohe Anteile dieser Super Männchen an den Flussbarsch-Populationen fanden sich im Schiersteiner Hafenbecken (50 Prozent beide Jahre) und im Lampertheimer Altrheinarm (64 bzw. 40 Prozent). An den anderen Standorten lag der Anteil bei max. 29 Prozent. Hier ist ein enger Zusammenhang zwischen TBT-Belastung und Auftreten der Flussbarsch-Super Männchen zu sehen (vgl. Allner 1999, 2000; Allner et al. 2002).

*Zum Vergleich:* Sediment-Messdaten anderer Bundesländer von Yacht-Häfen aus den Jahren 1995-1998 (Aller bei Verden, Bodensee, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, 26 Werte von 17 Standorten, zusammengestellt in HLFU 1999) ergaben für Tributylzinn Mittelwerte von 87, 400, 556 und 645 µg/kg TS. Im Sediment von Kleinhäfen der Elbe bei Hamburg wurden TBT-Werte zwischen 170 und 507 µg/kg TS gefunden (Details in HLUG 2003a). Der Mittelwert aus sechs hessischen Yachthäfen lag 1998 mit 490 µg/kg TS in der gleichen Größenordnung (Spanne: 16-1.318 µg/kg TS; vgl. Tab.6.08.8).

Die Sedimentwerte des Lampertheimer Altrheins außerhalb km 2,83 entsprechen in ihrer Größenordnung bei TBT, DBT und DOT Vergleichswerten aus Hamburger Klein- und Yachthäfen, bei MBT sind sie etwas erhöht gegenüber Kleinhäfen im Oberlauf der Elbe. An der Messstelle km 2,83 erreicht die Sediment-Belastung deutlich höhere TBT- und DOT-Werte als in Elbe, Mulde und Saale gemessen wurden und rd. 40-50 Prozent der Spitzenbelastung aus Hamburger Häfen mit starkem Schiffs- und Werftbetrieb. Der DBT-Wert liegt über dem aus Hamburger Kleinhäfen und der DOT-Wert überschreitet die in den Hamburger Sedimenten gemessenen Werte um etwa das Dreifache (vgl. HLUG 2003a).

### **3. Zinnorganika im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1995-2003**

#### **3.1 Zinnorganika im Kläranlagenablauf (Wasser) industrieller Kläranlagen 2003**

Das Wasser des Kläranlagenablaufs von sechs industriellen Kläranlagen wurde 2003 auf TTBT, TBT und DBT analysiert. Die BG lag bei 0,02 µg/L, bei I41 bei 0,2 µg/L und bei I11 bei 0,05 µg/L. Nachweisbar oberhalb der BG war DBT bei I41 (1,4 µg/L) und bei I11 (0,08 µg/L).

**Zielwertüberschreitungen:** Die in Übers. 6.08.3 angeführten Zielwerte für die Wasserphase sind nur für Oberflächengewässer verbindlich. Sie können hier aber als Anhaltspunkte für die Bewertung herangezogen werden. Die Zielvorgaben nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL für DBT (0,01 µg/L) wurde bei I41 und I11 verletzt. Da die BG generell über dem Zielwert lag, ist für die anderen IKA keine Aussage möglich. Dies gilt auch für TTBT (0,001 µg/L nach 76/464/EWG und VO-WRRL). Die TBT-Zielvorgaben für Aquatische Lebensgemeinschaften von LAWA (0,0001 µg/L) bzw. IKSR (0,001 µg/L) liegen ebenfalls über der BG, ihre Einhaltung ist daher nicht überprüfbar. Dies gilt gleichermaßen für die UQN nach WRRL in Höhe von 0,0002 µg/L.

### 3.2 Zinnorganika im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Der Schwebstoff im Kläranlagenablauf der *kommunalen Kläranlagen* (2002: n = 9, 2003: n = 8) ist hauptsächlich belastet mit MBT und DBT in einer Größenordnung zwischen über 50 und annähernd 500 µg/kg TS. Die Spitzenbelastung beträgt 879 µg/kg TS für DBT (vgl. Tab. 6.08.9). Die Mittelwerte für DBT und MBT bewegen sich zwischen 137 und 315 µg/kg TS. TTBT und TcHT sind oberhalb der BG nicht nachweisbar. Die Werte für TBT, MOT und DOT liegen in gleicher Größenordnung mit Mittelwerten unter 50 µg/kg TS (zwischen 18 und 49 µg/kg TS in beiden Jahren). TPT kommt auf Gehalte im Mittel deutlich unter 10 µg/kg TS. Drei kommunale Kläranlagen erweisen sich bei allen OZV als meist überdurchschnittlich belastet (in beiden Jahren über dem MW des jeweiligen Parameters; Darmstadt, Gießen, Limburg). Bei allen OZV traten 2003 im Vergleich zum Vorjahr niedrigere Werte auf.

Dies zeigt sich auch bei der OZV-Gesamtbelastung des Schwebstoffs der untersuchten KKA (Summe aller oberhalb der BG nachweisbaren OZV). Sie lag 2002 zwischen 192 (KKA Ffm-Sindlingen) und 1.417 (KKA Limburg) µg/kg TS. Für 2003 betragen die Werte 130 (KKA Wiesbaden) bzw. 719 (KKA Darmstadt) µg/kg TS. Als Mittelwerte ergeben sich für 2002 781 µg/kg TS, für 2003 375 µg/kg TS. Die Spanne zwischen gering- und höherbelasteten KKA beträgt 1:6 bzw. 1:7.

**Tab. 6.08.9: Zinnorganika im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) hessischer kommunaler Kläranlagen 2002/2003 (in µg/kg TS)**

Parameter	Werte 2002/2003 (Spanne)	MW 2002 (n = 9)	MW 2003 (n = 8)	KA mit erhöhter Belastung (>MW 2002 und 2003)
Monobutylzinn	55-456	286	167	Darmstadt, Gießen
Dibutylzinn	51,7-380; 879	315	137	Darmstadt, Gießen, Limburg
Tributylzinn	8,4-78,7	46,6	27,4	Limburg, Ffm-Sindlingen
Tetrabutylzinn	<BG <sup>1</sup>	- <sup>3</sup>	- <sup>3</sup>	
Triphenylzinn	<BG-15,3	6,4	3,2	
Monooctylzinn	5,9-73,2	44,6	24,5	Darmstadt, Gießen, Limburg
Diocetylzinn	<BG-113	48,6	18	Darmstadt, Gießen, Limburg
Tricyclohexylzinn	<BG <sup>2</sup>	- <sup>3</sup>	- <sup>3</sup>	
Gesamtbelastung der KKA mit OZV <sup>4</sup>	130-1.417	781	375	Limburg (2002); Darmstadt (2003)

<sup>1</sup> BG für TTBT: 1,6-11,0 µg/kg TS; <sup>2</sup> BG für TcHT: 7,7-41,7 µg/kg TS; <sup>3</sup> Mittelwertbildung nicht möglich, da alle Werte <BG; <sup>4</sup> Summe der oberhalb der BG nachweisbaren OZV.

Der Anteil der triorganischen Verbindungen (TBT und TPT) an den fünf OZV (MBT, DBT, TBT, TPT und DOT), die auch in den Fließgewässern zum Vergleich herangezogen worden waren, liegt bei 7,5 bzw. 8,2 Prozent. Dies entspricht etwa der Größenord-

nung, die 2003 in stark abwasserbelasteten Fließgewässern gefunden wurde, die nicht von Sportbooten befahren werden (Rodau, Schwarzbach). Hier lag der Anteil der triorganischen Verbindungen an den fünf OZV im Mittel beider Flüsse bei 9,3 Prozent.

**Zielwertvergleich:** Fast alle Schwebstoffwerte der KKA lagen über dem Zielwert für DBT in Oberflächengewässern von 100 µg/kg TS (QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRRL). Die Überschreitung beträgt, gemessen am Mittelwert aller KKA, etwa das Anderthalb- bis Dreifache. Nur die KKA Frankfurt/M.-Niederrad und Frankfurt/M.-Sindlingen sowie Kassel (2003) und Wiesbaden (2003) lagen unter diesem Zielwert. Bei den beiden Frankfurter KKA wurde allerdings 2002 sowie in Kassel und Wiesbaden 2003 der halbe Wert überschritten. Bei TBT ist das Bild fast identisch: 2002 liegen alle KKA im Schnitt nicht ganz um das Doppelte über dem Qualitätskriterium von 25 µg/kg TS (nach UBA 2003), 2003 liegen drei KKA darunter (Kassel, Frankfurt/M.-Niederrad und Wiesbaden), überschreiten aber (Ausnahme Wiesbaden) das halbe QZ. Bei TPT wird die Hälfte der QN nach VO-WRRRL (20 µg/kg TS) 2002 von den KKA Gießen, Limburg und Wiesbaden überschritten.

2002 wurden fünf, 2003 sechs *industrielle Kläranlagen* beprobt. Die Interpretation der Daten kann wegen der unterschiedlichen Verhältnisse bei den einzelnen IKA nicht ganz so summarisch erfolgen wie bei den kommunalen Kläranlagen. In der nachstehenden Tab.6.08.10 werden die geringbelasteten IKA (I13; I12 und I21), die IKA mit erhöhter Belastung (I11 und I31) sowie der Herstellerbetrieb I41, getrennt aufgeführt. I31 wurde nur 2003 beprobt.

**Tab. 6.08.10: Zinnorganika im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) hessischer industrieller Kläranlagen 2002/2003 (in µg/kg TS; n = 5 [2002] bzw. 6 [2003])**

Parameter	IKA mit niedriger Belastung <sup>1</sup>		IKA mit erhöhter Belastung <sup>2</sup>		OZV-Hersteller I41	
	2002	2003	2002	2003	2002	2003
Monobutylzinn	15-57; 233	17-98	2.400	68-1.650	8.285	7.650
Dibutylzinn	30-65	5-38	5.900	342-2.540	3.335	2.455
Tributylzinn	5-12	<3,5-6	6	<BG (1,6)-48	220	371
Tetrabutylzinn	<BG (1,5-1,9)	<BG (1,7-3,5)	6	<BG (1,6-5,5)	2,6	3,0
Triphenylzinn	<BG (1,5-2,2)	<BG (2,5)-138	<BG (1,5-2,2)	<BG (5,5)-5,1	<BG (1,8)	<BG (2,6)
Monooctylzinn	<BG (1,5)-15	<BG (2,5)-6	7.990	35-36	1.215	1.950
Diocetylzinn	<BG (1,5)-14	<BG (2,5)-19	341	13-58	262	361
Tricyclohexylzinn	<BG (3,9-9,3)	<BG (4-24,7)	<BG (3,9-9,3)	<BG (4-24,7)	<BG (9,3)	<BG (6,4)
Gesamtbelastung der IKA mit OZV <sup>3</sup>	50-298	60-119	16.643 <sup>4</sup>	463-4.332	13.320	12.790

<sup>1</sup> I13, I12, I21; <sup>2</sup> I11, I31 (nur 2003 beprobt); <sup>3</sup> Summe der oberhalb der BG nachweisbaren OZV; <sup>4</sup> nur I11.

Die Gesamtbelastung des Schwebstoffs mit OZV (Summe der oberhalb der BG nachweisbaren OZV) beträgt für die geringbelasteten IKA 0,05-0,3 mg/kg TS, für die IKA mit erhöhter Belastung ca. 0,4-17 mg/kg TS und für den Herstellerbetrieb rd. 13 mg/kg TS. Anzumerken ist, dass die Belastung bei I11 von 17 mg/kg TS in 2002 auf 0,5 mg/kg TS im Folgejahr zurückging.

*Detail-Anmerkungen zum OZV-Muster im Schwebstoff der industriellen Kläranlagen:*

Bei den erhöht bis stark belasteten IKA – I11, I31 und I41 – betragen die Werte für MBT, DBT und TBT etwa das 50- bis 100-fache der schwach belasteten IKA, für MOT bis zum 500-fachen, für DOT bis zum 20-fachen.

I11 zeigt 2002 eine sehr hohe, 2003 dagegen nur noch eine schwache Belastung (Summe der mono- und diorganischen OZV bei I11 2002: 16.631, 2003: 458 µg/kg TS). Allerdings wurde nicht überprüft, ob an den Probenahmetagen in 2002 und 2003 die gleichen Produktionen betrieben wurden; da in I11 sehr viele Chemikalien diskontinuierlich hergestellt werden, treten auch sehr unterschiedliche Abwasserbelastungen auf. Bemerkenswert ist, dass die Schwebstoffbelastung von I11 2002 bei MBT, DBT und MOT in der gleichen Größenordnung (>1 mg/kg TS) wie beim Herstellerbetrieb I41 liegt und für DBT und MOT sogar größer ist. Auch I31 rangiert 2003 bei MBT und DBT, nicht aber bei MOT und DOT, in der gleichen Größenordnung wie I41. Dies ist beim Klärschlamm nicht der Fall (s.u.).

Die *absoluten TBT-Gehalte* im Schwebstoff sind bei allen IKA mit Ausnahme von I41 weitgehend identisch. Die Werte für TBT liegen zwischen <1,6 und 48 µg/kg TS, bei I41 betragen sie dagegen 220 bzw. 371 µg/kg TS. Gleiches gilt für TPT: Alle Werte liegen zwischen <BG und 6 µg/kg TS (Ausnahme I12 mit 138 µg/kg TS in 2003). Mit Ausnahme von I41 und I12 (2003) liegt der Gehalt an triorganischen Zinnverbindungen im Schwebstoff der IKA also in der gleichen Größenordnung wie bei den kommunalen Kläranlagen; er ist sogar eher geringer. Ob es sich bei den triorganischen OZV im Kläranlagenabfluss der IKA um eine „übliche“ Hintergrundbelastung aus ähnlichen Eintragsquellen wie bei kommunalen KA handelt (z.B. Regenabflüsse/Dachbahnen) oder um Verunreinigung von mono- bzw. diorganischen OZV ist schwer zu entscheiden.

Die *TBT/TPT-Anteile* an den fünf als Referenz herangezogenen OZV (MBT, DBT, TBT, TPT und DOT) betragen bei den schwach belasteten IKA um die 10 Prozent (I13), 9-16 Prozent (I21) bzw. 2-55 Prozent (I12, wo 2003 eine ungewöhnlich hohe TPT-Belastung festgestellt wurde). Diese Werte sind mit Ausnahme von I12 2003 mit jenen der kommunalen Kläranlagen (Anteil der Triorganika um 8 Prozent) vergleichbar. Bei den erhöht bis stark belasteten IKA ist der Anteil mit 2-3 Prozent (I41), 0,1-1,4 Prozent (I11) und ca. 1 Prozent (I31) um eine Größenordnung geringer. Dies hängt mit den extrem hohen Werten für die mono- und diorganischen OZV bei diesen IKA zusammen, bei denen es sich vermutlich nicht um TBT-Abbauprodukte, sondern um Stabilisator-Einträge handelt.

Quellen für hohe mono- und diorganische OZV-Belastungen im Schwebstoff können Produktionsabwässer (Stabilisator-Herstellung), evtl. Abwässer aus der Kunststoff-Verarbeitung (PVC-Stabilisierung; Katalysatoren) oder Altlasten sein. Dies wäre für die drei stärker belasteten IKA im einzelnen zu klären.

TTBT wurde oberhalb der BG nur bei I41 2002 und 2003 (um 3 µg/kg TS) sowie bei I11 2002 (6,3 µg/kg TS) nachgewiesen, also nur dann, wenn insgesamt sehr hohe OZV-Belastungen auftraten.

Die hauptsächlich gefundenen OZV sind wie üblich MBT, DBT, MOT und DOT. TTBT und TcHT sind oberhalb der BG nicht (TcHT) bzw. nur in Einzelfällen (TTBT) nachweisbar. TBT und TPT treten in geringeren Konzentrationen auf. (Details sh. Kasten.)

**Zielwertvergleich:** Der Zielwert nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL für DBT im Schwebstoff von Oberflächengewässern (100 µg/kg TS) wird bei I41 und I31 um das 25-30-fache, bei I11 bis zum 59-fachen überschritten. Bei TBT liegt I41 etwa um das Zehnfache über dem Qualitätskriterium von 25 µg/kg TS (nach UBA 2003), das auch bei I31 mit knapp 48 µg/kg TS überschritten wird. Für TPT lautet die Schwebstoff-Qualitätsnorm für Gewässer 20 µg/kg TS (VO-WRRL). Bei I12 war die Schwebstoffkonzentration von TPT 2003 deutlich höher (138 µg/kg TS).

**Vergleich der Schwebstoffbelastung kommunaler/industrieller Kläranlagen:**

Anhand des Vergleichs mit den QZ für Schwebstoff in Oberflächengewässern für DBT, TBT und TPT zeigte sich, dass die kommunalen Kläranlagen die DBT- und TBT-QZ-Werte fast stets überschreiten (im Durchschnitt bei DBT bis zum Dreifachen). Dies ist bei den schwachbelasteten IKA nicht der Fall, dafür bei den höher und stark belasteten um so drastischer (im Fall DBT um das 25-fache und mehr). Industrielle Kläranlagen können mithin, sofern sie mit aktuellen oder ehemaligen OZV-Produktionsaktivitäten verbunden sind, „hot spots“ der Belastung mit mono- und diorganischen OZV, ggfs. auch mit Triorganika und TTBT (sh. I41) darstellen. Wo diese Produktionsaktivitäten fehlen, unterscheiden sich beide Typen von KA hinsichtlich der Einträge schwebstoffgebundener OZV in Gewässer nicht grundsätzlich.

### 3.3 Zinnorganika im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

#### 3.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Bei den jeweils neun 2002/2003 beprobten kommunalen Kläranlagen zeigt sich für die Belastung des Klärschlammes mit OZV ein ähnliches Bild wie beim Schwebstoff im Kläranlagenablauf (vgl. Tab. 6.08.11).

Parameter	Werte 2002/2003 (Spanne)	MW 2002	MW 2003	KKA mit erhöhter Belastung (>MW 2002 und 2003)
Monobutylzinn	72-334	135	161	Frankfurt/M.-Niederrad
Dibutylzinn	111-505; 909	231 (146 <sup>4</sup> )	228	Kassel, Limburg
Tributylzinn	12,6-42,3	27,8	20,1	Limburg
Tetrabutylzinn <sup>1</sup>	<BG	- <sup>5</sup>	- <sup>5</sup>	
Triphenylzinn <sup>2</sup>	<BG-4,7	(2,2) <sup>5</sup>	(1,8) <sup>5</sup>	Gießen
Monooctylzinn	20,7-63,1	38,9	40,8	Kassel, Frankfurt/M.-Niederrad
Diocetylzinn	10,8-109	45,6	55,5	Frankfurt/M.-Niederrad
Tricyclohexylzinn <sup>3</sup>	<BG	- <sup>5</sup>	- <sup>5</sup>	
Gesamtbelastung der KKA mit OZV <sup>6</sup>	266-1.166	478	504	Limburg (2002); Fulda (2003)

<sup>1</sup> BG für TTBT: 1,7-5,8 µg/kg TS; <sup>2</sup> BG für TPT: 1,7-5,0 µg/kg TS; <sup>3</sup> BG für TcHT: 5,0-48,8 µg/kg TS; <sup>4</sup> MW ohne KKA Limburg (909 µg/kg TS); <sup>5</sup> Mittelwertbildung nicht möglich, da in mehr als 50% der Fälle die Werte unter der BG liegen. Wert in Klammern unter Berücksichtigung der ½ BG; <sup>6</sup> Summe der oberhalb der BG nachweisbaren OZV.

Es dominieren MBT und DBT mit Mittelwerten um 150 bzw. 230 µg/kg TS, wobei die Höchstwerte bei 334 (MBT) bzw. 909 µg/kg TS (DBT) liegen. TBT, MOT und DOT

treten mit Mittelwerten zwischen 20 und 56 µg/kg TS auf, liegen also etwa eine Zehnerpotenz unter den MBT/DBT-Werten. DOT ist stärker vertreten als TBT und MOT; der Spitzenwert beträgt 109 µg/kg TS. TTBT, TPT und TcHT sind oberhalb der BG kaum (TPT nur bei der KA Gießen in beiden Jahren und 2002 in Frankfurt/M.-Sindlingen mit Werten unter 5 µg/kg TS) oder nicht nachweisbar. Bei TcHT ist die hohe BG zu bedenken.

Die Gesamtbelastung der kommunalen Klärschlämme mit Zinnorganika (Summe der oberhalb der BG nachweisbaren OZV) beträgt 2002 zwischen 283 (KKA Gießen) und 1.166 µg/kg TS (KKA Limburg), wobei nur eine der neun KKA über 1 mg/kg TS liegt. 2003 lauten die Werte 266 (KKA Darmstadt) bzw. 775 (KKA Fulda) µg/kg TS. Der Mittelwert aller KKA beträgt 2002 478 µg/kg TS, 2003 504 µg/kg TS. Schlamm und Schwebstoff weisen bei den KKA mit MW um 0,5 mg/kg TS also etwa die gleiche OZV-Belastung auf.

Die Klärschlammbelastungen der einzelnen KKA variiert nicht sehr stark (Ausnahmen: hohe DBT-Belastung bei der KA Limburg 2002 mit 0,9 mg/kg TS und bei der KA Fulda 2003 mit 0,5 mg/kg TS). Die Spanne zwischen den niedrigsten und höchsten OZV-Gesamtwerten beträgt 1:3 bzw. 1:4, ist also kleiner als beim Schwebstoff (1:6-1:7, s.o.). Auffällig im Sinne erhöhter Belastungen (in beiden Jahren über dem MW des jeweiligen Parameter) sind die KA Frankfurt/M. Niederrad, Kassel und Limburg sowie die KKA Fulda (Gesamtbelastung 2003). Beim Schwebstoff waren dies die KA Darmstadt, Gießen und Limburg gewesen.

Der Anteil der triorganischen OZV (TBT, TPT) an den fünf auch beim Schwebstoff als Referenzwerte herangezogenen OZV (MBT, DBT, TBT, TPT und DOT) beträgt 6,8 bzw. 4,7 Prozent, ist also im Klärschlamm etwas niedriger als im Schwebstoff der KKA (7,5 bzw. 8,2 Prozent) oder stark abwasserbelasteter Fließgewässer.

**Tab. 6.08.12: Zinnorganika im Klärschlamm hessischer industrieller Kläranlagen 2002/2003 (in µg/kg TS; n = 6 [2002] bzw. 5 [2003])**

Parameter	IKA mit geringer Belastung <sup>1</sup>		schwach belastete IKA <sup>2</sup>		OZV-Hersteller I41	
	2002	2003	2002	2003	2002	2003
Monobutylzinn	11,3-15,5	10,1-30,5	45,1-970	1.320	26.300	37.200
Dibutylzinn	5,5-33,4	<BG (5,5)-36,5	174-839	949	6.820	8.450
Tributylzinn	<BG (4,1-11,3)	<BG (3)-2,6	<BG(5,7-19,5)	12,5	265	327
Tetrabutylzinn	<BG (1,5-4,5)	<BG (1,2-5,5)	<BG (1,7-4,1)	<BG (6,3)	45,2	17,6
Triphenylzinn	<BG (1,5-233)	<BG (1,2-5,5)	<BG (1,7-4,1)	<BG (6,3)	<BG (4,2)	<BG (3,2)
Monooctylzinn	<BG (1,8-4,5)	<BG (5,5)-5,1	9,8-14,1	10,1	11.800	22.600
Diocetylzinn	<BG(5,2)-21,5	<BG (3)-7,8	<BG (6,4)-16,9	6,7	6.815	9.650
Tricyclohexylzinn	<BG (6,0-26,9)	<BG (3,4-15,6)	<BG (6,0-26,9)	<BG (3,4-15,6)	<BG (6,0-26,9)	<BG (3,4-15,6)
Gesamtbelastung der IKA mit OZV <sup>3</sup>	19-48	26-61	277-1.823	2.299 <sup>4</sup>	52.045	78.245

<sup>1</sup> I13, I12, I21; <sup>2</sup> I11 (nur 2002 beprobt), I31; <sup>3</sup> Summe der oberhalb der BG nachweisbaren OZV; <sup>4</sup> nur I31.



Bei den *industriellen Kläranlagen* (2002 sechs, 2003 fünf, ohne I11) werden in der Tab.6.08.12 wie beim Schwebstoff geringfügig- (I13, I12, I21), schwach- (I11 und I31) sowie hochbelastete Betriebe (Hersteller I41) unterschieden.

Die Gesamtbelastung des Klärschlammes der geringfügig belasteten Betriebe beträgt 19-61 µg/kg TS; bei den schwach belasteten Betrieben (I11 und I31) sind es 300-2.300 µg/kg TS, beim Herstellerbetrieb I41 52 bzw. 78 mg/kg TS.

MBT, DBT, MOT und DOT dominieren quantitativ in allen Klärschlämmen. TTBT, TPT und TcHT sind oberhalb der BG nicht nachweisbar, mit Ausnahme von TTBT mit Werten von 18 bzw. 45 µg/kg TS bei I41. TBT kommt in geringerer Konzentration (<BG-327 µg/kg TS) vor. (Details sh. Kasten.)

Die hohen Gesamtwerte bei I41 ergeben sich standortbedingt (Produktionsbetrieb für Stabilisatoren) aus MBT- und DBT-Gehalten zwischen 7 und 37 mg/kg TS sowie MOT- und DOT-Gehalten zwischen 7 und 22 mg/kg TS.

*Details zum OZV-Muster in den industriellen Klärschlämmen:*

Absolut gesehen weisen I31 und I11 bei TTBT, TBT, TPT, MOT, DOT und TcHT etwa die gleichen Klärschlammgehalte wie die geringbelasteten Betriebe auf. Abweichungen zeigen sich bei MBT und DBT: Die MBT- und DBT-Werte im I31-Klärschlamm (Größenordnung von einem mg/kg TS) sind um den Faktor 10-100 größer als bei den geringbelasteten Klärschlämmen; bei I11 (nur 2002 beprobt) ist der DBT-Wert mit 174 µg/kg TS etwas höher als in den Schlämmen der geringbelasteten Betriebe. Gegenüber I41 sind die MBT- und DBT-Klärschlammgehalte bei I31 und I11 jedoch bedeutend niedriger.

Anders im Schwebstoff: Der MBT/DBT-Gehalt pro kg TS ist hier bei I31 und I11 etwa so groß wie bei I41, der MOT- und DOT-Gehalt bei I11 2002 gleich bzw. viermal so groß. Bei I41 wird also ein relativ größerer Anteil der mono- und diorganischen OZV im Klärschlamm gebunden.

Der Anteil der triorganischen Verbindungen liegt bei I41, I11 sowie I31 (2003) unter oder um ein Prozent, bei den geringbelasteten Klärschlämmen dagegen zwischen 8,8 und 11,6 Prozent (I13) bzw. bei 5,6 Prozent (I21 2003; in den anderen Fällen können keine sinnvollen Relationen gebildet werden). Die OZV-Muster im Klärschlamm entsprechen hier also in etwa jenen im Schwebstoff.

*3.3.2 Vergleich der Klärschlammbelastung kommunaler/industrieller Kläranlagen für die Jahre 2002/2003*

Die geringbelasteten industriellen Klärschlämme weisen bei allen Parametern Werte auf, die unter den Mittelwerten für die KKA liegen. Ihnen gegenüber sind die kommunalen Klärschlämme also stärker belastet.

Bei MBT haben I31 und besonders I41 sehr viel höhere Werte im Klärschlamm als die am stärksten belasteten KKA (I31: das Drei- bis Vierfache; I41: das Hundertfache). Bei DBT zeigt I31 eine ähnliche Belastung wie der höchstbelastete kommunale Klärschlamm, I41 dagegen das Zehnfache. Bei MOT und DOT sind die I31-

Schlämme geringer belastet, die Klärschlämme von I41 mit 12-23 mg/kg TS (MOT) bzw. 7-10 mg/kg TS (DOT) dagegen um das Hundertfache stärker als die höchstbelasteten Kommunalschlämme.

Der absolute TBT-Gehalt der industriellen Klärschlämme liegt – mit Ausnahme von I41 – unter dem TBT-Mittelwert der kommunalen Schlämme. Bei I41 ist er mit 265-327 µg/kg TS etwa zehnmal so hoch, wobei die Relation zu MBT/DBT auf eine entsprechende herstellungsbedingte Produktverunreinigung als Quelle hindeutet.

Damit zeigt sich das gleiche Bild wie beim Schwebstoff im KA-Ablauf: Nicht durch (aktuelle oder ehemalige) OZV-Produktionsaktivität belastete industrielle Kläranlagen sind geringer belastet als die kommunalen Klärschlämme, herstellende und verarbeitende Betriebe stellen dagegen „hot spots“ für mono- und diorganische OZV, ggfs. auch TBT, dar.

Der Normvorschlag von Schnaak (1995) für Tributylzinnoxid in Klärschlämmen (10 mg/kg TS) wird bei allen kommunalen Klärschlämmen bei Maximalwerten unter 50 µg/kg TS mit großem Abstand eingehalten; dies gilt auch für die industriellen Kläranlagen (Maximalwerte bei den gering- und schwachbelasteten IKA bis 12,5 µg/kg TS) einschließlich I41 (max. 327 µg/kg TS).

### 3.3.3 Klärschlammbelastung kommunaler Kläranlagen mit OZV: Vergleich mit den Befunden von 1995-2001

Im langfristigen Vergleich der Klärschlammbelastung der *kommunalen Kläranlagen* mit OZV zeigt sich bei MBT, DBT und TBT eine Belastungsabnahme seit Ende der 90er Jahre. In Tab.6.08.13 werden die jährlichen MW mit dem langjährigen Mittel 1995-2003 verglichen. Bei MBT liegen, wenn man das Jahr 1997 mit einer ungewöhnlich hohen Belastung (die das langjährige Mittel anhebt) ausklammert, alle Jahre bis 1998 über dem MW. Die Klärschlammgehalte aller drei Verbindungen stabilisieren sich auf einem neuen, niedrigeren Level ab 1999/2000.

**Tab. 6.08.13: Zinnorganika im Klärschlamm hessischer kommunaler Kläranlagen 1995-2003 (MW, in µg/kg TS; n = 9)**

Parameter	1995 <sup>1</sup>	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	MW 95-03
Monobutylzinn	328	331	1.320	359	181	164	167	135	161	350
Dibutylzinn	485	523	633	639	664	142	233	231	228	420
Tributylzinn	301	231	126	44	28	24	36	28	20	93
Tetrabutylzinn	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	9	<BG	<BG	<BG	
Triphenylzinn		15		8	34	10				
Monooctylzinn <sup>2</sup>					27	21	36	39	41	33
Diocetylzinn	138	35		41	88	25	43	46	56	59
Tricyclohexylzinn <sup>2</sup>					<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
Summe der 5 OZV <sup>3</sup>	1.252	1.135	2.079	1.091	995	365	479	440	465	922
Summe der nachweisbaren OZV	1.252	1.135	2.079	1.091	1.022	395	515	479	506	942
TBT/TPT in % der 5 OZV		21,7	6,1	4,8	6,2	9,3	7,5	6,4	4,3	

<sup>1</sup> n=8; <sup>2</sup> ab 1999 bestimmt; <sup>3</sup> MBT, DBT, TBT, TPT, DOT; Werte > MW grau unterlegt.

TTBT ist oberhalb der BG durchgängig nicht nachweisbar, ebenso wenig TcHT. TBT war in 11 Prozent der Proben oberhalb der BG nicht nachweisbar. Auch bei TPT

können nur für einige Jahre MW gebildet werden. Bei DOT liegen die Werte ab 2000 ebenfalls unterhalb des langjährigen Mittels; bleibt der hohe Wert von 1995 unberücksichtigt, zeigt sich jedoch keine Abnahme. Der MOT-Gehalt im kommunalen Klärschlamm wurde erst seit 1999 gemessen. Er ist stabil mit eher zunehmender Tendenz.

Der Anteil der triorganischen Verbindungen an den fünf OZV im kommunalen Klärschlamm beträgt 1996 fast 22 Prozent, 1997 bis 2003 ca. 4-9 Prozent.

*Fazit:* Die Gesamtbelastung des kommunalen Klärschlammes mit OZV ist, gemessen an den Mittelwerten in Tab.6.08.13, deutlich rückläufig und macht seit 2000 weniger als die Hälfte der Werte vor 2000 aus. Die Summe der nachweisbaren OZV (MW aller neun KKA aus Tab.6.08.13) lag 1995-1999 zwischen 1 und 2 mg/kg TS, seitdem bei 0,4 bis 0,5 mg/kg TS. Der Gehalt an Butylzinnverbindungen ist rückläufig, bei den Octylzinnverbindungen kann dies nicht gesagt werden.

Für die Interpretation der allmählich rückläufigen OZV-Gehalte im Klärschlamm ist noch folgende Beobachtung zu berücksichtigen:

Aus Sichelhautuntersuchungen an zwei Kläranlagen (zahlreiche Probenahmestellen im zuleitenden Abwasserkanalnetz) leiten Hartmann et al. (2004) für alle untersuchten OZV (TTBT, TBT, DBT, MBT, DOT und MOT) eine aus häuslichen Abwässern stammende Grundbelastung ab. Die DOT- und MOT-Gehalte lagen bei häuslich und gewerblich beeinflussten Abwässern in der gleichen Größenordnung. Die TBT- und insbesondere DBT-Gehalte waren dagegen bei in Gewerbegebieten liegenden Probenahmestellen signifikant höher. Da in Hessen die Einleitung industriell-gewerblicher Abwässer in die öffentliche Kanalisation seit Anfang der 90er Jahre kontinuierlich reduziert wurde (Rückgang des Anteils entsprechender unbehandelter und behandelter Abwässer am Schmutzwasser der öffentlichen Abwasserbeseitigung von 8,7 Prozent 1991 auf 6,5 Prozent 1995 und 5,0 Prozent 2001 bei Halbierung der zugeleiteten gewerblichen Abwassermenge insgesamt; Hess. Stat. LA 2004), dürfte sich auch der aus dieser Quelle stammende TBT- und DBT-Eintrag in kommunale Kläranlagen vermindert haben.

*Vergleichsdaten für kommunale Klärschlämme:* In Nordrhein-Westfalen lag die Summe der OZV im Klärschlamm aus 136 kommunalen Kläranlagen i.d.R. unter 1 mg/kg TS. 10 Prozent der Messergebnisse bewegten sich im Bereich von 1-9 mg/kg TS, der Maximalwert betrug 9 mg/kg TS (vgl. Stock et al. 2002). In diesem Fall waren die Werte für MOT und DOT, ferner für MBT und DBT, besonders hoch (Mitbehandlung von nur teilweise gereinigten Produktionsabwässern in einer kommunalen KA). Normalerweise dominierten MBT und DBT bei deutlich geringeren MOT- und DOT-Konzentrationen. Die höheren OZV – TBT, TcHT und TTBT – waren kaum bis gar nicht nachweisbar. TBT fand sich in 90 Prozent der Klärschlämme; die Konzentrationen lagen in vier von fünf Fällen unter 50 µg/kg TS, der Rest unter 100 µg/kg TS (nur drei Schlämme darüber, Maximum bei 300 µg/kg TS).

Hartmann et al. (2004), die Klärschlämme von 50 Kläranlagen aus der ganzen Bundesrepublik (Probenahme 1999/2000) auf die auch hier behandelten OZV ohne TPT untersuchten, fanden einen Mittelwert für die Summe der sieben OZV von 1,3 mg/kg TS (Median: 0,82 mg/kg TS). Hauptkontaminante war DBT mit einem Anteil von 0,76 mg/kg TS, gefolgt von MBT (0,33 mg/kg TS). Die Verf. konstatieren gegenüber 1998

einen leichten Rückgang bei TBT, MBT und DBT. Die Maximalbelastung (Summe der 7 OZV) lag bei 9,5 mg/kg TS.

### 3.3.4 Klärschlammbelastung industrieller Kläranlagen mit OZV: Vergleich mit den Befunden von 1995-2001

Bei den *industriellen Kläranlagen* werden die Daten seit 1995 bzw. 1996 für die Kläranlage mit den höchstbelasteten Schlämmen (I41) und für die durchgehend beprobte IKA I11 widergegeben, die für die geringbelasteten IKA steht.

**Tab. 6.08.14: Zinnorganika im Klärschlamm der IKA I41 1996-2003 (MW, in µg/kg TS)**

Parameter	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Monobutylzinn	110.419	26.743	15.069	19.346	93.505	854.654	26.300	37.200
Dibutylzinn	69.210	5.891	36.575	82.310	41.007	3.311.131	6.820	8.450
Tributylzinn	3.559	483	4.174	836	1.819	79.453	265	327
Tetrabutylzinn	454	318	2.509	111	792	32.432	45	18
Triphenylzinn	58	<7	<2	<2	<8	<33	<4	<3
Monooctylzinn <sup>1</sup>				11.105	38.007	235.736	11.800	22.600
Diocetylzinn	45.590	38.224	26.590	35.956	<56	1.017.357	6.815	9.650
Tricyclohexylzinn <sup>1</sup>				<8	<79	<104	<7	<8
Summe der nachgewiesenen OZV <sup>3</sup>	229.290	71.659	84.917	149.664	175.130	5.530.763	52.045	78.245

<sup>1</sup> Ab 1999 bestimmt; <sup>2</sup> bis 1998 ohne, ab 1999 mit MOT und TcHT.

Bei I41 schwankt die *Gesamtbelastung* mit den acht analysierten OZV zwischen 52 (2002) und 230 mg/kg TS (1996); 2001 wird ein Extremwert von 5,5 g/kg TS erreicht. Die Werte 2002 und 2003 sind vergleichsweise niedrig. Ein Trend ist anhand der vorliegenden Daten nicht auszumachen. MBT, DBT und DOT sind die Hauptkontaminanten mit Werten im mg bis g/kg TS-Bereich. Für TBT liegen die Werte um eine Dimension niedriger (Maximum 79 mg/kg TS, sonst zwischen 0,3 und 4,2 mg/kg TS). Der MOT-Gehalt erreicht 11-236 mg/kg TS. Tetrabutylzinn, das nur als Zwischenprodukt Bedeutung hat, ist bei diesem Herstellerbetrieb im Klärschlamm nachweisbar (Maximum 32 mg/kg TS). TPT und TcHT sind i.d.R. oberhalb der BG nicht zu quantifizieren. Die Kennziffer TBT/TPT in Prozent der fünf Referenz-OZV (MBT, DBT, TBT, TPT und DOT) beträgt i.d.R. 0,6-1,6 Prozent (1998: 5,1 Prozent). Diese Größenordnung deutet auf eine herstellungsbedingte Verunreinigung von MBT/DBT als Quelle hin.

**Tab. 6.08.15: Zinnorganika im Klärschlamm der IKA I11 1996-2002 (MW, in µg/kg TS)**

Parameter	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Monobutylzinn	126	<47	349	8	4	17	105	45
Dibutylzinn	<195	<77	402	17	211	<3	300	174
Tributylzinn	<105	<37	<56	<3	<6	<5	7	<6
Tetrabutylzinn	<81	<27	<14	5	<0,4	<4	<7	<2
Triphenylzinn	15	38	<4	3	34	<10	<7	<2
Monooctylzinn <sup>1</sup>					8	3	200	10
Diocetylzinn	<81	<21	<20	63	112	<27	290	17
Tricyclohexylzinn <sup>1</sup>					<8	<56	<24	<13
Summe der nachgewiesenen OZV <sup>2</sup>	141	38	751	96	369	20	902	246

<sup>1</sup> Ab 1999 bestimmt; <sup>2</sup> bis 1998 ohne, ab 1999 mit MOT und TcHT.

Die Summe aller oberhalb der BG nachweisbaren OZV im Klärschlamm liegt bei I11 in allen Jahren (1995-2002) unter 1 mg/kg TS. Die Jahreswerte schwanken sehr stark, die Spitzenbelastung trat 2001 auf. Hauptkontaminanten auf niedrigem Niveau sind die mono- und diorganischen OZV; TBT ist nur einmal oberhalb der BG nachweisbar, TPT wurde seit 2000 nicht mehr oberhalb der BG gefunden, war in den Vorjahren dagegen meist mit niedrigen Werten (3-38 µg/kg TS) nachweisbar. TTBT und TcHT konnten wie üblich positiv (fast) nicht bestimmt werden. Ein Trend der OZV-Belastung ist nicht erkennbar.

*Fazit:* Die Langfristdaten bestätigen die ausgeprägten Unterschiede der Klärschlammbelastung mit OZV zwischen dem Herstellerbetrieb und den anderen IKA. Während die OZV-Gesamtbelastung (8 Spezies) bei I11 im Maximum 1 mg/kg TS erreicht, sind dies bei I41 5,5 g/kg TS. Auch in den beiden letzten Jahren beträgt die Belastung bei I41 das 60- bis 300-fache der „Normalbelastung“ des industriellen Klärschlammes. Ein Trend ist bei der OZV-Klärschlammbelastung der beiden IKA-Typen anders als bei den kommunalen Klärschlämmen nicht zu erkennen.

Die Stoffrückhaltung im Klärschlamm ist beim Herstellerbetrieb I41 offenbar deutlich besser als beim Anwenderbetrieb I11, wenn das Verhältnis von Klärschlammbelastung zu Schwebstoffbelastung im Kläranlagenablauf betrachtet wird. Bei I11 lag dieses Verhältnis 2002 bei 1:68, für I41 beträgt die Relation 2002 1:0,3.

### *3.4 Schlussbemerkung zum OZV-Muster in den Schwebstoff- und Klärschlammproben der kommunalen und industriellen Kläranlagen*

Bei Durchsicht der OZV-Gehalte in den Schwebstoff- und Klärschlammproben der kommunalen Kläranlagen und der verschiedenen Typen industrieller Kläranlagen ergibt sich folgendes: Deutliche Unterschiede im Muster zeigen sich bei den mono- und diorganischen OZV. Bei MBT und DBT ist im Schwebstoff wie im Klärschlamm der KKA und der geringbelasteten IKA größenordnungsmäßig etwa ein Verhältnis von 1:1 festzustellen. Beim Herstellerbetrieb überwiegt dagegen MBT im Schwebstoff und Klärschlamm deutlich. MOT und DOT treten bei den KKA und den geringbelasteten IKA in Schwebstoff und Klärschlamm ebenfalls im Verhältnis 1:1 auf, beim Herstellerbetrieb überwiegt MOT in beiden Matrices. Beim stark belasteten Herstellerbetrieb ist das Muster also zu den niedrigeren (Abbau-)Produkten (MBT, MOT) verschoben. Zudem wird bei ihm von den mono- und diorganischen OZV überdurchschnittlich viel im Klärschlamm gebunden. Beides dürfte mit einer größeren Adaption der Kläranlage an OZV-Einträge (Abbauintensität) und ev. angepasstem Kläranlagenregime (längere Verweildauer?) zusammenhängen.

Bei den schwachbelasteten IKA sind keine eindeutigen Relationen zu beobachten.

Dieser Vergleich zeigt, dass das Muster der OZV, das in den verschiedenen Matrices gefunden wird, nicht nur eintragsbedingt ist, sondern auch vom Kläranlagenbetrieb beeinflusst wird.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Die zur Bewertung heranzuziehenden Zielwerte sind in Übersicht 6.08.3 zusammengestellt. Die Zielwert-Überschreitungen wurden in den einzelnen Abschnitten im Detail dargestellt; hier werden nur die wichtigsten Aspekte genannt.

Bei DBT (100 µg/kg TS nach 76/464/EWG und VO-WRRL) und TBT (25 µg/kg TS Qualitätskriterium nach UBA 2003) sowie TPT (20 µg/kg TS nach VO-WRRL) trat im *Schwebstoff der untersuchten Oberflächengewässer 2002/2003* nur noch in einem Fall eine Zielwertüberschreitung auf (DBT: Rodau 2002). Überschreitungen des halben DBT-QZ kamen 2002 im Schwarzbach, 2003 in Rodau und Schwarzbach vor, bei TBT 2002 und 2003 im Schwarzbach, ebenso für TPT 2003 im Schwarzbach. Betroffen waren insofern abwasserreiche kleinere Gewässer.

Die sehr viel niedrigere Zielvorgabe der LAWA für TBT im Schwebstoff (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften, 2 µg/kg TS) wurden 2002 und 2003 an allen Messstellen überschritten. Über der LAWA-ZV für TPT (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften, ZV 10 µg/kg TS) lag 2002 der Schwarzbach, über der halben ZV 2002 die Nidda und 2003 der Schwarzbach.

Umgerechnet auf Organozinn überstiegen die Werte für MBT und DBT 2002/2003 in den beiden abwasserreichen Gewässern mit der höchsten OZV-Gesamtbelastung (Rodau und Schwarzbach) die Zielvorgabe der ARGE Elbe (25 µg Sn/kg TS für alle OZV), ebenso die Werte für MBT 2002 in Nidda und Fulda sowie 2003 in der Weschnitz.

In den *vorhergehenden Jahren* waren Zielwert-Überschreitungen häufig (vgl. auch HLOG 2003a). In den sechs kontinuierlich beprobten Gewässern traten entsprechende Überschreitungen im Schwebstoff bei DBT (100 µg/kg TS), TBT (25 µg/kg TS) und TPT (20 µg/kg TS) regelmäßig bis häufig in Schwarzbach, Rodau, Weschnitz und Nidda bis 1997/98 auf, ferner bei TBT in Lahn und Fulda (1995 bzw. 1996). Danach wurden Zielwert-Überschreitungen noch 2000-2002 für DBT in der Rodau und 2000 für TPT im Schwarzbach registriert.

Bezogen auf den MW der sechs hessischen Oberflächengewässer wurden die Zielwerte für DBT (100 µg/kg TS) und TBT (25 µg/kg TS) im Schwebstoff 1995-1997 überschritten, das halbe QZ bei DBT 1998 und 2002, bei TBT 1998. Bei TPT lagen die Werte 1995 über der QN, 1996-2000 bei oder über der halben QN. Die niedrigere LAWA-TBT-Vorgabe (2 µg/kg TS) wurde dagegen regelmäßig 1995-2003 überschritten, die LAWA-Vorgabe für TPT von 10 µg/kg TS bis 2000. Überschreitungen der Zielvorgabe der ARGE Elbe (25 µg Sn/kg TS) waren, wie im Detail dargestellt (vgl. auch HLOG 2003a), ebenfalls häufig.

Als speziell TBT-betroffen erwiesen sich die 1998 beprobten Yachthäfen, in denen (mit einer Ausnahme, Ginsheimer Altrheinarm) die TBT-Werte im Schwebstoff immer weit über dem Qualitätskriterium (25 µg/kg TS nach UBA 2003) lagen. Der QZ- bzw. QN-Wert für DBT (100 µg/kg TS) wurde in einem Fall überschritten, die TPT-QN (20 µg/kg TS) in zwei Fällen. Die Zielvorgabe der ARGE Elbe von 25 µg Sn/kg TS wurde hier im Schwebstoff bei MBT in zwei, bei DBT in vier und bei TBT in fünf von sechs Fällen überschritten.

Zieht man für die Bewertung der *Sediment-Belastung* hilfsweise die Zielwerte für Schwebstoff (sowie für TBT den IKSE-Wert von 25 µg/kg TS) heran, so zeigen sich Überschreitungen in den sechs Yachthäfen bei DBT in vier, bei TBT in fünf und bei TPT in zwei Fällen (1998). Im Lampertheimer Altrhein wurde der TBT-Wert (25 µg/kg TS) 2000 an acht von zehn Probenahmeorten, der DBT-Wert (100 µg/kg TS) an zwei

und der TPT-Wert (20 µg/kg TS) einmal überschritten. Über dem Wert von 25 µg Sn/kg TS liegen bei TBT sieben, bei DBT 5 und bei MBT eine, bei DOT fünf der zehn Messstellen. In diesen Werten reflektieren sich die anhaltenden Sedimentbelastungen durch Bootsanstriche und produktionsbedingte Gewässereinleitungen. Bei der produktionsnahen Messstelle km 2,83 werden die Zielvorgaben für MBT, DBT, TBT, TPT und DOT der ARGE Elbe und LAWA z.T. weit überschritten (DBT: siebenfach, DOT: siebzehnfach). Der TBT-Wert beträgt hier das 475-fache der LAWA-Zielvorgabe.

Zu TBT und TPT ist folgendes anzumerken: Schulte-Oehlmann et al. (1999, 2001) schlagen einen niedrigeren TBT-Grenzwert mit 0,5 µg/kg TS für Sediment vor (orientiert am LOEC für Intersex bei *Littorina littorea* und Sicherheitsfaktor 100). Beim TPT liegt die LAWA-Zielvorgabe mit 10 µg/kg TS oder umgerechnet 3,4 µg TPT-Sn/kg Sediment nur wenig über dem von Duft et al. (2002; 2003) berichteten LOEC-Wert für den durch TPT ausgelösten endokrinen Effekt bei der Zwergdeckelschnecke: Der LOEC-Wert beträgt hierfür 10 µg Sn/kg Sediment. Nimmt man einen Sicherheitsfaktor von 10, so müsste die Zielvorgabe auf 1 µg/kg TS abgesenkt werden. Dies entspricht im übrigen dem niederländischen TPT-Qualitätsziel für Sediment von 1 µg TPT-Kation/kg (sh. Umweltbehörde Hamburg 2000).

Der für TBT im Sediment vorgeschlagene 0,5 µg/kg TS-Wert wird an allen Messstellen überschritten, z.T. um mehr als das  $10^3$ - $10^4$ -fache. Berücksichtigt man bei TPT die endokrinen Effekte bei *Potamopyrgus* und legt entsprechend eine reduzierte Zielvorgabe von 1 µg/kg TS zugrunde, so überschreiten die gemessenen TPT-Konzentrationen diese Zielvorgabe an 14 von 16 Messstellen.

Bei den *Kläranlagen* können Wasser- und Schwebstoffwerte mit den für die Oberflächengewässer gültigen Zielwerten zumindest verglichen werden. Hier zeigten sich bei zwei industriellen Kläranlagen 2003 DBT-Konzentrationen im Ablaufwasser oberhalb der Vorgabe nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL von 0,01 µg/L; meist war die BG für einen entsprechenden Vergleich jedoch zu hoch. Beim *Schwebstoff* ist zu konstatieren, dass 2002/2003 fast alle DBT-Werte der *kommunalen* Kläranlagen über dem QZ lagen, im Mittel aller KKA um etwa das Anderthalb- bis Dreifache. Ähnlich bei TBT 2002 (alle KKA, Überschreitung um ca. das Doppelte) sowie bei den meisten KKA auch 2003. Bei den *industriellen* Kläranlagen ist das Bild 2002/2003 gespalten: Drei liegen mit ihren Schwebstoffwerten unter den Zielwert-Vorgaben, aber drei bei DBT um das 25- bis fast 60-fache darüber. Zwei IKA überschreiten das TBT-Qualitätskriterium (25 µg/kg TS nach UBA 2003), in einem Fall um etwa das Zehnfache. Die TPT-Qualitätsnorm für Gewässer (20 µg/kg TS, VO-WRRL) wird 2003 von einer IKA um annähernd das Siebenfache überboten.

## 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

*Belastungstrend:* Die OZV-Belastung des *Schwebstoffs* der seit 1995 durchgängig beprobten Gewässer ist insgesamt rückläufig, wobei sich bei den einzelnen Zinnorganikalen eine unterschiedliche Entwicklung zeigt. Die nachweisbaren Butylverbindungen (MBT, DBT und TBT) liegen seit 1998 unter dem langjährigen MW. Auch bei TPT zeichnet sich eine Verminderung der Belastung des Schwebstoffs seit Ende der 90er Jahre ab. Am ausgeprägtesten ist die Minderung bei DBT, TPT und TBT, am schwächsten bei MBT. Dies kann als Folge des TBT-Verbots und des generell stark rückläufigen Einsatzes von TBT/TPT interpretiert werden. Der Rückgang bei DBT und – schwächer – bei MBT trotz des weiterhin hohen Einsatzvolumens beider Butyl-

verbindungen als Stabilisatoren ist plausibel, wenn berücksichtigt wird, dass TBT als Vorläufersubstanz rückläufig ist und dass wegen der sich stark unterscheidenden Emissions- und Leaching-Raten anders als bei den Einsatzmengen bei den gewässerrelevanten Emissionen in der Vergangenheit die umweltoffenen TBT-Anwendungen von großem Gewicht waren. Der schwächere Rückgang von MBT gegenüber DBT im Schwebstoff steht vermutlich mit einer etwas größeren Stabilität von MBT in Zusammenhang.

Bei den Octylverbindungen MOT und DOT ist ein Rückgang nicht bzw. kaum (DOT) festzustellen. Ein Trend kann hier – anders als bei den Butyl-Verbindungen – nicht konstatiert werden.

Gemessen an der Summe der OZV sind kleinere, abwasserreiche Gewässer deutlich stärker mit Zinnorganen belastet als größere Flüsse. Dieser Umstand deutet auf die besondere Bedeutung von Einträgen aus Kläranlagen hin, durch die sowohl Stabilisator- wie Biozid-OZV in die Gewässer gelangen können. Die in der Vergangenheit stark diskutierte TBT-Belastung aus Schiffs- bzw. Bootsanstrichen dürfte nur für Gewässer mit geringem Abwasser- und hohem Bootsaufkommen im Vordergrund stehen (Eder, Yachthäfen).

Eine Belastungsabnahme bei MBT, DBT und TBT zeigt sich seit Ende der 90er Jahre auch im *Klärschlamm* der kommunalen Kläranlagen. Dies gilt für MOT nicht. Die für DOT zu beobachtende leichte Abnahme im langfristigen Trend ist wegen einer relativ hohen, den langfristigen Mittelwert beeinflussenden Belastung in 1995 schwer zu bewerten. Insgesamt ist die Belastung mit nachweisbaren OZV im Klärschlamm deutlich rückläufig von 1-2 mg/kg TS 1995-1999 auf 0,4 bis 0,5 mg/kg TS 2000-2003.

Für *Sedimente* liegen keine Langfristdaten vor. Die an „hot spots“ (Yachthäfen, Lampertheimer Altrhein) 1998 und 2000 gemessenen z.T. sehr hohen Befunde weisen jedoch auf eine dauerhafte Belastungsquelle hin, zumal der Abbau der Butylzinn-Verbindungen im Sediment gebremst ist.

*Vergleichsdaten:* Die angeführten Vergleichswerte von 1994/95 und 1999-2001 lassen erkennen, dass die Schwebstoff-Belastung mit OZV in hessischen Fließgewässern in der gleichen Größenordnung wie in anderen Bundesländern liegt, wobei Fließgewässer mit Abwässern aus OZV-Produktionsbetrieben und mit seewassernahem Schifffahrtsbetrieb deutlich erhöhte Butylzinn-Belastungen aufweisen. Dies gilt auch für Binnengewässer mit erhöhtem Sportbootaufkommen.

Die Vergleichsdaten für Yachthäfen aus anderen Bundesländern entsprechen den hessischen Beprobungsergebnissen von 1998. Das Sediment des Lampertheimer Altrheins außerhalb km 2,83 ist bei TBT, DBT und DOT ähnlich stark belastet wie Hamburger Klein- und Yachthäfen, bei MBT etwas geringer. An der Messstelle km 2,83 erreicht die Sediment-Belastung deutlich höhere TBT- und DOT-Werte als in Elbe, Mulde und Saale und rd. 40-50 Prozent der Spitzenbelastung aus Hamburger Häfen mit starkem Schiffs- und Werftbetrieb. Der DBT-Wert liegt über dem aus Hamburger Kleinhäfen und der DOT-Wert überschreitet die in den Hamburger Sedimenten gemessenen Werte um etwa das Dreifache (vgl. HLUg 2003a).

Beim Klärschlamm aus kommunalen Kläranlagen liegen die hessischen Befunde in der gleichen Größenordnung wie Vergleichsdaten aus NRW und der UBA-Studie von



Hartmann et. al. (2004), wobei die Spitzenwerte bei den hessischen KKA deutlich niedriger waren.

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Die Belastung mit OZV im Schwebstoff und Klärschlamm geht seit Ende der 90er Jahre zurück. Dies betrifft die Butylzinnverbindungen und ist auf Verbot und (weitgehende) Einstellung von Neuanwendung von Tributylzinn, ferner von TPT zurückzuführen, den als Bioziden eingesetzten triorganischen OZV. Da TBT in Gewässern eine Vorläufersubstanz von DBT und MBT darstellt, ist es auch zur Reduzierung bei diesen beiden Verbindungen gekommen. Die Reduktion ist bei DBT ausgeprägter als bei MBT, was mit einer größeren Stabilität von MBT erklärt werden kann. Die in den 90er Jahren noch häufigen Zielwert-Überschreitungen bei DBT, TBT und TPT werden kaum noch registriert. Bei den sonstigen OZV-Anwendungen, insbesondere MBT und DBT sowie MOT und DOT als Stabilisatoren, ist beim Einsatz per saldo keine Minderung erfolgt. Die Gewässerbelastung mit MOT und DOT ist offenbar gleichbleibend. Sie wird durch diese Anwendungen geprägt. Daher ist die Einstellung eines neuen, gegenüber den 90er Jahren erniedrigten Belastungsniveaus in den Fließgewässern zu erwarten. Diffuse, nur allmählich zurückgehende TBT-Einträge aus bestehenden Altanwendungen (Dachbahnen, Antifouling-Anstriche u.ä.) und aus Stabilisator-Verunreinigung sowie Sediment-Remobilisierung sind auch zukünftig zu erwarten. Der Abstand zu den Zielwerten nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL ist nach wie vor nicht sehr groß. Schärfere Zielvorgaben (LAWA für TBT; ARGE Elbe) werden verletzt. Die z.T. sehr hohen Sedimentbelastungen (Yachthäfen, produktionsnahe Gewässer) sind auch angesichts der erst in jüngster Zeit nachgewiesenen endokrinen Effekte bei sehr niedrigen Wirkkonzentrationen von TBT und TPT problematisch.

Eine für die durchschnittliche Belastung der Fließgewässer entscheidende Eintragsquelle in die Gewässer sind die kommunalen Kläranlagen (Schwebstoffwerte 2002/2003 fast immer über den Zielvorgaben). Erhöhte Gewässerbelastungen treten nach wie vor bei Produktions- und Verarbeitungsstandorten auf (aktuelle Produktion und/oder Altlasten). Dies zeigen die Schwebstoff- und Sediment-Werte im Lampertheimer Altrhein sowie die Schwebstoffwerte einiger industrieller Kläranlagen mit, gemessen an den Zielwerten für DBT und TBT, in einem Fall auch für TPT, hohen bis sehr hohen Belastungen 2002/2003.

## VI. Lit.

- B. Allner, Flußbarsch-„Supermännchen“ im Rhein – natürlich oder anthropogen?, in: HLFU [Hessische Landesanstalt für Umwelt], Jahresbericht 1998, Wiesbaden 1999, S. 30-33
- B. Allner et al., Endokrin-toxische Effekte von TBT bei Fischen, in: Ztschr. f. Umweltmedizin 8, 2000, S. 147
- B. Allner et al., Monitoring of Endocrine Modulating Effects in the River Rheine, in: Second Status Seminar endocrine disrupters, Berlin, 2<sup>nd</sup>-4<sup>th</sup> April 2001, GFS München, 2002, S. 45-46
- K. E. Appel et al., Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten und Lebensmitteln, in: Umweltmedizin in Forschung und Praxis 5, 2000, S. 67-77
- BAW (Bundesanstalt für Wasserbau), Außenstelle Hamburg, pers. Mitt. 2004

- E. C. Becker, S. Bringezu, Belastung von Binnengewässern durch biozide Organozinnverbindungen – Immissionen, Wirkungen, Qualitätsziele, Anwendungsverbote, in: Z. Wasser-Abwasser-Forschung 25, 1992, S. 40-46
- BgVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin), Tributylzinn und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten, Berlin, 6. März 2000
- R. Brandsch et al., Untersuchungen zur Nachhaltigkeit der Sanierung von Tributylzinnkontaminiertem Hafensediment durch Landablagerung, in: UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 14, 2002, S. 138-144
- M. Brian, PVC-Fußböden: Sondermüll im Haus, in: Öko-Test H. 5/2000, S. 74-79
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Tributylzinnoxid, BUA-Stoffbericht 36, Weinheim [VCH] 1989
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Tributylzinnoxid, BUA-Stoffbericht 238 (Ergänzungsberichte IX) (= BUA-Stoffbericht 36, Ergänzungsbericht), Stuttgart [Hirzel] 2003
- Crompton Vinyl Additives GmbH, Lampertheim, Sicherheitsdatenblätter Mark T 196, Mark T 218, Mark 17 MOK-S, Mark 17 MOK-A, Lampertheim 2003
- Crompton Holdings GmbH, Bergkamen, Dr. U. Stewen/Dr. O. Schumacher/Dr. R. Stange, pers. Mitt., 2004
- CSTEE 2003: Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE), Opinion on the non-food aspects of "Assessment of risks to health ...of organostannic compounds ...", Adopted by the CSTEE during the 38<sup>th</sup> plenary meeting of 12 June 2003
- CSTEE 2004: Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE), Opinion on the non-food aspects of "Assessment of risks to health ...of organostannic compounds ...", Adopted by the CSTEE during the 43<sup>rd</sup> plenary meeting of 28 May 2004
- Dettmer-Reederei, Bremen, pers. Auskunft 2004
- M. Duft et al., Entwicklung eines Sedimentbiotests mit der Zwergdeckelschnecke Potamopyrgus antipodarum (Gastropoda: Prosobranchia), in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox 14, 2002, S. 12-17
- M. Duft et al., Toxicity of triphenyltin and tributyltin to the freshwater mudsnail Potamopyrgus Antipodarum in a new sediment biotest, in: Environmental Toxicology and Chemistry 22, 2003, S. 145-152
- K. Fent, Ecotoxicology of Organotin Compounds, in: Critical Reviews in Toxicology, 26, 1996, 1-117
- K. Fent, Effects of organotin compounds in fish: from the molecular to the population level, in: T. Braunbeck et al. (ed.), Fish Ecotoxicology, Basel [Birkhäuser] 1998, S. 259-302
- Greenpeace, Organozinnverbindungen in Textilien, Hamburg 2000
- Hamburg 2000: Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Umwelt und Gesundheit (Hrg.), Schwerflüchtige organische Umweltchemikalien in Hamburger Hausstäuben, Hamburg, September 2002
- E. Hartmann et al., Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, UBA-Texte 20/04, Berlin 2004
- Hess. Stat. LA (Hessisches Statistisches Landesamt), schriftl. Mitt. 2004
- Hitzler-Werft, Lauenburg/Elbe, pers. Mitt. 2004
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewäs-

- ern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLFU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLFU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins), Zielvorgaben. Stand Juli 2000
- IVA (Industrieverband Agrar e.V.), Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische Daten, München [BLV] 2000
- T. Kaiser et al., Einträge von Stoffen in Böden – eine Abschätzung des Gefährdungspotentials, Berlin [Logos] 1998
- D. Kollotzek et al., Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffe, Bd. 1, Umweltbundesamt, Texte 35/98, Berlin 1998
- J. Krinitz et al., Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in den Elbenebenflüssen, ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 1999
- J. Kuballa et al., Speciation and Genotoxicity of Butyltin Compounds, in: *Analyst* 120, 1995, S. 667-673
- J. Kuballa, T. Griebel, Sorption kinetics of tributyltin on Elbe river biofilms, in: *Fres. J. Anal. Chem.* 353, 1995, S. 105-106
- P. Luthardt et al., Tributylzinn auf dem Weg zu den „Top of the POPs“? In: *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 13, 2001, S. 347-352
- ORTEPA o.J.: Organotin Environmental Programme Association, [www.ortepa.org](http://www.ortepa.org)
- OSPAR-List of Chemicals for Priority Action, 2002
- Ph. Quevauviller et al., Leaching of organotin compounds from poly(vinylchloride) (PVC) material, in: *Applied Organometallic Chemistry* 5, 1991, S. 125-129
- P. Reifferscheid/J. Heimbrecht, Organozinn in Farben und Lacken, Juni 2000, <http://www.wdr.de>
- RPA (Risk&Policy Analysts) 2002: Assessment of the Risks to health and the environment posed by the use of organostannic compounds (excluding use as a biocide in antifouling paints) and a description of the economic profile of the industry. Final report for the European Commission (DG Enterprise), Contract No.: ETD/FIF.20010617, 8 May 2002
- U. Schulte-Oehlmann et al., TBT-Effektmonitoring in Süßwasser: Beeinträchtigung der Fertilität limnischer Vorderkiemerschnecken, in: J. Oehlmann/B. Markert, *Ökotoxikologie. Ökosystemare Methoden und Ansätze*, Landsberg [ecomed] 1999, S. 350-363

- U. Schulte-Oehlmann et al., Biologisches Effektmonitoring an Sedimenten der Elbe mit *Potamopyrgus antipodarum* und *Hinia (Nassarius) reticulata* (Gastropoda: Prosobranchia), ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2001
- H. D. Stock et al., Umweltrelevante Schadstoffe in Klärschlamm, Dünger und Kompost in Nordrhein-Westfalen. Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten, in: Abfall – Recycling – Altlasten Bd. 27. 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, T. II, Aachen 2002, S. 67/1-26
- UBA (Umweltbundesamt), Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien, Teil II: A. Gies et al., Umweltchemikalien, die auf das Hormonsystem wirken, UBA Texte 30/01, Berlin 2001
- UBA (Umweltbundesamt), Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft für den Zeitraum 1999-2001, [Berlin], 10. Februar 2003
- UBA/BgVV, Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000 zu Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Berlin 2000
- Umweltbehörde Hamburg, Gewässergütebericht Hamburg 1999. Beschaffenheit der Oberflächengewässer in Hamburg. Hamburger Umweltberichte Bd. 59/2000, Hamburg 2000
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6\_TC2-COD(2006)0129)
- VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]  
[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)

## 6.09 Alkylphenole

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 103-106; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 49-57; HLUG 2003a (für 1999-2001), S. 102-115  
Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 58-65

### I. Allgemeine Angaben

In den orientierenden Messungen der Jahre 1992-2003 wurden aquatische Abbauprodukte von Nonyl- und Octylphenoethoxylaten (NPEO, OPEO) untersucht: Als Abbauprodukte von NPEO zwei Nonylphenoethoxylate mit geringem Ethoxyierungsgrad (NP2EO und NP1EO), die Nonylphenol-Carbonsäuren Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) und Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) sowie Nonylphenol (NP); als Abbauprodukt von OPEO Octylphenol (OP).

Nonylphenol (NP) wird hier als allgemeine Bezeichnung für die verschiedenen Isomere von p-iso-Nonylphenol bzw. 4-Nonylphenol verwandt, Octylphenol (OP) als Synonym für 4-Octylphenol und p-tert-Octylphenol bzw. 4-tert-Octylphenol.

Verwandte Abkürzungen:

- Nonylphenol (NP) = p-iso-Nonylphenol bzw. 4-Nonylphenol
- Octylphenol (OP) = p-tert-Octylphenol, 4-tert-Octylphenol bzw. 4-Octylphenol
- Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC)
- Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC)
- Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO)
- Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO)

Im *Nonylphenol* ist eine C<sub>9</sub>-Kette an Phenol gebunden, wobei die Seitenkette unterschiedliche Nonyl-Isomere darstellen und sowohl in ortho- als auch in para-Stellung verknüpft sein kann. Im technischen Nonylphenol, das ein Gemisch von zahlreichen Isomeren darstellt, beträgt das para:ortho-Verhältnis 8,5:1, d.h. p-Nonylphenol ist die Hauptkomponente. Für reines 4-NP wird eine Verunreinigung mit jeweils ca. 5 Prozent 2-Nonylphenol und 2,4-Dinonylphenol angegeben. Im technischen NP sind etwa 4 Prozent Decylphenol sowie 1 Prozent andere Alkylphenole (u.a. iso-Octylphenol) enthalten (HLfU 1999; ECB 2002, Gabriel et al. 2004). Im folgenden wird nicht mehr unterschieden zwischen Nonylphenol und p-Nonylphenol, sondern nur noch der Begriff Nonylphenol verwendet.

Technisch wird unter *Octylphenol* 2-Ethylhexyl-Phenol verstanden, also eine aus Hexyl und Ethyl bestehende, verzweigte Octylkette, die in para-Stellung an Phenol gebunden ist. Beim 4-tert-Octylphenol – es handelt sich hierbei um 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)Phenol, also eine phenolgebundene Butylkette mit vier Methylgruppen – ist die Octylkette ebenso verzweigt wie bei Octylphenol PT, dem 4-(2,2,3,3-tetramethylbutyl)Phenol, das sich von 4-tert-Octylphenol durch eine andere Stellung von zwei Methyl-Gruppen unterscheidet. OPT wurde nur 1998 bestimmt. Auch hier wird i.d.R. im folgenden verallgemeinert und nur von Octylphenol gesprochen.

Insgesamt liegen für Nonylphenole Messdaten (vgl. Übers. 6.09.1) aus der Wasserphase hessischer Oberflächengewässern seit 1992 (mit Unterbrechungen) vor, im

Schwebstoff seit 1994. Octylphenol wurde erst später in die Messreihe aufgenommen (Wasser- und Schwebstoffdaten aus Oberflächengewässern seit 1997), ebenso die Abbauprodukte. Die ersten Klärschlammdata stammen von 1994 (Nonylphenole in kommunalen und industriellen Klärschlämmen). Die Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau schließt auch einige Sediment-Beprobungen ein.

Die Alkylphenoethoxylate stellen Verbindungen dar, die in der Vergangenheit technisch große Bedeutung hatten und deren Verbrauch wegen ihrer toxikologischen und ökologischen Eigenschaften stark eingeschränkt wurde. Die APEO-Abbauprodukte sind toxischer als die Ausgangsstoffe. NP und OP sind sehr toxisch für aquatische Organismen und zeigen z.T. ausgeprägte endokrine Wirkung. NP ist als stark wassergefährdend eingestuft und steht wie OP auf der Prioritätenliste der WRRL.

## II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.09.1: Alkylphenole – Messdaten 1992-2003</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- Gewässer: Wasser</b>	p-iso-Nonylphenole	1992, 1997/1998	1992, Main (5 Messst.), 1997/98: 14 bzw. 13 Gew.; 1997/98 Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau
	4-Nonylphenol	2000-2003	2000/2001: 19 Gew., z.T. 2 Messw./Jahr; 2002/2003: 6 Gew., 2 Messw./Jahr
	NP1EC	1997/1998, 2000-2003	zw. 14 und 19 Gew., 2000/2001 z.T. 2 Messw./Jahr; 1997/98, 2000/2001 Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau; 2002/2003: 6 Gew., 2 Messw./Jahr
	NP2EC	2000-2003	19 Gew., z.T. 2 Messw./Jahr; 2002/2003: 6 Gew., 2 Messw./Jahr
	NP1EO, NP2EO	1997/1998, 2000-2003	zw. 13 und 19 Gew., 2000/2001 z.T. 2 Messw./Jahr; 1997/98, 2000/2001 Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau; 2002/ 2003: 6 Gew., 2 Messw./Jahr
	iso-Octylphenole	1997/1998	14 bzw. 13 Gew.; 1997/98 Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau
	Octylphenol PT	1998	13 Gew.; 1998 Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau
	4-Octylphenol	2000-2003	2000/2001: 19 Gew., z.T. 2 Messw./Jahr; 2002/2003: 6 Gew.
	4-tert-Octylphenol	2000-2003	2000/2001: 19 Gew., z.T. 2 Messw./Jahr; 2002/ 2003: 6 Gew., 2 Messw./Jahr
Schwebstoff	p-iso-Nonylphenole	1994-1996, 1999-2003	6-17 Gew.; 2002/2003: 6 Gew.
	p-iso-Nonylphenole	1995-2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau. Zwischen 2 und 15 Messw./Jahr
	p-tert-Octylphenol	1999-2003	6-17 Gew.; 2002/2003: 6 Gew.
	p-tert-Octylphenol	1997-2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau. Zwischen 2 und 4 Messw./Jahr
<b>2. Kommunale Kläranlagen:</b>			
Ablauf (Wasser)	p-iso-Nonylphenole,	1997/1998	9 KKA
	4-Nonylphenol	2000-2003	9 KKA
	NP1EC, NP1EO, NP2EO	1997/1998, 2000-2003	9 KKA

Ablauf (Wasser)	NP2EC, 4-Octylphenol, 4-tert-Octylphenol	2000- 2003	9 KKA
	iso-Octylphenole	1997/1998	9 KKA
	Octylphenol PT	1998	9 KKA
	4-Nonylphenol, NP1EO, NP2EO, 4-Octylphenol, 4-tert-Octylphenol, NP1EC, NP2EC	2002/2003	9 KKA
Ablauf (Schwebstoff)	p-Nonylphenole; p-tert-Octylphenol	2002/2003	9 KKA
Klärschlamm	p-iso-Nonylphenole	1994-2001	9 KKA
	p-tert-Octylphenol	1997-2001	9 KKA
	p-Nonylphenole; p-tert-Octylphenol	2002/2003	9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	p-iso-Nonylphenole	1992	3 IKA
	4-Nonylphenol, NP1EO, NP2EO, 4-Octylphenol, 4-tert-Octylphenol, NP1EC, NP2EC	2002/2003	6 b zw. 5 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	p-Nonylphenole; p-tert-Octylphenol	2002/2003	6 bzw. 5 IKA
Klärschlamm	p-iso-Nonylphenole	1994-1996	4-8 IKA
	p-Nonylphenole; p-tert-Octylphenol	2002/2003	6 bzw. 5 IKA

### III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Die hier analysierten Gewässerkontaminanten treten in erster Linie als Abbauprodukte von Alkylphenoethoxylaten (nichtionische Tenside sowie Industriereiniger, Bohr- und Flotationshilfsmittel, Verlaufsmittel in der Fotoindustrie, Lösungsvermittler, Formulierungshilfsmittel für Pflanzenschutzmittel, Benetzungsmittel u.a.) auf, die überwiegend als wässrige Lösungen angewendet werden und über kommunale bzw. industrielle Abwässer und Kläranlagen in die Hydrosphäre gelangen. Die Produkte des mikrobiellen Abbaus (vgl. Hager 1998; Knepper/Eichhorn 2001; Böhmer/Wenzel 2001; ECB 2002), bei dem die Polyethoxylatketten wie die hydrophoben Alkylketten durch Oxidation sukzessive verkürzt werden, sind

- die relativ langlebigen, lipophilen *Alkylphenoldi- und -monoethoxylate*, von denen hier die mengenmäßig dominierenden Verbindungen Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO) und Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO) gemessen wurden,
- die ebenfalls schwer abbaubaren *Alkylphenoxyethoxy-Essigsäuren und Alkylphenoxyessigsäuren*; hier wurden die mengenmäßig dominierenden Verbindungen Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) und Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) bestimmt,
- und schließlich die Alkylphenole, d.h. in erster Linie 4-iso-Nonylphenol (NP) und 4-tert-Octylphenol (OP).

Die kurzkettigen Zwischenprodukte (NP1EO, NP2EO) und besonderes die Carbonsäuren (AP1EC, AP2EC) gelten als schwer abbaubar. Allerdings konnte im modifizierten Sturm-Test sowohl für NP- wie OP-Ethercarboxylat (NP1EC, OP1EC) Abbau nachgewiesen werden (Übersicht Hager 1998; Knepper/Eichhorn 2000).

Zu *Nonylphenol* als der wichtigsten Verbindung liegt ein Risk Assessment (RA) nach 793/93/EWG vor (ECB 2002). Das Risk Assessment sieht die Notwendigkeit risikomindernder Maßnahmen mit Blick auf die Hydrosphäre bei Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von Nonylphenol bzw. NP-Ethoxylaten. Mit der Richtlinie 2003/53/EG<sup>1</sup> ist ein weitgehendes Vermarktungsverbot (kein Herstellungsverbot) von Nonylphenol und Nonylphenol-Ethoxylaten in der EU erlassen worden, das die Bundesrepublik durch die „Achte Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen“ vom November 2003 rechtsverbindlich gemacht hat (Inkrafttreten: 17.1.2005).<sup>2</sup> Seit Mai 2004 muss aus der EU ausgeführtes NP und NPEO nach 304/2003/EG vorab bei der BAuA notifiziert werden (sog. PIC-Verfahren).

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

In Deutschland wurden in 2000 bei deutlich rückläufiger Tendenz rd. 2.000 t Octylphenol hergestellt, von denen 1.200 t inländisch weiterverarbeitet wurden (1/3 Phenolharzlacke, 2/3 OPEO). Im Inland verbleiben etwa 1.000 t OPEO. Die Nonylphenol-Produktion war mit 37.000 t deutlich höher. Knapp 60 Prozent davon wurden im Inland weiterverarbeitet, hauptsächlich (80 Prozent) zu NPEO, der Rest zu Phenolharzen u.a.. Von den NPEO verblieb etwas mehr als ein Viertel zur Weiterverarbeitung im Inland (12.000 t). Von den im Inland eingesetzten Ethoxylaten entfallen mithin rd. 90 Prozent auf die NPEO. 60 Prozent der in Fertigprodukte umgesetzten NPEO werden exportiert, so dass letztlich rd. 4.000 t NPEO im Inland in Produkten verbraucht werden. Nach Hersteller-Auskunft entfallen davon nur noch 285 t auf gewässerrelevante Anwendungen (Hager 2001; 2002). Für die Gewässerbelastung ist der Eintrag über Produkte entscheidend, während bei der Herstellung keine oder vergleichsweise geringe Emissionen auftreten (Leisewitz/Schwarz 1997; ECB 2002). In Oberflächengewässern, die Abwässer von Verarbeitungsbetrieben enthielten (Textil-Finishing), fanden Ahel et al. (2000) erhöhte Werte von NPEO-Abbauprodukten (NP, NP1EO, NP2EO).

Bei der Untersuchung von zwei großen kommunalen Kläranlagen in NRW (MUNLV 2004) ergaben sich für Nonyl- und Octylphenol wesentliche höhere Konzentrationen in industriellen als in kommunalen Hauptsammlern des Kläranlagenzulaufs.

Für den Trend der Gewässerbelastung ist die 1986 unter dem Eindruck der wissenschaftlichen und öffentlichen Diskussion über die Toxizität von APEO eingegangene Selbstverpflichtung der zuständigen Industrieverbände (TEGEWA und andere) zu einer stufenweisen Substitution von APEO in Produkten, welche unter das Wasch- und Reinigungsmittelgesetz von 1975 (WRMG) fallen, von wesentlicher Bedeutung. Die Selbstverpflichtung sah den schrittweisen Verzicht auf annähernd 80 Prozent der abwassergängigen APEO vor.

Gleichfalls von Belang ist eine 1998 europaweit eingegangene Selbstverpflichtung der TEGEWA zum Verzicht auf APEO in Polyacrylamid-Emulsionspolymeren (PAA), die bei der Abwasser- und Klärschlammbehandlung eingesetzt wurden. Die Substitutionsfrist für APEO in solchen Flockungshilfsmitteln für Kläranlagen (TEGEWA 1998)

---

<sup>1</sup> ABI EU L 178, 2003, S. 24.

<sup>2</sup> BGBl I, 2004, S. 328-330. Das Verbot gilt für NP und NPEO sowie für Zubereitungen, in denen sie mit 0,1 Prozent und mehr enthalten sind, für gewerbliche Reinigung, Haushaltsreinigung, Textil- und Lederverarbeitung, Anwendung als Emulgator in Zitrusbehandlungsmitteln, Metallbe- und -verarbeitung, Herstellung von Zellstoff und Papier, kosmetische Mittel und sonstige Körperpflegemittel sowie als Formulierungshilfsstoff in Pflanzenschutzmitteln und Bioziden.



endete 2001. Europaweit wurden jährlich rd. 950 t APEO für ca. 47.000 t Flockungshilfsmitteln verbraucht, was zwar nur 1-2 Prozent des APEO-Absatzes ausmachte, aber bestimmungsgemäß einen bedeutenden Anteil der gewässerrelevanten Menge. Der größere Teil der Flockungshilfsmittel wurde im Klärschlamm adsorbiert und anaerob im Faulturn zu NP abgebaut (vgl. HLFU 1999).

Eine mit Blick auf das Jahr 1995 durchgeführte Bilanzierung des APEO-Verbrauchs ergab eine durch den freiwilligen Verzicht bewirkte, eindeutig rückläufige Tendenz im APEO-Verbrauch und eine entsprechende Veränderung in der Verwendungsstruktur von APEOs. Nimmt man 1985 als Ausgangspunkt, so gelangten damals nach Angaben des BUA (1988) rd. 12.000t APEO ins Abwasser, von denen 4.500 t auf Haushaltswasch- und Reinigungsmittel und 7.500 t auf den industriellen Bereich entfielen. Für 1995 wurde ein verbliebener Kläranlageneintrag von 600-650 t APEO geschätzt, was unter 10 Prozent des inländischen APEO-Gesamtverbrauchs entsprach. Für 1985 war noch davon ausgegangen worden, dass rd. 70 Prozent der APEO in erster Linie über Haushalts- und gewerbliche Wasch- und Reinigungsmittel ins Abwasser gelangen würden (Leisewitz/Schwarz 1997).

Für 2000 wird auf der Grundlage von Erhebungen des UBA und von Herstellerseite mit einem Restbestand gewässerrelevanter APEO-Anwendungen von etwa 285 t/a zuzüglich geschätzte 500 t APEO aus vorgewaschenen, importierten Roh- und Fertigtextilien ausgegangen, insgesamt also von rd. 785 t APEO (Hager 2002). Der vermutete Ethoxylateintrag über vorgewaschene Textilien mit einer Tensidrestmenge von 1-2 g/kg Gewebe war in vorhergehende Schätzungen nicht berücksichtigt worden und wird als Begründung dafür angeführt, dass ein stabiler Rest-Sockel an APEO-Belastung der Gewässer geblieben ist.

Als Folge der Reduzierungsmaßnahmen bei der APEO-Verwendung werden seit Mitte der 90er Jahre auch allmählich reduzierte Gewässerkonzentrationen von Nonylphenol gemessen (im Mittel ein Rückgang um etwa die Hälfte; vgl. z.B. Zellner/Kalbfus 1997). Die Untersuchung von Böhmer/Wenzel (2001) zur Biota-Belastung von Oberflächengewässern mit AP und APEO anhand von Material der Umweltprobenbank zeigt, soweit hierzu längerfristige Daten der 80er bzw. 90er Jahre verfügbar sind, im marinen und im limnischen Bereich einen Trend zu um etwa 40-50 Prozent geringeren Gehalten (Miesmuscheln; Brassenmuskulatur von der Saar, Saale und Mulde), was von den Autoren mit dem Verzicht auf NPEO in Reinigern in Zusammenhang gebracht wird. Stachel et al. (2002) fanden in der Elbe und Zuflüssen für 2000 gegenüber 1998 im allgemeinen erniedrigte Gehalte an NPEO und deren Abbauprodukten.

Für unbelastete Flussstrecken werden NP-Konzentrationen zwischen <0,01 und 0,1 µg/L angegeben, für Fließgewässerabschnitte unterhalb von Kläranlagen zwischen 0,7 und 16,5 µg/L, in Sedimenten Konzentrationen von 1-156 mg/kg TS (BMU 2001).

## *2. Abbau von APEO als Vorläufer von Nonyl- und Octylphenol:*

In zahlreichen Studien ist Primärabbau von APEO in Testverfahren und in Kläranlagen unter aeroben und anaeroben Bedingungen nachgewiesen worden, wobei die Daten sich stark unterscheiden und von vielen Faktoren wie Temperatur, Verweildauer, Schlammbehandlung usw. abhängig sind. Generell wird als Mechanismus ein sukzessiver Abbau von Ethoxy-Gruppen angenommen, doch wird unter aeroben Bedingungen auch eine vorhergehende Carboxylierung der Ethoxylatketten mit anschließendem

Kettenabbau beschrieben (vgl. Ball et al. 1989; Ahel et al. 1994a; Hager 1997; Eichhorn et al. 2000; Knepper/Eichhorn 2001; Böhmer/Wenzel 2001).

Die weiteren Abbauschritte nach dem Primärabbau erfolgen sehr viel langsamer. Der Abbau zu den Alkylphenolen verläuft, wie o.a., über die Alkylphenoldi- und -monoethoxylate (AP2EO, AP1EO) sowie die Alkylphenoxyethoxy- und Alkylphenoxyessigsäuren (AP2EC, AP1EC): Während der aeroben Abwasserbehandlung in Belebtschlammbecken werden die Polyethoxylatketten durch hydrolytische Abspaltung von Ethoxygruppen verkürzt. Die so entstandenen AP1EO und AP2EO sind biologisch schlechter abbaubar und werden wegen ihrer geringeren Hydrophilie zum Teil an Feststoffe im Schlamm adsorbiert. Ein weiterer Teil dieser niedrig ethoxylierten Verbindungen wird zu AP1EC bzw. AP2EC carboxyliert. Bei der anaeroben Stabilisierung des Klärschlammes werden AP1EO und AP2EO biologisch weiter zu AP abgebaut.

In der Abwasserbehandlung entstehen Alkylphenole (AP) unter aeroben und anaeroben Bedingungen. Bei aerober Schlammbehandlung werden signifikant niedrigere AP-Werte im Vergleich zur anaeroben Schlammbehandlung gemessen (ATV 1992). Der Gehalt von AP im Klärschlamm fällt aufgrund des intensiveren APEO-Abbaus in den Sommermonaten höher aus (Schnaak 1995).

Nach einer Abschätzung der Massenströme während der Abwasserbehandlung von NPEO (Ahel et al. 1994a) gelangen 60-65 Prozent der in ein Klärwerk eingebrachten NPEO in Wasser und Klärschlamm, d.h. weniger als 40 Prozent werden weiter abgebaut (Spaltung des Phenolringes) oder vollständig mineralisiert. Aufgeschlüsselt nach einzelnen Derivaten verlassen 19 Prozent das Klärwerk als NP1EC, 11 Prozent als NP1EO und NP2EO, 25 Prozent als NP und 8 Prozent als NPEO. NPEO und NP1EC sowie der größte Teil von NP1EO und NP2EO gelangen über den Abfluss in die Vorfluter. Zusammen repräsentieren sie etwa 60 Prozent der an die Umwelt abgegebenen NP-Derivate. Demgegenüber verlässt der größte Teil des NP (über 90 Prozent) das Klärwerk gebunden an Klärschlamm; dies sind ca. 40 Prozent der an die Umwelt abgegebenen NP-Derivate.

Aus vergleichenden Untersuchungen an Schönungsteichen schließen Spengler et al. (2003b), dass die Belastung von Fließgewässern durch NPEO-Abbauprodukte (NP, NP1EC, NP2EO und 4-OP) über Kläranlagen dauerhaft stattfindet und dass in den Fließgewässern, abgesehen von sorptionsabhängiger Reduktion, ein Abbau der Substanzen nur eingeschränkt stattfindet.

Photochemischer Abbau von NPEO ist unbedeutend (Ahel et al. 1994c).

### *3. Stoffeigenschaften, Abbauverhalten und Toxizität von Nonylphenol*

Nonylphenol hat eine nur geringe Wasserlöslichkeit (6 mg/L, ECB 2002). Die NPEO-Abbauprodukte und Nonylphenol sind mit log  $K_{OW}$ -Werten von 4,48 (NP) bzw. 4,17 (NP1EO) und 4,17 bzw. 4,21 (NP2EO) lipophil und werden an Sediment- bzw. Schwebstoffpartikel gebunden. Für Sediment werden Anreicherungsfaktoren von  $10^3$ - $10^4$  genannt (Zellner/Kalbfus 1997). Die log  $K_{OW}$ -Werte sowie experimentelle Daten weisen auf Bioakkumulation und -konzentration hin. Staples et al. (1998) referieren für C8- und C9-Alkylphenoylethoxylate und Abbauprodukte Biokonzentrationsfaktoren für Fisch, Invertebraten und Algen unter Umweltbedingungen im Bereich von 6-487, wobei die meisten Werte bei <100 lagen. Danach ist das Bioakkumulationspo-

tential dieser Produkte als eher mäßig zu beurteilen. Das Biokonzentrationspotential von Nonylphenol bei aquatischen Organismen (für Fisch werden BCF-Werte zwischen 88 und 1.300 berichtet) wird im Risk Assessment (ECB 2002) als ausgeprägt bewertet.

Die Wasser/Schwebstoff-Verteilung von Alkylphenolen und APEO haben Heemken et al. (2000) genauer untersucht. Sie ermittelten anhand von Wasser- und Schwebstoffproben der Elbe folgende log  $K_{OC}$ -Werte: NP 5,86, OP 5,52, NP1EO 5,60 und NP2EO 6,38. Die Schwebstoffbindung liegt bei den Alkylphenolen demnach im Bereich von 49-67 Prozent, die der NP-Ethoxylate bei 54 Prozent für NP1EO und 87 Prozent für NP2EO. Insofern ist eine eher mäßige, bei NP2EO ausgeprägtere Anreicherung in Feststoff anzunehmen.

*Abbau:* Bei Nonylphenol sind Hydrolyse und Photolyse in der aquatischen Umwelt ohne große Bedeutung. Der experimentell nachgewiesene photolytische Abbau in der Oberflächenschicht natürlicher Gewässer (Halbwertszeit 10-15 h) nimmt mit zunehmender Tiefe stark ab (Ahel et al. 1994b).

Die Testergebnisse zu aerobem und anaerobem Abbau von NP sind z.T. widersprüchlich. Untersuchungen zum aeroben Abbau in Kläranlagen (Übersicht aus HLFU 1999) ergaben für NP im modified Sturm-Test nach einer Adaption in 20 bzw. 40 Tagen eine Mineralisierung zu 56 Prozent bzw. 78 Prozent. Im MITI-Test (100 mg/L) trat in 28 Tagen keine Transformation (BSB) auf. Mit häuslichem Abwasser (1 mg/L) trat ohne Adaption in 135 h keine Transformation und mit Industrierwasser (1 mg/L) nach Adaption in 24 h keine Transformation bzw. in 135 h eine Transformation von 45 Prozent des eingesetzten NPs auf. Eine Untersuchung zum anaeroben Abbau von NP im Faulschlamm von Kläranlagen zeigte keine Transformation. Im Sediment mit Teichwasser zeigte sich in 70 Tagen eine 80-prozentige Transformation, in fertilem Boden (280 mg/kg iso-Nonylphenol) in 48 Tagen eine 95-prozentige Transformation (Ringspaltung) und in Boden mit Faulschlamm-Zugabe bei 25 mg/kg in 40 Tagen eine 92-prozentige Transformation, bei 250 mg/kg nur eine 60-prozentige Transformation (Rippen 1998). Bei NP-Konzentrationen im Boden von 0,2-3 mg/kg bei 15°C trat ein signifikanter Einfluss auf die mikrobielle Biomasse und Aktivität des Versuchsbodens auf (Pfeiffer et al. 1998). Spengler et al. (2003a) fanden in Belebtschlamm (Inkubationszeit 7d) Abbau von NP1EC und gleichzeitige Anreicherung von NP. Eine Biotransformation von 4-NP konnte nicht nachgewiesen werden. Gleichzeitig wurde eine starke Sorption von NP an Schlamm festgestellt. Umgekehrt scheint NP1EC kaum vom Klärschlamm sorbiert zu werden. In der Kläranlage wird eingetragenes NP, wie auch aus den o.a. Daten von Ahel et al. (1994) hervorgeht, in starkem Maße adsorptiv gebunden (Primärschlamm, Faulung). Andererseits wird es in den Belebungsbecken durch den Abbau von NPEO neu gebildet (Kunst 2002).

Eine neuere Untersuchung der EAWAG (Gabriel et al. 2004) belegt die Fähigkeit von wenigstens drei Mikroorganismen (Sphingomonaden), Nonylphenol-Isomere aerob weitgehend abzubauen (Abspalten der aliphatischen Kette und Metabolisierung des aromatischen Teils). Dabei werden stärker verzweigte NP-Isomeren besser abgebaut als weniger verzweigte. Isomeren-Gemische, wie sie in der Realität vorliegen, scheinen den Abbau zu verlangsamen, was auf toxische Wirkungen hindeuten könnte. Hier könnte auch eine Erklärung für die widersprüchlichen bisherigen Abbaubefunde liegen.

**Toxizität:** Aus den im Risk Assessment für *Nonylphenol* zusammengestellten Daten zur Ökotoxikologie – die niedrigsten Werte für die drei Trophiestufen Primärproduzenten, Primär- und Sekundärkonsumenten sind in nachstehender Übersicht (Tab. 6.09.1) zusammengefasst – wird ein PNEC-Wert für die Wasserphase von 0,33 µg/L und für das Sediment von 39 µg/kg TS abgeleitet (ECB 2002).

**Tab. 6.09.1: Ökotoxizität von Nonylphenol – niedrigste Werte lt. Risk Assessment (mg/L)**

	Fisch	Invertebraten	Algen
Akute Toxizität	LC <sub>50</sub> (96h) 1,28 mg/L	EC <sub>50</sub> (96h) 0,0207 mg/L	EC <sub>50</sub> (72h) 0,0563 mg/L
Chronische Toxizität	NOEC (Überleben, 33d) 0,0074 mg/L	NOEC (Überleben d. Nachkommen, 21d) 0,024 mg/L	EC <sub>10</sub> (Biomasse, 72h) 0,0033 mg/L

Nach: ECB 2002

NP wird aufgrund seiner akuten Toxizität mit EC/LC<sub>50</sub>-Werten <1 mg/L als „sehr toxisch gegenüber aquatischen Organismen“ eingestuft.

Da die östrogene Aktivität von Nonylphenol (Gülden et al. 1997; Rutishauser/Eggen 2004) auch nach den im Risk Assessment zusammengestellten Daten erst bei Konzentrationen über dem o.a. PNEC-Wert für toxische Effekte ausgelöst wird, werden diese Effekte durch den PNEC-Wert abgedeckt.

#### 4. Stoffeigenschaften, Abbauverhalten und Toxizität von Octylphenol

Die Datenlage für *Octylphenol* ist nicht so gut wie für Nonylphenol. Die folgenden Angaben sind hauptsächlich der Übersicht von Böhmer/Wenzel (2001) entnommen.

Die Wasserlöslichkeit von Octylphenol (30 mg/L) ist im Vergleich zu NP (6 mg/L) etwas größer. Als log K<sub>OW</sub> für Octylphenol wird in der neueren Literatur ein Wert von 4,12 angegeben (also etwas niedriger als für NP mit 4,48). Der Wert für 4-tert-Octylphenolmonoethoxylate liegt bei 4,97, für NP-Monoethoxylate bei 5,58.

**Toxizität:** Die tabellarisch zusammengestellten Befunde zur akuten und chronischen Ökotoxizität von OP lassen eine ähnliche Toxizität dieser Substanz erkennen wie im Fall von NP (vgl. Tab. 6.09.2).

**Tab. 6.09.2: Ökotoxizität von Octylphenol (OP) – niedrigste Werte (mg/L)**

	Fisch	Invertebraten	Algen
Akute Toxizität	LC <sub>50</sub> (96h) 0,26 mg/L	EC <sub>50</sub> (96h) 0,048 mg/L	EC <sub>50</sub> (72h) 0,140 mg/L
Chronische Toxizität	ELS (Early-Life-Stage-Test) LOEC 0,01 mg/L	NOEC (Reproduktion, 21d) 0,030 mg/L	

Nach: Böhmer/Wenzel 2001

Böhmer/Wenzel leiten aus dem LOEC-Wert für Fisch (0,01 mg/L im Early-Life-Stage-Test) und einem Sicherheitsfaktor von 100 entsprechend dem EU-Technical Guidance Document (Tests zur chronischen Toxizität nur für zwei Trophie-Stufen verfügbar) eine PNEC für Gewässer von 0,1 µg/L ab.

Aufgrund seiner hohen akuten Toxizität (Werte <1 mg/L) muss OP wie NP als „sehr toxisch gegenüber aquatischen Organismen“ eingestuft werden.

Octylphenol hat eine etwas größere östrogene Potenz als Nonylphenol (die östrogene Wirkung der Alkylphenole nimmt mit abnehmender Kettenlänge zu). Bei der Vitellogeninsynthese bei männlichen Regenbogenforellen ist es etwa um den Faktor vier wirksamer als Nonylphenol, im E-screen-Test (Proliferation von MCF-7-Zellen in vitro) um den Faktor 10 (Gülden et al. 1997).

##### 5. Toxizität der Alkylphenoethoxylate und ihrer Abbauprodukte

Die Toxizität der Alkylphenoethoxylate ist deutlich niedriger als die ihrer aquatischen Abbauprodukte (die folgenden Angaben nach einer Übersicht bei Hager 1998). Generell gilt die Regel, dass die Toxizität der Verbindungen mit abnehmender Zahl der EO-Gruppen (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Gruppen) und steigender Länge der hydrophoben Kette zunimmt. Daher ist die Toxizität der NPEO-Ausgangsprodukte geringer als die der im Rahmen der orientierenden Messungen untersuchten Abbauprodukte Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO), Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO), Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) und Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) sowie Nonylphenol. Im Fall der *Nonylphenoethoxylate* (9 EO-Gruppen) liegen die niedrigsten Effektkonzentrationen für akute Toxizität im Vergleich zu NP etwa um den Faktor 10 höher; im Einzelfall ist die Differenz womöglich ausgeprägter: Der LC<sub>50</sub>-Wert (96h) bei *Pimephales promelas* beträgt für NP 128, für NPEO 4.600. Bei *Daphnia* beträgt der LC<sub>50</sub>-Wert (48h) für NP 190, für NPEO 14.000. Bei Algen (*Selenastrum capricornutum*) belaufen sich die EC<sub>50</sub>-Werte (96h) für Wachstum auf 410 (NP) und 12.000 (NPEO). Die akute Toxizität der geringethoxylierten Verbindungen NP2EO und NP1EO liegt in der gleichen Größenordnung wie die von NP (Fisch-Toxizität, LC<sub>50</sub>, 48h; vgl. Hager 1998). Jedoch scheint es keine weiteren Angaben zur akuten bzw. chronischen Toxizität von NP1EO bzw. NP2EO zu geben.

Auch zur Toxizität von *Nonylphenoxyethoxyessigsäure* (NP2EC) und *Nonylphenoxyessigsäure* (NP1EC) liegen kaum Informationen vor. Ihre akute Fisch-Toxizität (LC<sub>50</sub>, 48h) liegt offenbar in einer ähnlichen Größenordnung wie beim 6-8-fach ethoxylierten NP, ist also *geringer* als die von NP2EO und NP1EO. Dies wird mit ihrer größeren Wasserlöslichkeit in Verbindung gebracht (Hager 1998).

NP1EC und NP2EO zeigten ebenso wie NP und OP im Test auf endokrine Wirkung (Induktion der Vitellogenin-Synthese bei männlichen Regenbogenforellen und Verminderung des relativen Hodengewichts; Exposition über drei Wochen bei einer Konzentration von 30 µg/L) signifikante Wirkung mit Anstieg des Vitellogenin-Spiegels im Blutplasma und Hemmung des Hodenwachstums (Gülden et al. 1997; lt. UBA 2001 gilt dies auch für NP1EO). Sie waren im in-vitro-Experiment (Stimulierung der Vitellogeninsynthese kultivierter Hepatozyten von Forellen) etwa gleich wirksam wie Nonylphenol und etwa um den Faktor 8 weniger effektiv als Octylphenol. Rutishauser/Eggen (2004) beschreiben für NP1EC und OP1EC im Hefe-Test anti-östrogene Wirkung.

*Einstufungen:* Nonylphenol ist in die WGK III (stark wassergefährdend), Isooctylphenol in WGK II (wassergefährdend) eingestuft. Nonylphenol und Octylphenol stehen auf der Liste der prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), wobei NP als „prioritär gefährlicher Stoff“ eingeordnet ist, Octylphenol als „zu prüfender prioritärer Stoff“. Beide Stoffe einschl. der NPEO und verwandter Verbindungen stehen auf der Prioritätenliste der OSPAR-Kommission (OSPAR 2002).

Die neue Europäische Detergenzienverordnung (648/2004/EG) verlangt im Unterschied zu den bis dahin geltenden Rechtsvorschriften die biologische Endabbaubarkeit der Tenside, wobei sie auch die nichtionischen Tenside einschließt. Die Verordnung verweist darauf, dass Nonylphenol einschl. Ethoxylatderivate prioritär zu behandelnde Substanzen nach 793/93/EWG (Altstoffbewertung) darstellen und die Ergebnisse des Risk Assessments und der Risikominderungsstrategie zu berücksichtigen sind, die inzwischen durch die o.a. Vermarktungsbeschränkung nach 2003/53/EG umgesetzt wurden (Inkrafttreten in der Bundesrepublik zum 17.1.2005.)

#### 6. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Vorschläge für eine Qualitätsnorm nach WRRL (KOM(2006)397) liegen für p-Nonylphenol und p-tert-Octylphenol im Wasser vor, ferner ein Normvorschlag und ein Vorschlag für einen EU-Grenzwert für Nonylphenol in Klärschlamm (Übers. 6.09.2).

Matrix	Parameter	Zielwerte QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	p-Nonylphenol	0,3 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL
	p-tert-Octylphenol	0,1 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL
Klärschlamm	Nonylphenol	60 mg/kg TS	Schnaak 1995
	Summe Nonylphenol, NP1EO, NP2EO	50 mg/kg TS	EU 2000*

3. Entwurf zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie (EU 2000, Annex IV).

### IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

#### 1. Alkylphenole im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 2001-2003

##### 1.1 Die Ergebnisse 2002 und 2003

Bei der Bestimmung der Wasserkonzentrationen von Alkylphenolen 2002 und 2003 in sechs Oberflächengewässern (Fulda, Lahn, Main, Nidda, Schwarzbach, Rodau, jeweils zwei Messwerte) waren nur NP1EC und NP2EC oberhalb der BG nachweisbar. Alle anderen Verbindungen lagen unterhalb der BG (in µg/L): 4-NP <0,03; NP1EO <0,75; NP2EO <0,5; 4-OP <0,12; 4-tert-OP <0,08.

**Tab. 6.09.3: Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) und Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) in hessischen Oberflächengewässern 2002/2003 (µg/L)**

	NP1EC		NP2EC	
	2002 <sup>1</sup>	2003 <sup>2</sup>	2002 <sup>1</sup>	2003 <sup>3</sup>
Nidda, Ffm Nied	0,11-0,12	0,11-0,22	<BG-0,13	0-0,05
Lahn, Limburg-Staffel	0,10-0,11	0,06-0,11	<BG-0,10	<BG-0
Schwarzbach, Mündung	0,18-0,24	0,48-0,53 <sup>4</sup>	0,16-0,26	0,62 <sup>4</sup>
Rodau, Mündung	0,20-0,27	0,42-0,53	0,20-0,25	0,56-0,66
Main, Bischofsheim	<BG-0,07	0,0-0,09	<BG	0
Fulda, Hann. Münden	0,06-0,06	0,05-0,09	<BG	0-0,14

<sup>1</sup> BG: 0,06 µg/L; <sup>2</sup> BG: 0,04 µg/L; <sup>3</sup> BG: 0,05 µg/L; <sup>4</sup> 30% Fehler wg. Matrixeffekt

Die Werte für NP1EC und NP2EC lagen zwischen <BG und 0,66 µg/L. Die höchsten Werte traten in Schwarzbach und Rodau auf, d.h. in kleineren, abwasserreichen Gewässern. Der Mittelwert für NP1EC beträgt 0,18 µg/L, für NP2EC 0,17 µg/L.

### 1.2 Zielwertüberschreitungen

Die beiden UQN- nach WRRL für 4-Nonylphenol (0,3 µg/L) und p-tert-Octylphenol (0,1 µg/L) wurden um mehr als eine Zehnerpotenz unterschritten, da beide Alkylphenole oberhalb der BG von 0,03 bzw. 0,08 µg/L nicht nachweisbar waren.

### 1.3 Vergleich mit den Befunden von 1992 bis 2001

Alkylphenole wurden im Rahmen der orientierenden Messungen im Wasser hessischer Oberflächengewässer verschiedentlich bestimmt (Übers. 6.09,1). 1992 wurde bei einer vergleichsweise hohen BG von 0,5 µg/L kein p-iso-Nonylphenol oberhalb der BG gefunden (n=5).

Die ab 1997/1998 vorliegenden Messdaten sind auf Grund großer Unsicherheiten bei der Analytik nur unter Vorbehalt zu sehen. In allen 1997/98 untersuchten hessischen Oberflächenwässern (n=13-15) waren NP bzw. OP mit Konzentrationen zwischen 15-240 ng/L bzw. 5-83 ng/L (Octylphenol PT; iso-OP bei einer BG von 5-20 ng/L fast nicht nachweisbar) und Medianen von 65-43 ng/l bzw. 10 ng/L nachzuweisen. (Einschränkung: Aufgrund des Verdünnungseffektes sind z.B. die gemessenen Maximalbelastungen im Rhein von 240 ng/L NP bzw. 83 ng/L OP nicht plausibel.) Die Vorläufersubstanzen für die Alkylphenole Nonylphenolessigsäure, NP2EO und NP1EO sowie die iso-Octylphenole waren zu 60-90 Prozent *nicht* nachweisbar.

2000 und 2001 konnten weder Nonylphenol (BG 30-60 ng/L) und Octylphenol (BG i.d.R. 60-80 ng, in wenigen Fällen 150 ng/L) noch NP1EO (BG 500-2000 ng/L) und NP2EO (BG 80 ng/L) oberhalb der BG bestimmt werden. Dies gilt auch für die im Rahmen der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau untersuchten kleineren Gewässer.

Nachweisbar waren dagegen in den hessischen Oberflächengewässern NP1EC und NP2EC mit Mittelwerten zwischen 130-200 für NP1EC und 210-320 ng/L für NP2EC. Dies entspricht bei NP1EC den Befunden für 2002/2003 (MW 180 ng/L), während die NP2EC-Werte 2002/2003 mit einem MW von 165 ng/L niedriger waren als in den Vorjahren. Insbesondere die hohen NP2EC-Werte des Jahres 2000 (Maxima im Schwarzbach 1.120 ng/L und in der Rodau 2.540 ng/L.) traten nicht wieder auf.

Bei der Sonderuntersuchung Rodau/Schwarzbach 2000/2001 lagen die NP1EC-Werte (NP2EC wurde nicht gemessen) innerhalb der für die hessischen Oberflächengewässer angegebenen Spanne; die Mittelwerte waren mit 570-940 ng/L jedoch um etwa das Fünffache erhöht und bewegten sich damit bemerkenswerter Weise in der gleichen Größenordnung wie im Durchschnitt der beprobten Kläranlagenabläufe (s.u.).

### 1.4 Vergleichswerte

Für Mitte/zweite Hälfte der 90er Jahre wurden *Nonylphenol-Konzentrationen* aus größeren Fließgewässern von <100 ng/L (Rhein, 1994), max. 15 ng/L (Donau, 1998) bzw. 7,2-52 ng/L (Elbe, 10 Messstellen) berichtet. In Bayern lagen die Konzentrationen 1995 in unbelasteten Gewässern zwischen 10 und 80 (MW 1995-1997: 34 ng/L), unterhalb von Kläranlagen zwischen 100-400 bzw. (1995-1997) 100-200 ng/L. Die in Hessen 1997/98 ermittelten Daten von 15-240 ng/L bewegen sich in dieser Größenordnung. Höhere Konzentrationen wurden aus dem Wesereinzugsgebiet (1999; n=22) mit Werten zwischen <BG und 569 ng/L und aus dem Berliner Raum (1997;

n=27) mit Konzentrationen zwischen <80 und 2.720 ng/L (MW: 230 ng/L) berichtet. (Zusammengestellt in HLfU 1999 und HLUG 2003a)

2001 konnten NP und OP oberhalb der (allerdings relativ hohen) BG von 0,1 µg/L in Rhein, Ruhr und Lippe nicht bestimmt werden; 1999 wurde dieser Wert noch gelegentlich überschritten (max. 2,9 µg/L im Rhein bei Bad Honnef). In Hessen lagen die Befunde unter 30 ng/L. Octylphenol war in Elbe (0,4-1,3 ng/L) sowie Saale, Mulde und Schwarzer Elster (1-2 ng/L) nachweisbar (Hessen: <80 ng/L). NP1EO wurde in der Elbe mit 10-205 ng/L, NP2EO mit 3,6-84 ng/L bestimmt (Hessen: NP1EO <750 ng/L; NP2EO <500 ng/L).

Vergleichsdaten für NP1EC und NP2EC wurden nicht gefunden.

## **2. Nonyl- und Octylphenol im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1995-2003**

### *2.1 Die Ergebnisse 2002/2003*

2002 und 2003 wurden in den sechs beprobten Flüssen je zwei Werte bestimmt. Für *Nonylphenol* lagen die MW aus beiden Messwerten im Jahr 2002 zwischen 0,10 und 1,07 mg/kg TS, in 2003 zwischen 0,12 und 1,06 mg/kg TS. Die Mittelwerte über alle Messwerte betragen 2002 0,37 mg/kg TS, 2003 0,46 mg/kg TS (2003). Schwarzbach und Rodau wiesen in beiden Jahren die höchsten Werte auf (vgl. Tab. 6.09.4). Die *Octylphenol*-Gehalte im Schwebstoff waren niedriger: 2002 wurden zwischen <0,002 und 0,05 mg/kg TS gemessen, 2003 zwischen <0,01 und 0,05 mg/kg TS. Auch hier wurden die Maximalwerte in Schwarzbach und Rodau gemessen (vgl. Tab. 6.09.5).

### *2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994*

Längerfristig betrachtet zeigen sich zwei Merkmale der Nonylphenol-Belastung (vgl. Tab. 6.09.4).

**Tab. 6.09.4: p-Nonylphenole im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2003 (mg/kg TS)**

	1994	1995	1996	1999	2000	2001	2002	2003	MW/Ort
Nidda	0,58	0,19	0,26	0,10	0,10	0,15	0,25	0,47	0,26
Lahn	0,28	0,17	1,12	0,20	0,09	0,10	0,12	0,19	0,28
Schwarzbach	3,33	1,09	2,82	0,80	1,48	0,90	1,07	1,06	1,57
Rodau	2,78	1,76	2,16	0,30	0,44	0,62	0,57	0,68	1,16
Main	0,30	0,37	0,15	<0,05	0,12	0,12	0,11	0,12	0,17
Fulda	0,21	0,30	<0,08	<0,05	<0,07	<0,05	0,10	0,26	-
Mittelwert/Jahr	1,25	0,65	1,30	0,24	0,38	0,32	0,37	0,46	0,62

Grau unterlegt: Wert > MW/Ort

Zum einen gibt es zwischen den Gewässern ausgeprägte Belastungsunterschiede, besonders deutlich in den 90er Jahren. Anhand der MW/Ort ist die stärkere Belastung von Schwarzbach und Rodau erkennbar, während Main und Fulda die niedrigsten Werte aufweisen (Tab. 6.09.4). Zum anderen nehmen die Nonylphenol-Werte in fast allen Fließgewässern ab, was sich im Rückgang der jährlichen Mittelwerte ab Ende der 90er Jahre zeigt. Dieser Rückgang ist in den ursprünglich stärker belasteten (abwasserreichen) Gewässern ausgeprägter als in jenen, die schon in den 90er Jahren geringere Belastungen zeigten. Der MW/Jahr über alle Gewässer bringt diesen Trend zum Ausdruck.



Octylphenol (seit 1999 bestimmt) ist durchgängig in niedriger Konzentration oberhalb der BG nur im Schwarzbach nachzuweisen, fast immer in der Rodau. Die Werte in diesen beiden Gewässern waren 2002 und 2003 geringfügig erhöht. Dies gilt auch für Nidda und Fulda. Ansonsten lagen die Befunde fast immer unter der BG. Insgesamt stagniert die Belastung auf niedrigem Niveau.

**Tab. 6.09.5: p-tert-Octylphenol im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2003 (mg/kg TS)**

	1999	2000	2001	2002	2003
Nidda	<0,01	<0,005	<0,005	<0,007-0,01	0,016-0,02
Lahn	<0,01	<0,005	<0,005	<0,002-<0,007	0,01-0,015
Schwarzbach	0,03	0,05	0,03	0,031-0,064	0,041-0,06
Rodau	0,01	<0,015	0,022	0,015-0,025	0,025-0,032
Main	<0,01	<0,005	<0,005	<0,005-<0,002	<0,01
Fulda	<0,01	<0,005	<0,006	0,02-0,02	0,013-0,023

Im Rahmen der Sonderuntersuchung im Schwarzbach/Rodau-Gebiet wurde NP 1995/96 und 1999/2000 sowie OP 1999/2000 im Schwebstoff bestimmt. Für 1997/98 liegen eine Reihe von Sediment-Daten für beide Parameter vor.

Die Untersuchung ergab 1995/96 im Schwebstoff der beiden Gewässer und ihrer Zuflüsse NP-Gehalte zwischen 1 und 6 mg/kg TS (Gundbach 1996). Im Ablauf der Air Base (Gundbach-Zulauf) wurden sogar 42 mg/kg TS gemessen. 1999/2000 war die NP-Konzentration an dieser Messstelle auf etwa ein Zehntel reduziert, die übrigen Werte lagen zwischen 0,2 und 1,9 mg/kg TS, also etwas niedriger als vier Jahre vorher. Im Umfeld der Air Base wurden 1997/1998 Sediment-Belastungen zwischen 0,5 und 156 mg/kg TS gemessen.

Die 1997 bis 2000 bestimmten OP-Konzentrationen lagen im Sediment zwischen 0,01 und 1,94 mg/kg TS, im Schwebstoff im Maximum bei 0,05 mg/kg TS.

### 2.3 Vergleichswerte

Vergleichsdaten für Alkylphenole im Schwebstoff von Fließgewässern aus den Jahren 1997 bis 1999 sind in HLfU 1999 und HLUg 2003a für Elbe und Nebenflüsse, aus dem Wesereinzugsbereich sowie aus Rhein, Neckar und Donau zusammengestellt (vgl. Tab. 6.09.6).

**Tab. 6.09.6: NP, OP, NP1EO und NP2EO im Schwebstoff von Oberflächengewässern – Vergleichsdaten 1997-1999 (µg/kg TS)**

	Nonylphenol	Octylphenol
Elbeeinzugsgebiet 1998 <sup>1</sup>		
Elbe (8 Messst.)	367-997	21-77
Saale/Rosenburg	1.378	86
Mulde/Dessau	507	41
Schwarze Elster/Gorsdorf	705	38
Wesereinzugsgebiet 1999	<30-928	<2-17
Rhein/Iffezheim 1998/99	20-4.400	<BG (10)
Neckar 1998/99	57-4.100	<BG (10)
Donau/Ulm 1997	220-9.900	<BG (10)

<sup>1</sup> Schwebstoffbürtiges Sediment. Nach HLfU 1999 und HLUg 2003a.

Der *Nonylphenol*-Gehalt im Schwebstoff der sechs hessischen Gewässer aus den Jahren 1996 und 1999 (vgl. Tab. 6.09.4) lag zwischen  $<0,05$  und  $2,82$  mg/kg TS. Die Mittelwerte über alle Gewässer betragen  $1,30$  (1996) und  $0,24$  (1999) mg/kg TS. Diese Werte liegen im Rahmen der Vergleichswerte von Elbe, Weser, Rhein und Neckar (Spanne  $<0,03$  bis  $4,4$  mg/kg TS). Auch für die in stark belasteten Gewässern der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung registrierten, wesentlich höheren Einzelwerte für NP (z.B. bis zu  $6$  mg/kg TS 1996 im Gundbach) finden sich im Rahmen der Vergleichsdaten Entsprechungen (Maximum in der Donau/Ulm 1997:  $9,9$  mg/kg TS).

Bei Octylphenol besteht bei den hessischen Werten im längerfristigen Vergleich kein qualitativer Unterschied zu den in Tab. 6.09.6. angeführten Vergleichswerten.

### **3. Alkylphenole im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1996-2003**

#### *3.1 Alkylphenole im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003*

Im Ablauf (Wasser) kommunaler Kläranlagen (2002/2003;  $n=9$ ) sowie einiger industrieller Kläranlagen (2002/2003;  $n=6$ ) waren nur die beiden polaren Abbauprodukte NP1EC und NP2EC nachweisbar, die zugleich NP-Vorläufer darstellen. Alle anderen Parameter lagen unter der jeweiligen BG (in  $\mu\text{g/L}$ ): 4-NP  $<0,03$ ; NP1EO  $<0,5$  bzw.  $0,4$ ; NP2EO  $<0,25$  bzw.  $0,2$ ; 4-OP  $<0,12$ ; 4-tert-OP  $<0,08$ .

##### *3.1.1 Werte*

Bei den neun *kommunalen Kläranlagen* (vgl. Tab. 6.09.7) lag die Spanne

- der NP2EC-Werte zwischen  $<BG$  ( $0,06$ ) und  $1,63$   $\mu\text{g/L}$  (Mittelwerte 2002:  $0,17$   $\mu\text{g/L}$ , 2003:  $0,47$   $\mu\text{g/L}$ ),
- der NP1EC-Werte zwischen  $0,04$  und  $0,88$   $\mu\text{g/L}$  (Mittelwerte 2002:  $0,22$   $\mu\text{g/L}$ , 2003:  $0,59$   $\mu\text{g/L}$ ).

Bei den sechs *industriellen Kläranlagen* wurde

- NP2EC 2002 oberhalb der BG ( $0,08$   $\mu\text{g/L}$ ) nur einmal mit  $0,2$  (I13) und einmal mit  $0,58$   $\mu\text{g/L}$  (I41) gefunden. 2003 lagen die Werte bei einer abgesenkten BG ( $0,06$   $\mu\text{g/L}$ ) bei vier der sechs IKA zwischen  $0$  und  $0,26$   $\mu\text{g/L}$ , bei I13 mit  $1,49$  und bei I41 mit  $1,86$   $\mu\text{g/L}$  deutlich höher.
- NP1EC wurde 2002 einmal (I41,  $0,7$   $\mu\text{g/L}$ ), 2003 zweimal in höherer Konzentration nachgewiesen (I41, zwei Messwerte:  $0,6$  und  $6,62$   $\mu\text{g/L}$ ; I13:  $2,02$   $\mu\text{g/L}$ ). Zwei Betriebe lagen unter der Nachweisgrenze, zwei geringfügig darüber ( $0,04$ - $0,06$   $\mu\text{g/L}$ ).

##### *3.1.2 Vergleich mit Befunden aus vorhergehenden Jahren*

*Nonylphenole und Vorläufersubstanzen im Ablauf (Wasser) kommunaler KA:* 1997/1998 wurden p-iso-Nonylphenole im Ablauf kommunaler Kläranlagen ( $n=9$ ) bei einer niedrigeren BG von  $0,02$  bzw.  $0,005$   $\mu\text{g/L}$  gemessen (BG 2002/2003:  $0,03$   $\mu\text{g/L}$ ). Die „Normalwerte“ erreichten  $50$ - $80$  ng/L, erhöhte Werte (KKA Hanau) zwischen  $170$  und  $200$  ng/L (vgl. Tab. 6.09.7). In Wiesbaden und Darmstadt wurden 1997 Maximalbelastungen von  $450$  bzw.  $2.400$  ng/L bestimmt, die im darauffolgenden Jahr mit  $52$  bzw.  $55$  ng/L im Normalbereich lagen. Bei einer erhöhten BG von  $60$  ng/L konnte 4-NP 2000 und 2001 nicht nachgewiesen werden, ebenso 2002 bei einer BG von  $30$  ng/L (s.o.).

Bei den Nonylphenol-Di- und -Monoethoxylaten als NP-Vorläufern (NP2EO, NP1EO) lagen 1997/98 jeweils 5 von 18 Messwerten oberhalb der BG von 20 bzw. 10 ng/L, zwei Drittel darunter. Die 1997 bei der KKA Wiesbaden gemessenen Höchstwerte erreichten 450 (NP1EO) bzw. 390 (NP2EO) ng/L; die anderen Messwerte waren kleiner als 100 ng/L. 2000 und 2001 konnten beide Stoffe bei einer deutlich höheren BG von 200 ng/L nicht mehr nachgewiesen werden, wie dies auch 2002/2003 der Fall war (BG mit 250 bzw. 500 ng/L noch etwas höher).

**Tab. 6.09.7: Ausgewählte Alkylphenole im Ablauf (Wasser) von neun hessischen kommunalen Kläranlagen 1997/1998 und 2000-2003 (ng/L)**

Parameter	Jahr	Spannbreite	Werte >/<BG	Mittelwert
p-iso-Nonylphenole	1997/1998	32-2.400	18/0	70-389
4-Nonylphenol	2000/2001	<60	0/36	-
	2002/2003	<30	0/18	-
NP1EC	1997/1998	<10-390	9/18	86 [1997]
	2000/2001	60-3.200	36/0	300-900
	2002/2003	40-880	18/0	402
NP2EC	2000/2001	<80-5.080	34/2	466-1.871
	2002/2003	<60-1.630	15/3	371
NP1EO	1997/1998	<10-450	5/13	-
	2002/2003	<400-<500-	0/18	-
NP2EO	1997/1998	<10-390	5/13	-
	2002/2003	<200-<250	0/18	-
iso-Octylphenole	1997/1998	<BG(5-20)-39	6/12	-
4-Octylphenol	2000/2001	<150-<200 ng/L	0/36	-
	2002/2003	<120	0/18	-
4-tert-Octylphenol	2000/2001	<60/<200-110	1/35	-
	2002/2003	<80	0/18	-

Nachweisbar waren dagegen die beiden Carbonsäure-Verbindungen NP1EC und NP2EC. Bei NP1EC wurden 1997/1998 MW im Kläranlagenablauf im Durchschnitt der neun KKA von rd. 80 ng/L bestimmt. 2000 und 2001 lagen die Werte um das Fünf- bis Zehnfache höher (MW zwischen 300 und 900 ng/L). 2002/2003 war der MW mit ca. 400 ng/L ebenfalls höher als 1997/1998. NP2EC wurde erst ab 2000 bestimmt. Die Spanne reichte 2000/2001 von <80 ng/L bis 5,1 µg/L, die Mittelwerte von 0,5 bis 1,8 µg/L. Die in 2002/2003 bestimmten Konzentrationen waren wieder etwas geringer (<60 ng/L bis 1,6 µg/L).

Iso-Octylphenole konnten 1997/1998 bei einer niedrigen BG von 20 bzw. 5 ng/L in einem Drittel der KKA-Abläufe nachgewiesen werden (max. 39 ng/L). Octylphenol PT war 1998 (einziges Nachweisjahr) stets mit Gehalten zwischen 11 und 97, einmal (Fulda-Gläserzell) mit 220 ng/L bestimmbar. 2000-2003 fiel OP ansonsten unter die erhöhte BG (60-200 ng/L). Bei einer BG von 60 ng/L konnte es 2001 nur in einem Fall mit 110 ng/L bestimmt werden (KKA Fulda-Gläserzell).

Der Rückblick auf die älteren Alkylphenol-Daten im Abfluss der neun KKA unterstreicht einmal die Nachweisabhängigkeit von der Höhe der BG und zeigt andererseits eine Konzentrationszunahmen bei NP1EC nach 1998 auf das Vier- bis Zehnfache, die offenbar nicht analysebedingt ist.

*Iso-Nonylphenole bei IKA 1992:* Bei einer BG von 1 µg/L konnten p-iso-Nonylphenole 1992 bei drei untersuchten IKA-Abläufen in zwei Fällen mit 1,5 µg/L (I11) und 2,9 µg/L (I13) bestimmt werden.

### 3.1.3 Vergleichsdaten aus anderen BL

In HLUG 2003a zusammengestellte Vergleichsdaten (Beprobung von Abflüssen kommunaler Kläranlagen aus dem Elbe-Einzugsgebiet, aus Baden-Württemberg und Sachsen) zeigen Alkylphenol-Konzentrationen im Wasser bis in den µg/L-Bereich für NP, NP2EO und NP1EC. Der Vergleich der Tabellen 6.09.7 (hessische Werte) und 6.09.8 (Werte aus anderen Bundesländern) zeigt, dass die Spannbreiten der Vergleichsdaten generell jenen entsprechen, die in Hessen gemessen wurden. Für NP2EO wurden allerdings bei den hessischen KKA so hohe Maximalwerte wie in Baden-Württemberg 1998 nicht registriert (das hessische Maximum betrug 390 ng/L, KKA Wiesbaden 1997).

Der Octylphenol-Gehalt ist bei den Vergleichsdaten wie bei den hessischen Befunden im Verhältnis zu Nonylphenol gering (max. 10 Prozent).

**Tab. 6.09.8: NP, OP, NP1EO, NP2EO und NP1EC im Ablauf (Wasser) kommunaler Kläranlagen – Vergleichsdaten (ng/L)**

	3 Kläranlagen an der Elbe, 1998	9 Kläranlagen in Baden-Württemberg, 1998	4 Kläranlagen in Sachsen, 2002
Nonylphenol	84-3.703	331-2.313	
NP1EO	81-267		
NP2EO	10-880	nn-3.456	
NP1EC		424-5.827	
Octylphenol	13-267		<250

Heemken et al. 2000; Körner et al. 1999; Landesamt für Umwelt und Geologie des Freistaats Sachsen 2002, nach HLUG 2003a.

Bei den Kläranlagen Düsseldorf und Köln wurden 2002/2003 im Ablauf NP-Konzentrationen von 3,1 bzw. 4,2 µg/L gefunden (MUNLV 2004). Octylphenol lag unter der BG (0,1 bzw. 0,05 µg/L).

### 3.2 Alkylphenole im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Bei den *kommunalen Kläranlagen* reichte die Spannbreite des *p-Nonylphenol-Gehalts* im Schwebstoff 2002/2003 von 0,3 bis 4,4 mg/kg TS. Als Mittelwerte ergeben sich 1,94 bzw. 2,24 mg/kg TS (vgl. Tab. 6.09.9). Beim *Octylphenol* ist die Spannbreite größer (<0,01-4,09 mg/kg TS), doch wird das Bild durch die in beiden Jahren vergleichsweise sehr hohen Werte nur einer KKA (Fulda-Gläserzell: 3,33 bzw. 4,09 mg/kg TS) verzerrt; der nächsthöhere Wert liegt mit 0,27 (2002) bzw. 0,10 (2003) schon um mehr als eine Zehnerpotenz niedriger. Der MW für OP ohne Berücksichtigung der KKA Fulda beträgt 0,11 bzw. 0,06 mg/kg TS statt rd. 0,5 mg/kg TS. Fulda weist auch beim NP den höchsten (2002: 2,8 mg/kg TS) bzw. zweithöchsten (2003: 4,04 mg/kg TS) Schwebstoffwert aus, doch ist die Konzentration gegenüber anderen KKA beim NP nicht so extrem wie bei OP. Die Mittelwerte werden durch Fortlassen der KA Fulda nicht wesentlich erniedrigt.

**Tab. 6.09.9: Nonyl- und Octylphenol im Ablauf (Schwebstoff) hessischer kommunaler Kläranlagen 2002/2003 (mg/kg TS)**

	p-Nonylphenol		p-tert-Octylphenol	
	2002 (n = 9)	2003 (n = 8)	2002 (n = 9)	2003 (n = 8)
Spannbreite	0,31-3,80	0,52-4,39	<BG (0,01)-3,33	0,015-4,09
Mittelwert	1,94	2,24	0,47	0,57
Mittelwert ohne KKA Fulda	1,87	1,98	0,11	0,06

Bei den *industriellen Kläranlagen* (vgl. Tab. 6.09.10) streuen die Nonylphenol-Gehalte im Schwebstoff etwa um den Faktor 40, also sehr viel stärker als bei den KKA (ungefähr Faktor 10). Am stärksten belastet ist der Schwebstoff im KA-Abfluss von I41 (18,6 bzw. 13,5 mg/kg TS). Auch I13 weist 2003 einen hohen Wert mit 12 mg/kg TS aus. Mittlere Werte liegen bei 1,7-4,3 mg/kg TS (I31 2002 und 2003, I12 und I13 2002), die übrigen Konzentrationen sind <1 mg/kg TS.

**Tab. 6.09.10: Nonyl- und Octylphenol im Ablauf (Schwebstoff) von sechs hessischen industriellen Kläranlagen 2002/2003 (mg/kg TS)**

	p-Nonylphenol		p-tert-Octylphenol	
	2002	2003	2002	2003
Spannbreite	0,42-18,6	0,35-13,5	0,01-0,09	<0,04-0,46

Bei Octylphenol ist die Spannbreite geringer (Faktor 10). Die Schwebstoffgehalte liegen durchgängig unter 0,1 mg/kg TS mit Ausnahme eines Wertes (I13 2003: 0,46 mg/kg TS).

*Vergleich kommunale/industrielle Kläranlagen:* Bei den Nonylphenolen sind die Maximalwerte der IKA drei bis fünfmal so hoch wie bei den KKA; die mittleren Werte der IKA entsprechen etwa den Mittelwerten der KKA. Beim Octylphenol stimmen die Mittelwerte der KKA (ohne die erhöhten Werte der KKA Fulda) mit den Werten überein, die bei den IKA gefunden wurden (auch hier wird von einem „Ausreißer“ – I13 – abgesehen). Bei NP dürften die ausgeprägten Unterschiede bei NP auf betriebliche Besonderheiten zurückzuführen sein.

### 3.3 Alkylphenole im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

#### 3.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Die *Nonylphenol*-Gehalte im *kommunalen Klärschlamm* variieren 2002 und 2003 mit Werten zwischen 2,2 und 44,3 mg/kg TS beachtlich (Streuungsfaktor 2002 = 17, 2003 = 21). Hohe und niedrige Werte verteilen sich in beiden Jahren relativ gleichmäßig, ohne dass große strukturelle Unterschiede zwischen den KKA auffallen würden. Allerdings weist die KKA Fulda wie im Schwebstoff so auch im Klärschlamm in beiden Jahren bei Nonylphenol und Octylphenol hohe bzw. die höchsten Werte auf (NP: 21,9 bzw. 44,3 mg/kg TS; OP: 3,27 bzw. 4,32 mg/kg TS). 2002 ist der NP-Gehalt im Klärschlamm der KKA Hanau allerdings größer (43 mg/kg TS). Hanau und Fulda zeigen im langfristigen Vergleich die stärksten Belastungen (vgl. Tab. 6.09.13). Umgekehrt fällt auf, dass die beiden Kläranlagen mit Rohschlamm (Frankfurt/M.-Sindlingen und -Niederrad) durchgängig sehr niedrige, wenn auch nicht immer die niedrigsten NP-Werte im Klärschlamm haben.

**Tab. 6.09.11: Nonyl- und Octylphenol im Klärschlamm von neun hessischen kommunalen Kläranlagen 2002/2003 (mg/kg TS)**

	p-Nonylphenol		p-tert-Octylphenol	
	2002	2003	2002	2003
Spannbreite	2,55-43,00	2,16-44,3	0,1-3,27	0,18-4,32
Mittelwert	14,24	13,96	0,83	0,99
Mittelwert ohne KKA Fulda	13,29	10,17	0,52	0,58

Beim *Octylphenol* ist die Streuung 2002 und 2003 noch ausgeprägter (Faktor 33 bzw. 24). Auch dies geht, wie beim Schwebstoff, auf eine außergewöhnliche OP-Belastung des Klärschlammes bei der KKA Fulda zurück. Bleiben die Fuldaer Werte unberücksichtigt, erhält man einen deutlich kleineren MW (dieser Effekt ist beim Nonylphenol nicht so ausgeprägt; vgl. Tab. 6.09.11). Der Octylphenol-Gehalt der kommunalen Klärschlämme ist im Schnitt um den Faktor 15 geringer als der NP-Gehalt (ähnlich wie im Schwebstoff).

In den *industriellen Klärschlämmen* (Tab. 6.09.12) wurden 2002/2003 deutlich niedrigere Alkylphenol-Werte gemessen. Die NP-Gehalte betragen etwa ein Drittel, die OP-Gehalte annähernd ein Zehntel der Belastungen, wie sie in den kommunalen Klärschlämmen gemessen wurden. Die Spannbreite war mit Streuungsfaktoren für NP von 25 bzw. 24 und für Octylphenol von >47 und >30 etwas größer als bei den KKA.

**Tab. 6.09.12: Nonyl- und Octylphenol im Klärschlamm hessischer industrieller Kläranlagen 2002/2003 (mg/kg TS)**

	p-Nonylphenol		p-tert-Octylphenol	
	2002 (n=6)	2003 (n=5)	2002 (n=6)	2003 (n=5)
Spannbreite	0,43-10,7	0,63-14,9	0,00-0,47	0,017-0,522

Mit annähernd 11 bzw. 15 mg Nonylphenol/kg TS sind die Schlammbelastungen bei I41 mit Abstand am ausgeprägtesten. Bei I11 wurden 2002 über 7, bei I13 2,5 und 2003 1,6 mg/kg TS gemessen. Alle anderen Werte waren niedriger. Die Octylphenol-Gehalte im Klärschlamm der IKA sind um das zwanzig- bis dreißigfache niedriger als die NP-Werte. Mehr als 0,05 mg/kg TS OP wurden nur bei der IKA I21 gemessen.

### 3.3.2 Vergleich der Befunde von 1994 bis 2003

*NP und OP in kommunalen Klärschlämmen:* Seit 1999 liegt der NP-Gehalt der kommunalen Schlämme i.d.R. unter dem langfristigen Mittelwert/Ort. Gemessen an den Jahresmittelwerten 1994-1998/1999-2003 hat sich die NP-Belastung im Klärschlamm halbiert. NP-Werte über 60 mg/kg TS (Normvorschlag Schnaak, 1995) bzw. 50 mg/kg TS (Vorschlag im Rahmen der Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie, vgl. Übers. 6.09.2) wurden seit 1999 nicht mehr gemessen.

Im Vergleich der Jahre 1994-2003 beträgt die Variationsbreite der *Nonylphenol*-Belastung im kommunalen Klärschlamm bei den neun KKA der Tab. 6.09.13 etwa 1:11. Die Streuung ist damit nicht so ausgeprägt, wie dies die Werte für 2002/2003 nahe legen (Streuungsfaktoren 17 bzw. 21).

Ohne die beiden Frankfurter KKA, bei denen es sich um Faulschlamm- statt, wie sonst, Rohschlammproben handelt und die die geringsten Werte aufweisen, beträgt

die Variationsbreite weniger als 1:3. Dies legt nahe, dass der NP-Gehalt im kommunalen Klärschlamm primär durch eine generelle Hintergrundbelastung und weniger durch lokal spezifische Kontaminationsquellen geprägt wird.

**Tab. 6.09.13: Nonylphenol im Klärschlamm von neun hessischen kommunalen Kläranlagen 1994-2003 (mg/kg TS)**

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	MW/Ort
Kassel	31,4	15,3	27,5	19,6	11,7	4,3	13,3	19,5	10,9	15,9	16,9
Fulda	50,3	27,1	63,3	42,1	34,8	4,4	25,3	30,4	21,9	44,3	34,4
Gießen	9,3	6,0	34,7	14,7	11,6	22,2	9,4	21,3	12,1	2,2	14,4
Limburg	35,3	-	72,6	25,8	17,7	6,1	9,8	2,7	10,3	9,0	21,0
Hanau	34,4	35,6	96,3	57,3	62,3	8,0	3,3	21,2	43,0	9,3	37,1
Ffm-Niederrad	-	6,2	13,5	6,8	4,0	4,2	2,3	4,2	2,6	4,0	5,3
Ffm-Sindlingen	4,5	6,9	3,8	2,5	2,5	2,8	1,4	2,6	2,6	3,1	3,3
Wiesbaden	33,7	51,5	87,0	41,0	22,2	6,0	1,1	23,9	9,0	17,4	29,3
Darmstadt	48,2	52,1	55,8	27,6	40,9	3,2	3,1	29,2	15,9	20,5	29,7
MW/Jahr	30,9	25,1	50,5	26,4	23,1	6,8	7,7	17,2	14,3	14,0	21,6

Beim *Octylphenol* (OP) liegen langfristige Vergleichswerte ab 1997 vor. Die anhand der MW/Ort bestimmte Variationsbreite der Klärschlammbelastung (ohne die beiden Frankfurter Kläranlagen mit den niedrigsten MW/Ort) beträgt auch für OP weniger als 1:3. Ab 1999 sind die Messwerte i.d.R. kleiner als der langfristige MW/Ort. Im Vergleich der Jahresmittelwerte 1997-1998/2002-2003 für alle KKA ergibt sich annähernd eine Halbierung der Belastung. Die NP- und OP-Belastung entwickelt sich also ähnlich. Auch hier dürfte eine allgemeine Hintergrundbelastung die entscheidende Rolle spielen.

**Tab. 6.09.14: Octylphenol im Klärschlamm von neun hessischen kommunalen Kläranlagen 1997-2003 (mg/kg TS)**

	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	MW/Ort
Kassel	0,67	0,54	0,20	0,42	0,82	0,76	1,42	0,69
Fulda	4,28	7,10	3,19	2,91	3,48	3,27	4,32	4,08
Gießen	1,03	0,68	1,12	0,32	0,77	0,57	0,18	0,67
Limburg	0,59	0,43	0,20	0,18	0,09	0,36	0,24	0,30
Hanau	1,07	2,32	0,27	0,09	0,44	0,81	0,30	0,76
Ffm-Niederrad	0,72	0,32	0,18	0,15	0,27	0,32	0,34	0,33
Ffm-Sindlingen	0,18	0,19	0,14	0,05	0,11	0,10	0,22	0,14
Wiesbaden	0,91	0,62	0,25	0,06	0,77	0,44	0,57	0,52
Darmstadt	2,09	5,45	0,18	0,09	0,88	0,81	1,36	1,56
MW/Jahr	1,28	1,96	0,64	0,47	0,85	0,83	0,99	1,00

„Auffällige“ KKA mit hohen Werten sind beim NP die KKA Hanau und Fulda, bei OP Fulda und Darmstadt. Bei den beiden Frankfurter Kläranlagen mit Faulschlamm wurden meist die niedrigsten NP-Belastungen gemessen. Beim OP gilt dies eindeutig für Ffm-Sindlingen, nur bedingt für Ffm-Niederrad.

*NP in industriellen Klärschlämmen:* Die bereits oben referierten NP-Werte im industriellen Klärschlamm aus den Jahren 2002/2003 können mit Daten von 1994-1996 verglichen werden; Tabelle 6.09.15 enthält die entsprechenden Angaben. Die industriellen Klärschlämme (Höchstbelastung 37 mg/kg TS, I31 1994) sind fast stets geringer belastet als die kommunalen Schlämme. Die Variationsbreite liegt zwischen 1:80 (1996) und 1:25 (2002/2003), ist also größer als bei den KKA. Die höheren Werte

fallen durchweg in die 90er Jahre. I31 weist 1994/1996 die höchsten, 2002/2003 die niedrigsten Belastungen auf. Bei den anderen Betrieben haben die Werte teils abgenommen (I13, I12), teils sind sie gleich geblieben (I11), teils haben sie zugenommen (I41). Generell kann insofern bei vergleichsweise niedrigen NP-Gehalten nicht von einem Trend gesprochen werden.

**Tab. 6.09.15: Nonylphenol im Klärschlamm von sechs hessischen industriellen Kläranlagen 1994-1996 und 2002/2003 (mg/kg TS)**

	1994	1995	1996	2002	2003
I11	14,5	6,0	9,3	7,12	-
I12	5,3	<0,3	0,3	0,63	0,724
I13	4,6	17,4	9,6	2,46	1,56
I21	0,9	<0,2	2,6	0,55/0,65	1,13
I31	37,0	-	24,1	0,43	0,634
I41	3,3	-	18,1	10,7	14,9
Spannbreite	1:41		1:80	1:25	1:25

### 3.3.3 Vergleichsdaten für Nonylphenol in kommunalem Klärschlamm aus anderen BL

Für 149 kommunale Klärschlamm-Proben von 1987-1989 wird ein Median des NP-Gehalts von 83 mg/kg TS angegeben (Jobst 1995). Bei 25 Klärschlamm-Proben von 1993/94 lag der Median bei 67 mg/kg TS (Schnaak 1995). Aus Bayern werden für Klärschlammproben von 1995 NP-Gehalte zwischen 5 und 600 mg/kg TS genannt (Zellner/Kalbfus 1997). Insgesamt weichen die Werte deutlich voneinander ab.<sup>3</sup> Bei Untersuchungen an 136 kommunalen Kläranlagen in NRW war Nonylphenol in etwa 50 Prozent der untersuchten Schlämme nicht nachweisbar, in 90 Prozent der Fälle lag die Konzentration unter 25 mg/kg TS. Bei drei Extremfällen überstiegen die Konzentrationen den Wert von 250 mg/kg TS (Stock et al. 2002). Bei den Kläranlagen Düsseldorf und Köln wurden 2002/2003 im Klärschlamm NP-Konzentrationen von 23 bzw. 86 mg/kg TS gemessen (MUNLV 2004).

Die hessischen NP-Klärschlammgehalte erreichten in den Jahren 1994-2003 Werte zwischen 1,1 und maximal 96,3 mg/kg TS. Extremfälle wie in den älteren Proben aus Bayern oder den neueren Untersuchungen aus NRW traten nicht auf, wobei die geringere Proben- und Anlagenzahl bei den hessischen Untersuchungen zu berücksichtigen bleibt. In der Zeit von 1994 bis 1998 (n=50) lagen 58 Prozent der hessischen Werte über 25 mg/kg TS, in der Zeit von 1999-2003 (n=50) nur noch 10 Prozent. Letzteres entspricht etwa den Befunden aus NRW, wobei das Maximum ab 1999 bei 44,5 mg/kg TS lag, also deutlich niedriger als bei den NRW-Werten. Insgesamt sind die hessischen NP-Gehalte im Klärschlamm im Vergleich also nicht auffällig.

## V. Bewertung

### 1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Wie dargelegt (vgl. Übers. 6.09.2) liegen nur für p-Nonylphenol und p-tert-Octylphenol im Wasser von Oberflächengewässern Zielwerte in Form von UQN nach

<sup>3</sup> Dies kann auch mit der Analytik zusammenhängen. Nach unterschiedlichen Verfahren (GC/MS bzw. HPLC/DAD) auf Nonylphenol analysierte Klärschlamm-Proben ergaben Resultate, die z.T. um mehr als den Faktor 8 voneinander abwichen. Vgl. Hartmann et al. 2004. Aus dem NRW-Kläranlagen-Projekt werden erhebliche, nicht abstellbare Ergebnisunterschiede bei Vergleichsuntersuchungen zweier Laboratorien berichtet (MUNLV 2004).



WRRL vor. Sie werden hier hilfswise auch für die Beurteilung des Wassers aus KA-Abläufen herangezogen. Die Werte betragen 0,3 bzw. 0,1 µg/L. Außerdem können ein Normvorschlag für NP und ein Vorschlag für einen EU-Grenzwert für NP (plus NP1EO/NP2EO) in Klärschlamm zur Bewertung herangezogen werden (60 mg/kg TS [Schnaak 1995] bzw. 50 mg/kg TS [EU 2000]). Überschreitungen dieser Vorgaben im Oberflächenwasser wurden nicht gemessen, ebenso wenig in Klärschlämmen seit 1999, wohl aber in den davor liegenden Jahren. Da im Klärschlamm die Nonylphenolethoxylate nicht bestimmt wurden, ist die Einhaltung des EU-Grenzwert-Vorschlags, der sie neben NP mit berücksichtigt, nicht klar zu beantworten. Im einzelnen:

Im Wasser hessischer *Oberflächengewässer* konnten NP und OP oberhalb der UQN weder 2002 noch in den vorhergehenden Probejahren nachgewiesen werden. (Allerdings war 1992 die BG für NP mit 0,5 µg/L zu hoch, ebenso bei einigen OP-Messungen 2001 mit 150 ng/L.)

In den *Kläranlagenabläufen* waren NP und OP 2002 (KKA) bzw. 2002/2003 (IKA) oberhalb der UQN-Werte für Fließgewässer ebenfalls nicht nachweisbar. Bei den Messungen 1997/98 traten bei den KKA Wiesbaden und Darmstadt Überschreitungen des genannten Wertes für NP mit 0,45 bzw. 2,4 µg/L 1997 auf, die aber 1998 nicht mehr registriert wurden. Iso-OP überschritt den Wert von 130 ng/L in beiden Jahren nicht. Bei Oktylphenol PT (nur 1998 bestimmt) wurde einmal ein Wert von 220 ng/L (Fulda-Gläserzell) gemessen. Da bei den meisten Messungen 2000/2001 die BG für 4-tert-OP im kommunalen KA-Abfluss mit 0,2 µg/L über 0,133 ng/L lag, ist die Einhaltung dieses Wertes nicht sicher zu beurteilen. (Im Oktober 2001 wurde bei einer niedrigeren BG von 60 ng/L jedoch nur ein positiver Wert von 110 ng/L gefunden.)

Die für *Klärschlamm* vorgeschlagene Normwert von 60 mg/kg TS (Schnaak 1995) wurde im kommunalen Klärschlamm bis 1998 oft, danach nicht mehr erreicht. Die Höchstbelastung betrug damals 96 mg/kg TS (KA Limburg, 1996). 2002/2003 wurde noch zweimal ein erhöhter Wert von 43-44 mg/kg TS bei den KA Hanau bzw. Fulda gemessen; alle anderen Werte lagen unter 30 mg/kg TS und oft im einstelligen Bereich (vgl. Tab. 6.09.13). Klärschlammuntersuchungen in NRW ergaben einen Anteil der Ethoxylate an der Summe von NP und NP1EO/NP2EO von rd. 44 Prozent (Klopp/Eschke 2003). Legt man diesen Anteil zu Grunde, so überschritten die beiden 2002/2003 gemessenenen Höchstwerte in Hanau und Fulda den EU-Grenzwertvorschlag von 50 mg/kg TS für die Summe von NP und Ethoxylaten, während alle anderen Messbefunde seit 1999 unter diesem Wert lagen, ihn früher aber z.T. deutlich überschritten.

## 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Bei den *Wasserwerten (Oberflächengewässer)* ist für die Alkylphenole eine Trendaussage nicht möglich – sie sind entweder oberhalb der BG nicht nachweisbar und/oder es liegen nicht ausreichende Zeitreihen vor. Die hessischen Nonylphenolkonzentrationen in Oberflächengewässern liegen, wie oben dargestellt, im Rahmen der (freilich stark streuenden) Vergleichswerte aus anderen Bundesländern. Bei den anderen Parametern (OP, Ethoxylate, Karbonsäuren) ist ein Vergleich wegen unterschiedlicher Bestimmungsgrenzen oder fehlender Vergleichsdaten nicht möglich oder nicht aussagekräftig.

Die *Schwebstoffuntersuchungen* auf Nonylphenol 1994-2003 lassen in den sechs zum Vergleich heranziehbaren Oberflächengewässern einen eindeutigen Trend der Konzentrationsabnahme und der Stabilisierung der NP-Schwebstoffkonzentrationen auf vermindertem Niveau seit Ende der 90er Jahre erkennen (Tab. 6.09.4). Bei Octylphenol (Datenreihe für 1999-2003; Tab. 6.09.5) stagniert die Belastung auf niedrigem Niveau (Messwerte meist <BG). Die Ergebnisse der Sonderuntersuchung im Schwarzbach/Rodau-Gebiet bestätigen die Tendaussage.

Die NP-Konzentrationen im Schwebstoff der hessischen Gewässer einschließlich der stark erhöhten Werte von 1994-1996 liegen im (weit streuenden) Bereich der Vergleichswerte aus anderen Bundesländern für die Jahre 1997-1999. Dies gilt auch für Octylphenol (vgl. Tab. 6.09.5 und 6).

Bei den *Kläranlagen* sind Tendaussagen zu Alkylphenolen im Ablaufwasser (und im Schwebstoff) nicht möglich, da die Zeitreihen nicht ausreichen. Im Vergleich 1997/98 zu 2000/2001 nahm die NP-Konzentration hier eher ab, die NP1EC-Konzentration dagegen deutlich zu (Tab. 6.09.7). Insgesamt liegen die hessischen Messwerte aus dem Ablaufwasser im Rahmen der Vergleichswerte aus anderen Bundesländern.

Anders im *Klärschlamm*. Die bis 1994 zurückreichenden Messdaten zeigen bei den kommunalen Kläranlagen im Rohschlamm etwa ab 1999 eine deutliche Minderung des Nonylphenol-Gehalts (annähernd Halbierung). Auch bei den Frankfurter Faulschlämmen mit sehr niedrigem NP-Gehalt ist diese Minderung, wenn auch nicht ganz so ausgeprägt, zu konstatieren. Beim Octylphenol reichen die Daten nur bis 1997 zurück; bei den meisten KKA kann eine ähnliche Abnahme der OP-Gehalte konstatiert werden. Für die industriellen Klärschlämme, die geringere Nonylphenol-Gehalte als die kommunalen Schlämme haben, ist eine solche Aussage nicht möglich (vgl. Tab. 6.09.15). Im Vergleich mit kommunalen Nonylphenol-Klärschlammwerten aus verschiedenen Bundesländern sind die hessischen Werte nicht auffällig.

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Erwartungsgemäß sind die hydrophoben Verbindungen Nonyl- und Octylphenol in der Wasserphase der untersuchten hessischen Oberflächengewässer nicht oder nur in geringen Konzentrationen zu finden und liegen stets unter den UQN nach WRRL. Nachweisbar sind nur die Carbonsäuren, wobei auch die in abwasserreichen, kleineren Gewässern erhöhten Konzentrationen deutlich unter 1 µg/L liegen.

Dagegen ist NP im Schwebstoff der hessischen Oberflächengewässer fast immer nachweisbar. Aktuell reichen die höchsten Konzentrationen bei abwasserreichen Gewässern noch bis ca 1 mg/kg TS. Gegenüber 1994-1996 ist ein eindeutiger Reduktionstrend zu konstatieren; bis 2001-2003 waren die Mittelwerte aus allen Oberflächengewässern auf rd. ein Drittel zurückgegangen. Octylphenol ist nur zeitweilig bzw. in einzelnen Gewässern (vornehmlich abwasserreichen kleineren Fließgewässern) nachweisbar; die Konzentrationen stagnieren 1999-2003 auf vergleichsweise niedrigem Niveau (Höchstwerte um 60 µg/kg TS).

Eine deutliche Minderung, die in der Größenordnung (annähernd Halbierung) mit Vergleichsdaten aus anderen Bundesländern übereinstimmt, zeigt sich bei den Klärschlämmen, die die Hauptmenge der Alkylphenole binden. Dies gilt durchweg für die kommunalen Klärschlämme seit Ende der 90er Jahre. Hier ist ein Zusammenhang mit den starken Verbrauchsbeschränkungen für APEO anzunehmen. Jedoch ent-

spricht die Größenordnung der Konzentrationsabnahme (noch?) nicht jener, wie sie für die APEO-Verbrauchsminderung angegeben wird. Bei den industriellen Klärschlämmen (mit generell deutlich niedrigerer Belastung als bei den kommunalen Schlämmen) stehen sich Konzentrationszunahmen und -abnahmen gegenüber.

Die Normvorschläge für NP-Gehalte im Klärschlamm von 50 bis 60 mg/kg TS werden seit Ende der 90er Jahre z.T. deutlich unterschritten, wobei jedoch einzelne kommunale Klärschlämme nur wenig unter diesen Vorgaben liegen.

Im Ablauf (Wasser) der kommunalen Kläranlagen konnten Nonylphenole, in geringem Maße auch Octylphenol, Ende der 90er Jahre nachgewiesen werden, 2000/2001 bei allerdings etwas erhöhter BG (60 ng/L) jedoch nicht mehr. Vorläufer-substanzen (Carbonsäuren NP1EC, NP2EC) waren jedoch bis in den µg/L-Bereich nachweisbar, 2000/2001 z.T. in höheren Gehalten als 1997/98. Über die (kommunalen) Kläranlagen ist also nach wie vor ein (reduzierter) Eintrag von Alkylphenolen in Oberflächengewässer zu konstatieren.

Insgesamt wurden die Zielwerte bzw. UQN nach WRRL für Nonyl- und Octylphenol eingehalten.

#### **VI. Lit.**

- M. Ahel et al. 1994a, Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment I: Occurrence and transformation in sewage treatment, in: *Wat. Res.* 28, 1994, S. 1131-1142
- M. Ahel et al. 1994b, Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in natural waters, in: *Chemosphere* 28, 1994, S. 1361-1368
- M. Ahel et al., Estrogenic metabolites of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers, in: *Water Science and Technology* 42, 2000, S. 15-22
- ATV-Arbeitsgruppe 7.03 "Gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen", Synthetische Tenside, in: *Korrespondenz Abwasser* 39, 1992, S. 1168-1176
- H. A. Ball et al., Biotransformation of halogenated and non halogenated octylphenol polyethoxylate residues under aerobic and anaerobic conditions, in: *Environmental Science & Technology* 23, 1989, S. 951 ff.
- BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), *Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil II: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer*, Berlin 2001
- W. Böhmer, A. Wenzel, Teilbericht II: Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate, in: H. Rüdell et al., *Organische Zinnverbindungen, Alkylphenole und Bisphenol A in marinen und limnischen Biota der Umweltprobenbank. Methodische Entwicklungen sowie aktuelles und retrospektives Monitoring*, Umweltbundesamt Texte 06/01, Berlin 2001
- H.-J. Brauch et al., *Untersuchungen zum Vorkommen von Xenobiotika in Schwebstoffen und Sedimenten Baden-Württembergs*. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrg.), *Oberirdische Gewässer, Gewässerökologie Bd. 67*, Karlsruhe 2001
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), *Nonylphenol, BUA-Stoffbericht 13*, Weinheim [VCH] 1988

- ECB (European Chemicals Bureau), 4-Nonylphenol (Branched) and Nonylphenol, Summary risk assessment report, Ispra 2002
- P. Eichhorn et al., Fate of Surfactants and their Metabolites in Waste Water Treatment Plants, in: Vom Wasser 95, 2000, S. 245-268
- EU 2000: Working document on sludge, 3rd draft, Brüssel, 27.4.2000 (ENV.E.3/LM)
- M. Fleig et al., Ergebnisse der AWBR-Untersuchungen im Jahr 2001, in: AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein), Jahresbericht 2001, Stuttgart o.J., S. 67-95
- F. Gabriel et al., Mikrobieller Abbau von Nonylphenol, in : EAWAG [Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz] Jahresbericht 2003, Dübendorf 2004, S. 35/36
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- C.-D. Hager, Nonylphenol und Derivate-Situation EU und Deutschland, Vortrag bei der Abwassertechnischen Vereinigung (ATV), 1999
- C.-D. Hager, Alkylphenoyletoxylate. Biodegradability, aquatic Toxicity and environmental Fate, in: Annual Surfactants Review (D. R. Karsa ed.), Sheffield, Vol 1, 1998, S. 1-25
- C.-D. Hager, Octyl- und Nonylphenol. Verbrauch und Anwendungen in Deutschland in 2000. Sasol Germany GmbH, 10.12. 2001, MS
- C.-D. Hager, Nonylphenoylethoxylate. Verbrauch und Anwendungen in Deutschland in 2000. Sasol Germany GmbH, 30.10. 2002, MS
- O. P. Heemken et al., Endokrin wirksame Stoffe in der Elbe, in Nebenflüssen und in der Nordsee, Arge Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2000
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- R. Klopp/H.-D. Eschke, Die Belastung von Klärschlämmen mit organischen Schadstoffen und ihre Bedeutung für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung, in: KA – Abwasser, Abfall 50, 2003, S. 746-754
- Th. P. Knepper/P. Eichhorn, Untersuchungen zum Metabolismus von Tensiden und Vorkommen in Kläranlagen, Oberflächengewässern und Trinkwässern, in:

- ARW (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), 57. Bericht 2000, Karlsruhe 2001, S. 55-67
- W. Körner et al., Monitoring of estrogenic substances in sewage plant effluents by biological and chemical analysis, in: Organohalogen Compounds 42, 1999, S. 29-32
- S. Kunst, Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen – Vorkommen, Verbleib, Wirkung, in: KA – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 49, 2002, S. 1572-1577
- Landesamt für Umwelt und Geologie des Freistaats Sachsen, Dresden, Messdaten, schriftl. Mitt. an das HLUG, 2002
- A. Leisewitz/W. Schwarz, Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenolethoxylate), Umweltbundesamt, Forschungsbericht 10601076, Berlin 1997
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- OSPAR-List of Chemicals for Priority Action, 2002
- C. Pfeiffer et al., Antibiotika (Ivermectin, Monensin) und endokrine Umweltchemikalien (Nonylphenol und Ethinylöstradiol) im Boden, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 10, 1998, S. 147-153
- D. Rallis, Council of the European Union, General Secretariat, Letter to C. Jackson, 26. 3. 2003, Subject: Directive of the European Parliament and of the Council relating to restrictions on the marketing and the use of nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement (twenty sixth amendment of Council Directive 76/769/EEC) = First reading agreement
- G. Rippen, Handbuch Umweltchemikalien. Stoffdaten – Prüfverfahren – Vorschriften, Landsberg [Ecomed], 44. Erg. Lief., 1998
- B. Rutishauser/R. Eggen, Östrogen oder Anti-Östrogen – die Rolle der Östrogenrezeptor-Struktur, in: EAWAG [Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz] Jahresbericht 2003, Dübendorf 2004, S. 36-38
- W. Schnaak, Organische Problemstoffe im Klärschlamm und deren ökotoxikologische Bewertung bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, in: Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie: Leistungen und Ergebnisse – Jahresbericht 1995, S. 27-31
- P. Spengler et al. 2003a, Verbleib ausgewählter Xenoestrogene in der Kläranlage, in : GWF Wasser-Abwasser 144, 2003, S. 284-291
- P. Spengler et al. 2003b, Hormonelle Belastung von Schönungsteichen, in : GWF Wasser-Abwasser 144, 2003, S. 834-842
- B. Stachel et al., Das Vorkommen von Xenöstrogenen in Proben aus der Elbe und aus Klärwerken, in : P. Bilitewski u.a. (Hrg.), Endokrin wirksame Stoffe in Abwasser und Klärschlamm – neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband 22.-23.4.2002 in Dresden, Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten Bd. 23, Dresden 2002, S. 87-95
- H.-D. Stock et al., Umweltrelevante Schadstoffe in Klärschlamm, Dünger und Kompost in Nordrhein-Westfalen. Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten, in: Abfall – Recycling – Altlasten Bd. 27. 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, T. II, Aachen 2002, S. 67/1-26

- TEGEWA, Selbstverpflichtung zum Verzicht auf den Einsatz von Alkylphenoethoxylaten (APEO) in Polyacrylamid-Emulsionspolymeren zum Zweck der Abwasser- und Klärschlammbehandlung, Frankfurt am Main, 22. 6. 1998
- UBA (Umweltbundesamt), Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien, Teil II: A. Gies et al., Umweltchemikalien, die auf das Hormonsystem wirken, UBA Texte 30/01, Berlin 2001
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6\_TC2-COD(2006)0129)
- A. Zellner, W. Kalbfus, Belastung bayerischer Gewässer durch Nonylphenole, in: Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie 50, München 1997, S. 55-64

## 6.10 Aromatische Kohlenwasserstoffe

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1992-1996), S. 107-109; HLUG 2003a (für 2000-2001), S. 116-118

Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 68, 69, 70a, b, c

### I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen wurden mit unterschiedlicher Häufigkeit in der ersten Hälfte der 90er Jahre sowie 1999-2003 (nur Benzol) folgende aromatischen Kohlenwasserstoffe im Wasser von Oberflächengewässern sowie den Abläufen kommunaler und industrieller Kläranlagen bestimmt:

- Benzol
- Toluol (Methylbenzol)
- o-Xylol, m-/p-Xylol (1,2-, 1,3-/1,4-Dimethylbenzol)
- Ethylbenzol
- Methoxybenzol (Anisol, Methylphenylether)
- Biphenyl.

Die hier behandelten aromatischen Kohlenwasserstoffe stellen wichtige Vor- und Hilfsprodukte der organisch-chemischen Industrie dar, die z.T. in sehr hohen Tonnen erzeugt und verarbeitet werden (BTX-Aromaten). Sie gelangen durch Punkt- und diffuse Quellen in die Umwelt. Die Verbindungen sind ökotoxisch, z.T. krebserzeugend und allesamt als wassergefährlich (Kat. 1-3) eingestuft. Benzol, der mengenmäßig bedeutendste Vertreter der Gruppe, ist prioritärer Stoff der WRRL (Gruppe 3). Mit Ausnahme von Methoxybenzol bestehen für alle aromatischen KW Qualitätsnormen nach VO-WRRL.

### II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.10.1: Aromatische Kohlenwasserstoffe – Messdaten 1992-2003</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe/ Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- gewässer</b> Wasser	Benzol	1992	10 Gewässer, 19 Messstellen
		1994	8 Gewässer, 9 Messstellen
		1995	11 Gewässer, 12 Messstellen
		2000	8 Gewässer, 8 Messstellen
	Toluol, o-Xylol, m-/p-Xylol, Ethylbenzol, Methoxybenzol	2001	12 Gewässer, 13 Messstellen
		2002/2003	6 Gewässer, 6 Messstellen
		1994	8 Gewässer, 9 Messstellen
		1995	11 Gewässer, 12 Messstellen
<b>2. Kommunale Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	Benzol	1995	11 Gewässer, 12 Messstellen
		1996	12 Gewässer, 13 Messstellen
		1994	7 KKA
		1995	8 KKA
	Toluol, o-Xylol, m-/p-Xylol, Ethylbenzol, Methoxybenzol	2000-2003	9 KKA
		1994	7 KKA
		1995	8 KKA

Ablauf (Wasser)	Biphenyl	1995 1996	8 KKA 9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen</b>			
Ablauf (Wasser)	Benzol	1992 1995 2000-2003	7 IKA 4 IKA 6 IKA
	Toluol, o-Xylol, m-/p-Xylol, Ethylbenzol, Methoxybenzol	1995	4 IKA
	Biphenyl	1995 1996	4 IKA 6 IKA

### III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Zu aromatischen Kohlenwasserstoffen kann u.a. auf BUA-Stoffberichte (Benzol: BUA 1988, 1993; Ethylbenzol: BUA 1996; Biphenyl: BUA 1991, 1994, 1999) und auf eine ATV-Studie zurückgegriffen werden (ATV 1991), denen die meisten der nachfolgenden Angaben entnommen sind.

#### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

*BTX-Aromaten:* Benzol, Toluol und die o-, m- und p-Isomeren des Xylols sind die Schlüsselprodukte der umfangreichen und vielseitigen Aromatenchemie (Weissermel/Arpe 1990). Sie werden zusammen als BTX-Aromaten bezeichnet. Eine mengenmäßig geringere Bedeutung hat das ebenfalls leichtflüchtige Ethylbenzol. Ethylbenzol weist sehr ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie Xylol auf und wird gelegentlich in die BTX-Gruppe einbezogen (BTXE).

Die BTX-Aromaten stellen wichtige Grundstoffe für eine Vielzahl von Verbindungen dar; daneben werden sie vielfach als Lösungsmittel gebraucht. Ihre Produktion belief sich in der Bundesrepublik Anfang der 90er Jahre in der Größenordnung von mehreren Millionen Tonnen, wobei Benzol die Hauptfraktion (ca. 40 Prozent) darstellte. BTX-Aromaten werden fast ausschließlich aus Erdöl, in geringem Maße aus Kohle und Synthesegas gewonnen. Der bedeutendste Teil wird in den Ottokraftstoffen verwendet.

Eintrag von BTX-Aromaten in die Umwelt erfolgt durch punktförmige Emissionsquellen (Industriestandorte, Tankstellen, Kokereien, ehem. Gaswerksstandorte usw.) und zum größten Teil durch diffuse Einträge (Mineralölverarbeitung, -lagerung, -verteilung). B tankung und Abgase verursachen schätzungsweise 80 Prozent der BTX-Emissionen. Die BTXE-Aromaten gehören zu den Hauptschadstoffen aus punktuellen Schadstoffquellen, die im Grundwasser auftreten. Benzol ist dabei einer der häufigsten Stoffe.

Für *Benzol* wurde Anfang der 90er Jahre von Emissionen in der Größenordnung von 60.000 t/a ausgegangen, von denen ca. 80 t in die Gewässer gelangten. Neuere Emissionsdaten für Benzol belaufen sich auf knapp 50.000 t/a. Davon entfallen annähernd 90 Prozent auf Kfz-Abgase und -verdampfungsemissionen sowie Feuerungsanlagen, der Rest auf Transport- und Industrie-Emissionen (HLUG 2001, Hagemann 2002). Auf die nach wie vor aktuelle Bedeutung von Transportemissionen verweist z.B. der Bericht über die Benzol-Belastung im Rhein bei Buderich im Jahr 1999, die vermutlich auf das Auspumpen/Auswaschen von Benzol-Ladungsresten aus einem Binnenschiff zurückzuführen war (Lowis/Selent 2000). Seit 1995 sind Maßnahmen zur Reduzierung der atmosphärischen Benzolbelastung eingeleitet worden (23. BImSchV) einschl. der Senkung des Benzol-Gehalts von Ottokraftstoffen. Die



EU-Richtlinie 2000/69/EG legt einen ab 2010 einzuhaltenden Schwellenwert von  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Luft fest, der derzeit örtlich aber noch weit überschritten wird (UBA 2001). Aus Ballungsräumen wird z.T. eine erkennbare Reduzierung der Benzol-Luftbelastung gemeldet, so z.B. aus Berlin mit einer annähernden Halbierung der Benzolwerte 2001 gegenüber 1993 (vgl. UBA 2001; Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin, 2002).

Mitte der 80er Jahre wurden Benzolkonzentrationen in Oberflächengewässern der Bundesrepublik im Bereich zwischen 5 und 50 ng/L bestimmt. 1990-1992 lag die Benzolkonzentration im Rhein bei Lobith unterhalb der Nachweisgrenze von 100 ng/L (Boehncke et al. 1997).

*Toluol* (einfach methyliertes Benzol) wird ebenfalls als Lösungsmittel, als Ausgangsprodukt für organische Synthesen und Benzinzusatz verwendet. Handelsübliches *Xylol* (zweifach methyliertes Benzol) besteht aus einem Gemisch von o-Xylol (20-25 Prozent), m-Xylol (50-60 Prozent) und p-Xylol (20-25 Prozent). Synthetisches *Ethylbenzol* wird zu 98 Prozent zur Herstellung von Styrol (für Polystyrol) verwendet. Herstellung und Verbrauch wurden für 1993 in der Bundesrepublik auf 1,1 Mio t geschätzt. In Otto-kraftstoff ist Ethylbenzol mit 2,6 Prozent enthalten (Emissionsquelle). *Methoxybenzol* (Anisol) dient als Lösungsmittel in der Kunststoff- und chemischen Industrie sowie als Wärmeträger und wird als Zwischenprodukt für Pharmaka und Riechstoffe eingesetzt.

*Biphenyl* (einziger Hersteller: Bayer AG) wurde Anfang der 90er Jahre in der Bundesrepublik in der Größenordnung von einigen 1.000 Tonnen/a hergestellt. Es wird als Ausgangsstoff für organische Synthesen und diverse Produkte wie Gerbstoffe, Emulgatoren, Pflanzenschutzmittel u.a. eingesetzt. Alle PCB basieren z.B. auf Biphenyl, bei dem 1-10 Wasserstoffatome durch Chlor substituiert werden. Direkte Anwendungen betreffen die Nutzung von Biphenyl als Wärmeträger und als Farbstoffträger für Textilien (hierbei kann ein Eintrag in Gewässer erfolgen). Biphenyl wirkt als Fungistatikum; es wird zur Imprägnierung von Einwickelpapier für Zitrusfrüchte und auch als Konservierungsmittel für Zitrusfrüchte verwendet.

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Benzol ist mit 1,78 g/L relativ gut wasserlöslich; die Löslichkeit der anderen aromatischen KW ist deutlich geringer (zwischen 470 mg/L für Toluol und 140-152 mg/L für Ethylbenzol; Streit 1991, Koch 1995; BUA 1996). Methoxybenzol gilt als in Wasser unlöslich. Die Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $\log K_{ow}$ ) der BTXE liegen zwischen 2 und 3. Alle BTXE-Aromaten haben eine Tendenz zur Bioakkumulation. Sie besitzen eine gute aerobe biologische Abbaubarkeit. Im aquatischen Bereich sind ab etwa 5 mg/L toxische Wirkungen an Fischen, Daphnien und Plankton feststellbar, z.T. auch darunter, wie folgende Werte zeigen: Toluol, Daphnien 21d-NOEC 1,0 mg/L; Ethylbenzol Daphnien 21d-NOEC 2,4 mg/L; Xylole: Daphnien 96h-LC<sub>50</sub> je nach Iso-mer 1,1-3,2 mg/L; p-Xylol: Goldfisch 96h-LC<sub>50</sub> 2,6 mg/L.

Für Biphenyl, das eine geringe Wasserlöslichkeit von 7 mg/L hat, beträgt der  $\log K_{ow}$  4,1. Bioakkumulation ist also zu erwarten. Bei Algen wurde ein Biokonzentrationsfaktor von 2.700 gemessen; der berechnete Bodensorptionskoeffizient ( $K_{oc}$ ) beträgt ca. 10.000. Biphenyl ist aerob biologisch abbaubar. Für Fische werden LC<sub>50</sub>-Werte von 1,5-5 mg/L, für Daphnien als niedrigste akute Effektkonzentration ein LC<sub>50</sub>-Wert von 0,36 mg/L angegeben. Als 21d-NOEC (Reproduktion) wurde bei Daphnien 0,17 mg/L ermittelt. Nach der EG-Richtlinie von 1991 ist die Substanz als umweltgefährlich und als sehr giftig für Wasserorganismen einzuordnen.

*Einstufungen:* Benzol wird in der MAK-Liste als krebserzeugend eingestuft (DFG 2004, Kat. 1). Die karzinogene Wirkung wird eher durch Inhalation als durch die Exposition über das Wasser bewirkt, letztere trägt jedoch zum Krebsrisiko bei. Ethylbenzol hat krebserzeugende Wirkung (Kat. 3A), Biphenyl bietet Anhaltspunkte für krebserzeugende Wirkung (Kat. 3B). Benzol ist in die Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) eingestuft, Toluol sowie die Xylole, Methoxybenzol und Biphenyl in WGK 2 (wassergefährdend) und Ethylbenzol in WGK 1 (schwach wassergefährdend).

Benzol ist prioritärer Stoff der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG) in der Gruppe 3 „Nicht prioritär gefährliche Stoffe“ (die Stoffe dieser Gruppe fallen nicht unter das Kriterium „toxisch/persistent/bioakkumulierbar“, unterliegen als prioritäre Stoffe aber Emissionskontrollen und Qualitätsnormen nach Art. 16 der WRRL).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Benzol besteht eine Qualitätsnorm nach VO-WRRL in Höhe von 10 µg/L. Die UQN nach WRRL von 2008 für Benzol beträgt gleichfalls 10 µg/L. Für Toluol, die Xylole und Ethylbenzol liegen Zielwerte nach VO-WRRL vor (ebenso für Benzol), die 10 µg/L betragen. Für Biphenyl beträgt die QN nach VO-WRRL 1 µg/L (vgl. Übersicht 6.10.2).

Matrix	Parameter	Zielwerte QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Benzol	10 µg/L	VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		2 µg/L	IKSR (A)
	Toluol	10 µg/L	VO-WRRL
	Xylole	je 10 µg/L	VO-WRRL
	Ethylbenzol	10 µg/L	VO-WRRL
	Biphenyl	1 µg/L	VO-WRRL

(A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften.

## IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

### 1. Aromatische Kohlenwasserstoffe in hessischen Oberflächengewässern 1992-2003

In den hessischen Fließgewässern lagen die gemessenen Konzentrationen *aller* Aromaten an *allen* Probenahmestellen unterhalb der jeweiligen BG, die i.d.R. 0,2-0,5 µg/L betrug und in einzelnen Fällen mit 0,1-0,05 µg/L noch kleiner war (vgl. Tab. 6.10.1).

Parameter	1992	1994	1995	1996	2000	2001	2002	2003
Benzol	<0,05	<0,5	<0,2	-	<0,5	<0,5	<0,2	<0,1
Toluol	-	<0,5	<0,5	-	-	-	-	-
o-Xylol	-	<0,5	<0,5	-	-	-	-	-
m-/p-Xylol	-	<0,5	<0,5	-	-	-	-	-
Ethylbenzol	-	<0,5	<0,2	-	-	-	-	-
Methoxybenzol	-	<0,5	<0,1	-	-	-	-	-
Biphenyl	-	-	<0,1	<0,1	-	-	-	-

*Vergleichswerte:* Vergleichsdaten zu BTX-Befunden in Oberflächengewässern für Mitte der 90er Jahre sind in HLfU 1997 zusammengestellt. So lagen die BTXE-Gehalte aller Ruhr-Proben 1995 bei  $<1 \mu\text{g/L}$ . In keiner der monatlichen Einzelproben von Flüssen Sachsen-Anhalts (auch nicht in der stark belasteten Mulde) konnten BTXE-Aromaten nachgewiesen werden (Werte  $<1 - <2 \mu\text{g/L}$ ). Bei den höchsten 1994 gemessenen BTX-Konzentrationen des Rheins und seiner Nebenflüsse konnte in einigen Fällen Toluol- und Xylol mit Konzentrationen von  $0,01-0,2 \mu\text{g/L}$  nachgewiesen werden; dass hier Befunde auftraten, lag an der besonders niedrigen Nachweisgrenze. Im Rhein und seinen Nebenflüssen (NRW) lagen die Biphenylgehalte 1994 immer unter  $0,5 \mu\text{g/L}$ ; in der Emscher traten Maximalwerte bis zu  $1,6 \mu\text{g/L}$  auf, die von Steinkohlenteerraffinerien herrührten (BUA 1991). Bei Benzol-Messungen in Oberflächengewässern aus NRW für die Jahre 1999-2001 lagen die Werte im Rhein i.d.R. unter der BG von  $0,1 \mu\text{g/L}$ , in wenigen Fällen mit einem Maximum von  $0,49 \mu\text{g/L}$  darüber (Rhein bei Kleve/Bimmen, 2001). Von der Ruhr wurden keine positiven Befunde berichtet. In der Lippe lagen die Werte ebenfalls i.d.R. unter  $0,1 \mu\text{g/L}$  mit einem Maximum bei  $0,26 \mu\text{g/L}$  (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 2002).

2001 lagen bei den Beprobungen im Rahmen des hessischen Messprogramms nach Art. 7 der Richtlinie 76/464/EWG (elf Oberflächengewässer, 13 Messorte, zwischen einer und vier Proben/a) sämtliche Befunde für Benzol und Toluol unter  $0,5 \mu\text{g/L}$ , für Ethylbenzol, Xylole (Dimethylbenzole) und Biphenyl unter  $0,2 \mu\text{g/L}$ . Bei Messungen an 6 Gewässern in 2002 und 2003 lagen alle Messwerte für Benzol unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,2$  bzw.  $0,1 \mu\text{g/L}$ .

## **2. Aromatische Kohlenwasserstoffe im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 1992-2001**

Bei den untersuchten *kommunalen Kläranlagen* ( $n = 7-9$ ) waren die aromatischen KW oberhalb der jeweiligen BG (meist  $0,5$  bzw.  $2 \mu\text{g/L}$ , z.T. darunter) nicht nachweisbar.

<b>Tab. 6.10.2: Aromatische Kohlenwasserstoffe im Wasser hessischer kommunaler und industrieller Kläranlagen 1992-2003 (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>								
Parameter	1992	1994	1995	1996	2000	2001	2002	2003
<b>Kommunale Kläranlagen</b>								
Benzol	-	$<2$	$<0,2$	-	$<0,5$	$<0,5$	$<0,5$	$<0,5$
Toluol	-	$<2$	$<0,5$	-	-	-	-	-
o-Xylol	-	$<2$	$<0,2$	-	-	-	-	-
m-/p-Xylol	-	$<2$	$<0,5$	-	-	-	-	-
Ethylbenzol	-	$<2$	$<0,2$	-	-	-	-	-
Methoxybenzol	-	$<2$	$<0,1$	-	-	-	-	-
Biphenyl	-	-	$<0,1$	$<0,1$	-	-	-	-
<b>Industrielle Kläranlagen</b>								
Benzol	$<1$	-	$<0,2; 8,8; n>BG: 1$	-	$<0,5; 7,1; n>BG: 1$	$<0,5; 2,8; n>BG: 1$	$<0,5; 1,3; n>BG: 1$	$<0,2; 0,4; n>BG: 1$
Toluol	-	-	$<0,5; 0,5-11,6; n>BG: 2$	-	-	-	-	-
o-Xylol	-	-	$<0,2; 0,39-0,78; n>BG: 2$	-	-	-	-	-
m-/p-Xylol	-	-	$<0,5; 3,7; n>BG: 2$	-	-	-	-	-
Ethylbenzol	-	-	$<0,2; 0,4-0,61; n>BG: 2$	-	-	-	-	-
Methoxybenzol	-	-	$<0,1; 0,1-0,11; n>BG: 2$	-	-	-	-	-
Biphenyl	-	-	$<0,5$	$<0,5$	-	-	-	-

In den 1995 beprobten *industriellen Kläranlagenabläufen* ( $n = 4$ ) lagen die Konzentrationen i.d.R. unter der BG (meist  $0,2-0,5 \mu\text{g/L}$ ). Bei drei Betrieben (I11, I12 und I13) konnten im Ablauf (unterschiedlich viele) BTXE-Vertreter zwischen  $0,1$  und  $10 \mu\text{g/L}$

gemessen werden. Benzol wurde auch 1992 sowie 2000-2003 im Ablauf industrieller Kläranlagen bestimmt. 1992 war Benzol nicht nachweisbar (BG: 1 µg/L), 2000-2003 trat es bei einem von sechs Betrieben (I11) mit Konzentrationen von 0,4-7,1 µg/L auf.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Die Zielwerte nach VO-WRRL für die BTXE-Aromaten (für Benzol zugleich UQN nach WRRL) betragen 10 µg/L, für Biphenyl 1 µg/L. Die Zielvorgabe der IKSr für Benzol (Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften) beträgt 2 µg/L. Eine Überschreitung dieser Zielwerte, die nur für Oberflächengewässer Gültigkeit haben, trat in keinem Fall auf. Dies gilt auch für die Abläufe der kommunalen Kläranlagen.

Bei den industriellen Kläranlagen wurden 1995 im Ablauf in einem Fall eine Toluol-Konzentration oberhalb von 10 µg/L und mehrere Werte (Benzol, Toluol, Xylol) oberhalb von 2 µg/L gemessen; dies gilt auch bei einem Betrieb für Benzol 2000/2001.

### *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Trendaussagen sind nicht möglich, da die aromatischen KW im Rahmen der Orientierenden Messungen mit Ausnahme von Benzol nur jeweils in zwei Jahren bestimmt wurden. Bei Benzol lagen die Werte in den sieben Probenahmejahren zwischen 1992 und 2003 (vgl. Tab. 6.10.1) jeweils unter der BG (0,1 - 0,5 µg/L).

Im Vergleich zu Oberflächengewässern aus anderen Bundesländern sind die hessischen Befunde nicht auffällig.

### *3. Zusammenfassende Bewertung*

Von den aromatischen KW geht keine Gefährdung der hessischen Oberflächengewässer aus.

Dies gilt auch für Biphenyl. Der für Daphnien ermittelte 12d-NOEC-Wert von 0,17 mg/L liegt um vier Größenordnungen über der BG für Biphenyl von 0,1 µg/L, so dass auch bei einer angenommenen Biphenyl-Konzentration in Höhe der BG eine Schädigung aquatischer Lebensgemeinschaften unwahrscheinlich ist.

## **VI. Lit.**

- ATV-Arbeitsgruppe 7.03, Gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen: Zusammenfassende Berichte über einige ökotoxikologisch gefährliche Stoffe, Dokumentation und Schriftenreihe der ATV aus Wissenschaft und Praxis, St. Augustin 1991
- A. Boehncke et al., Stoffströme von Benzol unter besonderer Berücksichtigung der Bundesrepublik Deutschland, in: UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 9, 1997, S. 369-384
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Benzol, BUA-Stoffbericht 24, Weinheim [VCH] 1988
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Biphenyl (1,1'-Biphenyl), BUA-Stoffbericht 50, Weinheim [VCH] 1991

- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Aufarbeitung von Meßdaten zum Umweltvorkommen von Industriechemikalien, BUA-Stoffbericht 117, Stuttgart [Hirzel] 1993
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Ergänzungsberichte II, BUA-Stoffbericht 133, Stuttgart [Hirzel] 1994
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Ethylbenzol, BUA-Stoffbericht 178, Stuttgart [Hirzel] 1996
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Ergänzungsberichte V, BUA-Stoffbericht 215, Stuttgart [Hirzel] 1999
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2004, Weinheim [Wiley-VCH] 2004
- D. Hagemann, Benzolmessprogramm mit Passivsammlern an 60 verkehrsbezogenen Standorten in Hessen, in: HLOG [Hessische Landesanstalt für Umwelt], Jahresbericht 2001, Wiesbaden 2002, S. 59-65
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HlfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLOG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLOG [Wiesbaden 2003]
- HLOG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLOG [Wiesbaden 2003]
- HLOG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2001, <http://www.hlug.de/medien/luft/komponenten/kohlenwasserstoffe/benzol.htm>
- R. Koch, Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten. 3. A., Weinheim [VCH] 1995
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, Messdaten, schriftl. Mitt. an das HLOG, 2002
- J. Lowis/K. Selent, 25 Jahre Gewässergüteüberwachungsstationen in Nordrhein-Westfalen – Europas dichtestes Messstationennetz, in: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Gewässergütebericht 2000 – Sonderbericht – 30 Jahre Biologische Gewässerüberwachung in Nordrhein-Westfalen, Essen 2000, S. 31-36
- Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Berlin, Langfristige Entwicklung der Luftqualität in Berlin: Benzol, sh. [http://www.stadtentwicklung/Luftqualitaet/de/entwicklung/lang\\_benzol/shtml](http://www.stadtentwicklung/Luftqualitaet/de/entwicklung/lang_benzol/shtml) (2002)
- B. Streit, Lexikon Ökotoxikologie, Weinheim [VCH] 1991
- UBA (Umweltbundesamt), Daten zur Umwelt. Der Zustand der Umwelt in Deutschland 2000, Berlin 2001
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtli-

nie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6\_TC2-COD(2006)0129)

VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]

[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)

K. Weissermel/H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie. Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte, 3. überarb. u. erw. Auflage, Weinheim [VCH] 1990

## 6.11 Phosphorsäureester

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1992-1996), S. 110-115; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 58-63; HLUG 2003a (für 1999-2000), S. 119-132  
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 71-73

### I. Allgemeine Angaben

Zwischen 1992 und 2002 wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen folgende Phosphorsäureester in wechselnder Häufigkeit untersucht:

• Parathionmethyl	• Parathionethyl	
• Trimethylphosphat	• Triethylphosphat	• Tributylphosphat
• Triphenylphosphat	• Tris(2-chlorethyl)phosphat	• Tris(2-chlorpropyl)phosphat

Es handelt sich bei Parathionmethyl und -ethyl um zwei Pestizide, die bestimmungsgemäß in die Umwelt frei gesetzt werden. Die Zulassungen wurden 2002 und 2003 zurückgenommen.

Bei den anderen Verbindungen handelt es sich um z.T. mengenmäßig bedeutende Hilfsstoffe, die hauptsächlich als Flammenschutzmittel und Weichmacher Verwendung finden. Phosphorsäureester werden additiv eingesetzt, d.h. nicht reaktiv in die Kunststoff-Matrix eingebunden, so dass je nach Kunststofftyp und Verwendungsart Emissionen aus den Produkten möglich sind, die umweltrelevant werden können. Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP) sind dabei mengenmäßig die mit Abstand bedeutendsten Produkte. Sie sind schwer abbaubar. Bei den auch in Hausstaubproben nachweisbaren Stoffen dürften häusliche Abwässer (Wischwässer, Waschlaugen) eine wichtige Eintragsquelle darstellen (Prösch et al. 2000; Prösch/Puchert 2002), die zu einer ubiquitären Verbreitung der Phosphororganika in Fließgewässern führt. Die aquatische Toxizität der Phosphorsäureester ist unterschiedlich stark ausgeprägt. Für einige Verbindungen (Parathion-Derivate, Tributyl- und Triphenylphosphat) liegen Zielwerte vor.

### II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.11.1: Phosphorsäureester – Messdaten 1992-2000</b>			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe/ Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen- gewässer Wasser	Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Parathionmethyl, Parathionethyl	1992	8 Gewässer, 12 Messstellen
	Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Parathionmethyl, Parathionethyl	1994 1995 1996 1997/1998 1999/2000	22 Gewässer, 29 Messstellen 11 Gewässer, 12 Messstellen 12 Gewässer, 13 Messstellen 13 Gewässer, 15 Messstellen 18 Gewässer, 19 Messstellen
	Triphenylphosphat <sup>1</sup> , Tris(2-chlorpropyl)phosphat	1997/1998 1999/2000	13 Gewässer, 15 Messstellen 18 Gewässer, 19 Messstellen

Wasser	Parathionethyl, Parathionmethyl, Tributylphosphat	2001/2002	13 Gewässer, 14 Messstellen
<b>2. Kommunale Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Parathionmethyl, Parathionethyl	1992	12 KKA
	Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Parathionmethyl, Parathionethyl	1994 1995 1996-2000	11 KKA 8 KKA 9 KKA
	Triphenylphosphat, Tris(2-chlorpropyl)phosphat	1997-2000	9 KKA
	Parathionethyl, Parathionmethyl, Tributylphosphat	2002	9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Parathionmethyl, Parathionethyl	1992	6 IKA
	Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tris(2-chlorethyl)phosphat, Parathionmethyl, Parathionethyl	1994/1995 1996-1998 1999/2000	4 IKA 6 IKA 3 IKA
	Triphenylphosphat, Tris(2-chlorpropyl)phosphat	1997/1998 1999/2000	6 IKA 3 IKA
	Parathionethyl, Parathionmethyl, Tributylphosphat	2002	6 IKA

<sup>1</sup> Triphenylphosphat: 1999 in 17 Gewässern an 18 Messstellen analysiert (ohne Gersprenz).

### III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

#### III.1 Parathionmethyl, Parathionethyl

##### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

*Parathionethyl* (Handelsname „E 605“) hat Cholinesterase-hemmende Wirkung. Es wird als Insektizid, Akarizid und Nemazid eingesetzt. Ein Metabolit ist der starke Cholinesterase-Hemmer Paraxon.

*Parathionmethyl* (Bezeichnung „ME 605“) ist ebenfalls ein insektizider und akarizider Wirkstoff mit Cholinesterase-Hemmung.

Der Absatz von Parationethyl und Parathionmethyl (Mitte der 90er Jahre über 50 t/a lt. IVA-Verkaufsmengenklasse) war in der zweiten Hälfte der 90er Jahre deutlich rückläufig (Rögner 2002). Beide Parathion-Derivate wurden mit Entscheidung der EU-Kommission vom 9.7.2001 (Parathionethyl) bzw. 10.3.2003 (Parathionmethyl) nicht in Annex I von 91/414/EWG aufgenommen und durften dementsprechend ab 8.1.2002 bzw. 10.9.2003 nicht mehr in Verkehr gebracht oder angewandt werden (BVL 2003, 2005).



## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

*Parathionethyl*: Der log  $K_{OW}$  wird mit 3,83 angegeben, so dass Bioakkumulation zu erwarten ist (Perkow/Ploss 1993; Kussatz et al. 1999). Die UBA-Untersuchung von Bruhn et al. (1999) stuft Parathionethyl wegen Beeinträchtigung der reproduktiven Funktionen (Verminderung von Eiproduktion und Hemmung der Follikelentwicklung) durch Wirkung auf Hypothalamus/Hypophyse als endokrin wirksam ein. Der Stoff führt nach Gefahrstoff-Verordnung die Kennzeichnung als R27/28 (Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken) (IVA 2000). Die LAWA-Zielvorgabe von 0,005 µg/L (Schutzziel Aquatische Lebensgemeinschaften) stützt sich auf einen 21d-NOEC-Wert für *Daphnia magna* von 0,05 µg/L (Endpunkt Mortalität) (Kussatz et al. 1999, mit ausführlicher Übersicht zur aquatischen Toxizität).

*Parathionmethyl*: Der log  $K_{OW}$  beträgt 3,0 (Bioakkumulation nicht ausgeschlossen). Der Stoff wird nach Gefahrstoff-Verordnung gleichfalls als R27/28 (Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken) gekennzeichnet (IVA 2000). Die LAWA-Zielvorgabe von 0,02 µg/L stützt sich auf einen 21d-NOEC-Wert für *Daphnia magna* von 0,18 µg/L (Endpunkt Reproduktion) (Kussatz et al. 1999, mit ausführlicher Übersicht zur aquatischen Toxizität).

## 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für beide Parathion-Derivate liegen Qualitätsnormen entsprechend der VO-WRRL vor. Sie betragen für Parathionmethyl 0,02 µg/L, für Parathionethyl 0,005 µg/L (5 ng/L). Die Zielvorgaben von IKSE und IKSR (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) für Parathionmethyl sind mit 0,01 µg/L etwas niedriger. Für Parathionethyl beträgt die IKSR-Zielvorgabe (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) 0,0002 µg/L oder 0,2 ng/L (vgl. Übers. 6.11.2).

## III.2 Trimethylphosphat

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Trimethylphosphat (Phosphorsäuretrimethylester, TMP) kann als industrielles Lösungs- und Methylierungsmittel, als Kunststoffhärter und Flammschutzmittel sowie als Vorprodukt für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln angewendet werden. Die Verwendungsmengen sind im Vergleich zu den anderen Phosphorsäureestern gering (EWG 1987: 500 t/a). (Römpp 1992, OECD 1996, Ash 1997).

### 2. Stoffeigenschaften

Trimethylphosphat ist mit 1.000 g/L gut wasserlöslich. Der berechnete log  $K_{OW}$  wird mit -0,46 angegeben, Bioakkumulation ist also nicht zu erwarten. Dem entsprechen BCF-Werte für Fisch von 1,5-2,4. TMP ist nicht leicht biologisch abbaubar (OECD 1996). Als niedrigster Wert für chronische aquatische Toxizität wird eine 21d-NOEC (Reproduktion) von 320 mg/L bei Daphnien angegeben. Der daraus abgeleitete PNEC-Wert beträgt 3,2 mg/L. Akute Toxizitäts-Werte liegen bei 1 mg/L ( $LC_{50}$ , Fisch;  $EC_{50}$  Daphnien und Algen). Die Ökotoxizität der Verbindung ist also nicht sehr ausgeprägt (OECD 1996). Bei Säugern werden reproduktionstoxische Effekte beobachtet und es besteht ein begründeter Verdacht auf ein kanzerogenes Potential (MAK-Liste, Kat. 3B; DFG 2004).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Zielwerte liegen für TMP nicht vor.

### **III.3 Triethylphosphat**

#### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Triethylphosphat (Phosphorsäuretriethylester, TEP) findet u.a. Verwendung als additives, in der Matrix chemisch nicht fest gebundenes Flammenschutzmittel und als Weichmacher in Kunststoffen, ferner als Lösemittel und Vorprodukt bei verschiedenen organischen Synthesen sowie der Keten-Synthese (BUA 1989; Ash 1997).

Halogenfreie Phosphorsäureester wie Triethylphosphat (TEP) und Triphenylphosphat (TPP) werden im Vergleich zu TCPP in bedeutend kleineren Mengen als Flammenschutzmittel eingesetzt, vornehmlich in Polyurethan-Schäumen einschl. Montageschaum. Für 1997/98 wurde der inländische Gesamtverbrauch als Gruppe auf 500 t/a geschätzt, was max. 10 Prozent vom TCPP-Volumen ausmacht (die Produktionsmenge ist wegen Export deutlich größer; Leisewitz et. al. 2001). TEP kommt als TCPP-Substitut in Frage und dürfte insofern etwas an Bedeutung gewinnen.

TEP kann über Produktionsabwässer und hauptsächlich durch Leaching aus Kunststoff in die Hydrosphäre gelangen. Es wird auch in Hausstaubproben gefunden (Wischwasser als Eintragsquelle in die Kanalisation).

#### *2. Stoffeigenschaften*

TEP ist mit Wasser völlig mischbar. Der log  $K_{OW}$  für TEP wird mit 0,8-1,1 angegeben, Bioakkumulation ist mithin nicht zu erwarten. Die Substanz ist im Zahn-Wellens-Test biologisch potentiell abbaubar. Hydrolytische Spaltung ist möglich. Als NOEC für Daphnien nennt der BUA-Report 10 mg/L. Akute Ökotoxizitäts-Werte (24-h- $EC_{50}$ ) für Daphnien liegen bei 0,9-2,7 mg/L (BUA 1989; Streit 1991; IUCLID 1995a).

TEP wird nach Gefahrstoff-Verordnung günstiger eingestuft als TCPP (Xn, R22, WGK 1, schwach wassergefährdend).

#### *3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte*

Zielwerte liegen für TEP nicht vor.

### **III.4 Tributylphosphat**

#### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Tributylphosphat (Phosphorsäuretributylester, TBP) ist ein starkes polares Lösungsmittel, das zu Herstellung von Kunststoffen, als flammhemmende Komponente in Hydraulikölen für die Flugzeugindustrie, als Extraktionsmittel, als entschäumender Zusatz für Betonverflüssiger, als Netzmittel beim Textilfärben, als Flammschutzmittel und Weichmacher angewendet wird (Angaben hier und im folgenden nach BUA 1993; Ash 1997; Lanxess 2004). Einträge in die Hydrosphäre können bei der Herstellung und aus diffusen Quellen erfolgen. Anfang der 90er Jahre wurde der inländische Verbrauch auf weniger als 500 t/a geschätzt. Einziger Hersteller war die Bayer AG.

#### *2. Stoffeigenschaften*

TBP ist nur schwer löslich in Wasser (0,4 g/L). Der log  $K_{OW}$  beträgt 4 (gemessen), so dass Bioakkumulation zu erwarten ist. Die gemessenen Biokonzentrationsfaktoren sind jedoch gering (6-49). Für Sediment ist mit einem Anreicherungsfaktor bis zu 500 zu rechnen. TBP ist leicht biologisch abbaubar. Ein Vergleich von Zu- und Ablaufkonzentrationen bei zwei KKA in NRW ergab Eliminationsraten von 69 und 77 Pro-

zent (MUNLV 2004). Die  $LC_{50}$ -Werte für Fisch liegen bei 4,2-18 mg/L. Als niedrigste aquatische Wirkkonzentration wurden 0,37 mg/L gemessen ( $EC_{10}$ , Grünalgen; BgVV/UBA 1995). Für Daphnien wurde eine 21d-NOEC von 1,3 mg/L bestimmt. TBP ist in die WGK 2 (wassergefährdend) eingestuft.

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Tributylphosphat liegt eine Qualitätsnorm der VO-WRRRL von 10 µg/L vor (vgl. Übers. 6.11.2). Damit ist das bisher gültige Qualitätsziel für Tributylphosphat nach 76/464/EWG von 0,1 µg/L um den Faktor 100 abgeschwächt. Der niedrige Wert nach 76/464/EWG ergab sich aus der Annahme, TBP würde als Pflanzenschutzmittel verwendet, was aber nicht der Fall ist.

## III.5 Triphenylphosphat

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Triphenylphosphat (Phosphorsäuretriphenylester, TPP) dient hauptsächlich als Flamm- schutzmittel und als flammhemmender Weichmacher in Kunststoffen (Ash 1997). Es wird in Polyurethan-Schäumen (bes. Montageschäumen) verwendet und kommt häufiger in thermoplastischen Kunststoffen für halogenfrei flammgeschützte Außengehäuse von Geräten der Informationstechnologie vor, außerdem als Weichmacher bei Zellulose-Kunststoffen. TPP gehört zu den im Vergleich zu TCPP kleinvolumigen halogenfreien Organophosphor-Flammschutzmitteln. Die Einsatzmenge für die Gruppe machte 1997/98 insgesamt max. 500 t/a aus (Leisewitz et. al. 2001). TPP wird in Hausstaubproben nachgewiesen; Hansen et al. (2000) fanden bis zu 200 mg/kg Hausstaub. TPP und wurde auch bei Prüfkammerversuchen mit TV-Geräten, Monitoren und Videorecordern gefunden.

### 2. Stoffeigenschaften

Die Wasserlöslichkeit von TPP ist mit 0,025-1,9 mg/L gering (IUCLID 1995b). Der  $\log K_{OW}$  beträgt 4,6; insofern ist Bioakkumulation zu erwarten; für Fische wurden Biokonzentrationsfaktoren bis 500 gemessen (Rippen 1995). TPP ist leicht biologisch abbaubar; in Kläranlagen erfolgt eine weitgehende Elimination, im Oberflächenwasser ein rascher Abbau. Beim Vergleich von Zu- und Ablaufwerten bei zwei KKA in NRW wurden Eliminationsraten für TPP von 63 bzw. 96 Prozent gefunden (MUNLV 2004).

Der niedrigste akute Toxizitätswert für aquatische Organismen wird bei Fischen mit einem 96h- $LC_{50}$ -Wert von 0,31 mg/L angegeben, bei Invertebraten mit einem 96h- $EC_{50}$ -Wert von 0,25 mg/L. Die niedrigste 90d-NOEC (Fisch) mit 1,4 µg/L (IUCLID 1995b). TPP wird bei Montageschaum als TCPP-Substitut in Betracht gezogen, ist jedoch nach GefStoffVO mit N (Umweltgefährlich), R20/21/22 (Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut) sowie R50/53 (Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben) sowie Wassergefährdungsklasse 2 deutlich schlechter eingestuft (Leisewitz/Schwarz 2001).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Triphenylphosphat liegt ein Zielvorgabe der IKSR (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) von 0,3 µg/L vor (vgl. Übers. 6.11.2).

### **III.6 Tris(2-chlorethyl)phosphat**

#### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Tris(2-chlorethyl)phosphat ist Flammschutzmittel und Weichmacher (BUA 1988, 2000; Ash 1997, IPCS 1998). Hersteller waren in der Bundesrepublik die Bayer AG (bis 1994/95) und bis 1996 die Hoechst AG.

TCEP wurde in der Vergangenheit zu über 80 Prozent in Polyurethan-Schaum verarbeitet, in kleinerem Maße in Farben und Lacken. Im PUR-Dämmschaum war in der Bundesrepublik bis Mitte der 90er Jahre eine Flammschutz-Mischung aus TCEP und TCPP im Verhältnis 1:1 üblich. TCEP hat den höheren Chlor- und Phosphorgehalt und ist insofern etwas effektiver. Es wurde jedoch aus Arbeitsschutzgründen (Einstufung nach GefStoffVO als R40, „irreversibler Schaden möglich“) durch TCPP ersetzt. Die beiden deutschen Hersteller stellten die Produktion ein. Für 1997 wurde der Absatz in der Bundesrepublik bei abnehmender Tendenz noch auf 500-1.000 t/a geschätzt (Leisewitz et al. 2001).

Umwelteinträge erfolgen produktionsbedingt (im BUA-Bericht auf 20 t/a geschätzt) und aus diffusen Quellen. TCEP wird in Hausstaubproben nachgewiesen (Sagunski et al. 1997). In öffentlichen Gebäuden mit entsprechenden Brandschutzvorschriften ließen sich zwischen 300 und 2.200 mg TCEP/kg Hausstaub nachweisen (Hansen et al. 2000).

TCEP unterliegt nach 793/93/EWG einem Risk Assessment (2. Prioritätenliste).

#### *2. Stoffeigenschaften*

Die Wasserlöslichkeit von TCEP wird im Risk Assessment (RA TCEP 2002) mit 7,8 g/L angegeben, der  $\log K_{OW}$  mit 1,78. Mit einer Bio- und Geoakkumulation ist kaum zu rechnen. BCF-Werte für Fisch werden im RA mit 0,6-5,7 angegeben. TCEP ist aerob und anaerob biologisch nicht abbaubar (vgl. BUA 2000). In Kläranlagen verbleibt es fast vollständig in der Wasserphase.<sup>1</sup> Die niedrigsten aquatischen Toxizitätswerte wurden für Algen gemessen (72h-EC<sub>10</sub>: 0,55 mg/L; 72h-NOEC: 100 mg/L). Der niedrigste 48h-LC<sub>50</sub>-Wert für Fisch beträgt 66 mg/L. Im (vorläufigen) Risk Assessment Draft vom November 2002 wird aus der Algen-Toxizität eine aquatische PNEC von 148 µg/L abgeleitet (RA TCEP 2002).

TCEP ist 1998 als krebserzeugend (TRGS 905: K2, „begründete Annahme, dass krebserzeugend“; nach GefStVO K3, „Anlass zur Besorgnis“) und reproduktionstoxisch eingestuft worden (HLfU 1999). Der BUA-Ergänzungsbericht von 1999 (BUA 2000) empfiehlt, die Beurteilung des karzinogenen Potenzials von TCEP bis zum Vorliegen weitere Ergebnisse zurückzustellen. TCEP gehört zur WGK 2 (wassergefährdend).

Fooker/Stachel (2000) weisen darauf hin, dass das relativ stark polare TCEP im wässrigen Milieu nur zu wenigen Prozent feststoffgebunden vorliegt und wasserwerksgängig ist, allerdings mit Aktivkohlefiltration weitgehend eliminiert werden kann. TCEP wird insofern als wasserwerks-, nicht aber als trinkwasserrelevant betrachtet (Lindner et al. 2000).

---

<sup>1</sup> Beim Vergleich von Zu- und Ablaufwerten in zwei KKA aus NRW ergab sich für TCEP, bezogen auf die Medianwerte, sogar eine Zunahme der Konzentration im Ablauf gegenüber dem Zulauf. Dies galt nicht für die Maximalwerte. (MUNLV 2004)

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Zielwerte liegen für TCEP nicht vor.

#### **III.7 Tris(2-chlorpropyl)phosphat**

##### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP) wird als Weichmacher und Flammhemmer in Kunststoffen eingesetzt (Ash 1997, IPCS 1998, Leisewitz et al. 2001). TCPP macht in Europa rd. 80 Prozent der chlorierten phosphororganischen Flammschutzmittel aus. Hersteller in der Bundesrepublik sind BASF AG und Bayer AG als Rheinanlieger sowie AKZO Nobel (seit 2004: Supresta), Bitterfeld.

Bei technischem TCPP handelt es sich um ein Gemisch von vier chlorierten Phosphorsäureestern. Hauptbestandteile sind mit bis zu 75 Prozent Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat und zu 15-30 Prozent Bis(1-chlor-2-propyl)-2-chlorpropylphosphat. TCPP ist der mit Abstand wichtigste und durch den TCEP-Ersatz noch relevanter gewordene organische Phosphorsäureester im Flammschutz- und Weichmacherebereich. Hauptsächliche Anwendung bei Polyurethan-Hart- und -Weichschaum für Dämmstoffe, Montageschäume, Möbel, Autositze, Polster usw., ferner bei verschiedenen Duro- und Thermoplasten sowie auch bei Textilien (Rückenbeschichtungen). 1997/98 wurde der flammschutzbedingte Verbrauch in der Bundesrepublik auf ca. 5.000 t für Dämm- und Montageschäume sowie weniger als 1.000 t für den Weichschaum-Sektor geschätzt.

Umwelteinträge erfolgen produktionsbedingt und aus diffusen Quellen. TCPP wird im Hausstaub mit Konzentrationen bis 14 mg/kg nachgewiesen.

TCPP unterliegt nach 793/93/EWG einem Risk Assessment (4. Prioritätenliste). Ein Bericht liegt noch nicht vor.

##### 2. Stoffeigenschaften

Die Wasserlöslichkeit von TCPP ist mit 1,2-1,6 g/L recht gut (Stoffdaten nach IUCLID 2000). Der  $\log K_{OW}$  wird mit 2,6 bzw. 3,33 angegeben; insofern ist Bioakkumulation nicht auszuschließen. In Süßwasserfisch wurden BCF-Werte bis zu 4,6 gemessen. TCPP ist nicht leicht biologisch abbaubar. Dies bestätigt auch ein Vergleich von Zu- und Ablaufkonzentrationen bei zwei KKA in NRW, der Eliminationsraten von 9 und 0 Prozent ergab (MUNLV 2004).

Als niedrigste ökotoxikologisch relevante Konzentrationen werden folgende Werte im IUCLID-Datensatz genannt: eine 96h-NOEC für Fisch von 9,8 mg/L; ein  $EC_{50}$  für Algen von 4 mg/L. Die akute Algen-Toxizität ist demnach recht hoch.

Für TCPP liegen trotz Hinweisen auf Mutagenität bislang keine belastbaren Untersuchungen zur Kanzerogenität vor, was die Toxizitätsbewertung erschwert. Da TCPP schwer abbaubar ist und eine Anreicherung in den Nahrungsnetzen nicht auszuschließen ist, wird in einer UBA-Studie empfohlen, den Einsatz zu mindern und eine Substitution anzustreben (Leisewitz et al. 2001). Fooker/Stachel (2000) weisen darauf hin, dass TCPP im wässrigen Milieu nur zu wenigen Prozent feststoffgebunden vorliegt. TCPP wird als wasserwerks-, nicht aber als trinkwasserrelevant betrachtet (Lindner et al. 2000).

TCPP wird herstellerseitig in WGK 2 (wassergefährdend) eingestuft und mit R52/R53 gekennzeichnet (Schädlich für Wasserorganismen; kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Zielwerte liegen für TCPP nicht vor.

## IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

Die einzelnen Parameter werden in den folgenden Abschnitten getrennt abgehandelt; die Ergebnisse werden im Abschnitt V (Bewertung) tabellarisch zusammengeführt und für die Stoffgruppe insgesamt dargestellt.

### IV.1 Aromatische Kohlenwasserstoffe im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1992-2000

#### IV.1.1 Parathionmethyl, Parathionethyl

Beide Parathion-Derivate konnten 1992 bis 2002 in den hessischen Oberflächengewässern bei einer BG von 0,1 bzw. 0,05 (1999/2002) nicht nachgewiesen werden. Einzige Ausnahme: 1999 trat Parathionethyl mit 0,01 µg/L in der Modau-Mündung auf.

*Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte:* Die Qualitätsnormen nach VO-WRRL liegen mit 0,02 µg/L (Parathionmethyl) bis 1998 bzw. mit 0,005 µg/L (Parathionethyl) im gesamten Messzeitraum deutlich unter der BG für beide Stoffe. Die Einhaltung der Zielvorgaben ist für Parathionethyl daher nicht zu überprüfen; 1999 lag die in der Modau festgestellte Konzentration von Parathionethyl jedoch weit über dem Zielwert. Bei Parathionmethyl wurde die QN 1999/2000 eingehalten; für die vorhergehenden und nachfolgenden Jahre ist eine Aussage wegen der zu hohen BG nicht möglich.

Die in HLfU 1997 und 1999 sowie in HLUG 2003a zusammengestellten Vergleichsdaten zeigen, dass beide Parathion-Verbindungen an allen LAWA-Fließgewässermessstellen und bei sonstigen Messungen fast nie nachweisbar waren, wobei die Bestimmungsgrenzen meist über den Zielvorgaben lagen. Nur in einigen Fällen trat Parathionmethyl mit Werten um 0,05 µg/L auf.

#### IV.1.2 Trimethylphosphat

Trimethylphosphat war 1994-2000 in keinem Oberflächengewässer nachweisbar (BG: 0,1 µg/L).

*Vergleichswerte:* Trimethylphosphat konnte 1992/1994 und 1999-2001 in Nordrhein-Westfalen im Rhein und seinen Nebenflüssen meist nicht nachgewiesen werden (nach HLfU 1997, HLUG 2003a). Ältere Maximalwerte wurden in Emscher (1,2 µg/L, 1993) und Wupper (2,7 µg/L, 1990) registriert. In einigen Fällen traten 1999 höhere Werte bis zu 0,63 µg/L (Rhein), 0,49 µg/L (Ruhr) und 0,27 µg/L (Lippe) auf. 2000/2001 wurde TMP nur einmal in der Ruhr festgestellt (0,48 µg/L).

#### IV.1.3 Triethylphosphat

Die Konzentration von Triethylphosphat lag in den hessischen Oberflächengewässern meist unter 0,1 µg/L. Bei einer BG von 0,05 µg/L wurden 1999 bei 19 Messstellen nur zwei Werte oberhalb der BG (0,09 und 0,19 µg/L) gefunden. 2000 war TEP bei einer nochmals abgesenkten BG von 0,01 µg/L in keinem Gewässer nachweisbar. Insgesamt lagen zwischen 1992 und 2000 16 von 134 Messwerten (12 Prozent)

oberhalb der Nachweisgrenze. Die Konzentrationen bewegten sich zwischen 0,1 und 0,43 µg/L. Die Hälfte der positiven Befunde wurden in Schwarzbach und Rodau registriert, also kleineren abwasserreichen Gewässern.

*Vergleichswerte:* Bei Messungen im Rhein und seinen Nebenflüssen ergaben sich i.d.R. TEP-Konzentrationen unterhalb der BG von 0,1 µg/L (1994; 1999-2001, nach HLFU 1997 und HLUg 2003a). Im Rhein bei Bad Honnef und Kleve-Bimmen wurden 1999-2000 bei 90 Messwerten 8 Werte (9 Prozent) oberhalb der BG mit einem Maximum von 0,21 µg/L gemessen. Höchstwerte traten auf in der Ruhr-Mündung mit 1,08 µg/L (2001) und in der Emscher mit 1,63 µg/L (2000).

#### **IV.1.4 Tributylphosphat**

Die Bestimmungsgrenze für den Nachweis von TBP betrug 1992-1998 0,1 µg/L, 1999 0,03, 2000 0,05 µg/L, 2001 bei 0,1 µg/l und 2002 bei 0,05 µg/l. In den Jahren 1992-1998 waren 30 Prozent der Messwerte größer als die BG, sie lagen zwischen 0,1 und 0,7 µg/L, im Maximum bei 2,7 µg/L (Fulda-Gläserzell 1994). Dieses Maximum war wahrscheinlich bedingt durch eine hohe TBP-Konzentration im Kläranlagenablauf von 3 µg/L, die 1996 erneut registriert wurde. Da diese Messstelle in den folgenden Jahren wegfiel, konnte die Auswirkung auf die Fulda im Rahmen der Orientierenden Messungen nicht weiter verfolgt werden. 1999-2000 wurde TBP bei abgesenkter BG häufiger, in rd. 70 Prozent der Fälle nachgewiesen (1999 an allen Messstellen). Die Werte lagen 1999 zwischen 0,03 und 0,37 µg/L mit einem Maximum bei 1,56 µg/L, der Median betrug 0,19 µg/L. Für 2000 wurden Werte zwischen <BG und 0,11 µg/L gemessen. Von den 22 in 2001 erhobenen Messwerten waren 19 <BG. Mit 0,24 µg/l wurde im Schwarzbach der Maximalwert gemessen. In 2002 lagen 60% der Messwerte (n=52) unterhalb der BG, die übrigen Werte bewegten sich zwischen 0,05 und 0,47 µg/l. Insgesamt hat sich die TBP-Belastung im Verlauf der Jahre nicht wesentlich verändert.

*Zielwertüberschreitung und Vergleichswerte:* Der Zielwert von 10 µg/L (LAWA-Musterverordnung zur Umsetzung der WRRL) wurde nicht erreicht. Dagegen wurde die frühere Zielvorgabe nach 76/464/EWG von 0,1 µg/L recht häufig überschritten.

Die Vergleichswerte aus NRW entsprechen etwa den hessischen Werten (Angaben nach HLFU 1997, HLUg 2003a). 1994 ergaben sich Maxima von 0,1-0,5 µg/L, in der Emscher von 3 µg/L. Im Rhein (Bad Honnef, Kleve-Bimmen) lagen die TBP-Werte 1999-2001 mit Ausnahme von rd. fünf Prozent der Analysedaten (Maximum: 0,15 µg/L, in 2000) immer unter der BG von 0,1 µg/L. Etwa 20 Prozent der Messwerte in der Ruhr und in der Lippe waren im gleichen Zeitraum positiv (BG 0,1 µg/L); als Höchstwerte wurden 0,64 µg/L (Ruhr) und 0,48 µg/L (Lippe) gemessen. In Unstrut, Weißer Elster, Saale und Werra in Thüringen (2001) waren 75 Prozent der Messwerte kleiner 0,1 µg/L; als Maximalbelastung wurden 0,32 µg/L registriert. Werte >0,1 µg/L wurden im Jahr 2000 auch in Erft (0,2 µg/L), Sieg (0,22 µg/L), Emscher (2 µg/L) und Wupper (0,19 µg/L) gemessen (jeweils Maxima). 2001 lag der Mittelwert für TBP in der Emscher-Mündung bei 0,83 µg/L. Bei einer BG von 0,1 µg/L konnte in Baden-Württemberg 2001 in 11 Oberflächengewässern TBP nicht nachgewiesen werden (Metzger/Möhle 2001).

#### **IV.1.5 Triphenylphosphat**

1997/1998 konnte TPP mit einer BG von 0,1 µg/L bei 30 Messwerten nur einmal nachgewiesen werden (Rodau, 0,13 µg/l). 1999/2000 war die BG auf 0,02 bzw. 0,05

µg/L abgesenkt, jedoch lagen nur 5 von 38 Messwerten oberhalb dieser BG (Maximum: 0,13 µg/L, Werra/Witzenhausen).

*Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte:* Der IKSZ-Zielwert von 0,3 µg/L wurde nicht erreicht. In NRW wurden 1994 als TPP-Höchstwerte gemessen: 0,18 µg/L im Rhein (Bad Honnef), 0,30 bzw. 0,54 µg/L in Wupper bzw. Emscher. 1999-2001 konnte TPP in Rhein (Bad Honnef, Kleve-Bimmen) sowie in der Mündung der Ruhr und in der Lippe bei Wesel nicht nachgewiesen werden (alle Werte <BG 0,1 µg/L). Für 2000 wird aus der Emscher eine Maximalkonzentration von 0,18 µg/L angegeben (alle Angaben nach HlfU 1997, HLU 2003a). Bei einer BG von 0,1 µg/L konnte in Baden-Württemberg 2001 in 11 Oberflächengewässern TPP nicht nachgewiesen werden (Metzger/Möhle 2001).

#### **IV.1.6 Tris(2-chlorethyl)phosphat**

TCEP wurde zwischen 1992 und 2000 in drei Viertel der Proben nachgewiesen (BG bis 1998: 0,1 µg/L, 1999/2000 0,04 bzw. 0,05 µg/L). Die Medianwerte bewegten sich zwischen 0,07 (2000) und 0,2 (1992) µg/L, Höchstwerte lagen meist unter 1 µg/L und reichten bis zu 7,1 µg/L (Main/Bischofsheim 1995). Ein Trend ist nicht zu erkennen.

*Vergleichswerte:* Als Vergleichswerte (Angaben nach HlfU 1997, HLU 2003a) können für 1994/95 Konzentrationen aus dem Rhein (Köln) von 0,05-0,3 µg/L sowie Höchstwerte aus Nebenflüssen des Rhein in NRW von 0,3-1,4 µg/L (Emscher: 4,4 µg/L) angeführt werden. 1999/2000 gab es im Rhein (Bad Honnef, Kleve-Bimmen) bei nahezu einem Viertel der Proben Werte über der BG von 0,1 µg/L mit Maxima bei 0,65 (1999), 0,31 (2000) und 0,14 µg/L (2001). In der Ruhrmündung lagen im gleichen Zeitraum rd. 20 Prozent der Proben über der BG mit einem Maximum bei 0,41 µg/L. In der Lippe bei Wesel waren rd. 40 Prozent der Messwerte positiv, Höchstwert 0,63 µg/L. Vergleichbare, z.T. noch höhere Werte werden aus Nordrhein-Westfalen für 2000 für die Erft (0,31 µg/L), die Sieg (0,35 µg/L), die Emscher (2,27 µg/L) und die Wupper (0,37 µg/L) angeführt. In der Elbe lagen die TCEP-Konzentrationen 1996 zwischen Schmilka und Hamburg bei <0,01-0,15 µg/L (MW: 0,05-0,07 µg/L), 1998 bei <0,025-0,1 µg/L; in Saale und Mulde wurden Konzentrationen bis zu 0,15/0,2 µg/L (1996) bzw. 0,06/0,1 µg/L (1998) erreicht. Ähnliche TCEP-Konzentration wurden in der Oder bei Frankfurt und Hohentwietzen 1998 mit 0,08-0,28 µg/L erreicht. In Baden-Württemberg wurde 2001 TCEP in 7 Proben aus vier kleineren Kanälen und Flüssen nachgewiesen (BG 0,1 µg/L; positive Befunde 0,1-0,27 µg/L; Metzger/Möhle 2001). Im Berliner Teltow-Kanal lag die TCEP-Konzentration 2000 in der gleichen Größenordnung (0,36 µg/L; Heber 2002).

#### **IV.1.7 Tris(2-chlorpropyl)phosphat**

TCP (BG 1997/98: 0,1, 1999/2000: 0,05 µg/L) wurde ähnlich häufig nachgewiesen wie TCEP. Von 68 Messwerten waren 55 (81 Prozent) größer als die BG. Die Medianwerte betragen 0,29 (1997) bzw. 0,18 und 0,22 (1999/2000), die Maximalwerte 0,41-1,39 µg/L. Ein Trend ist nicht zu erkennen.

*Vergleichswerte:* 1994 lag der Medianwert für TCP im Rhein bei Köln bei 0,08 µg/L (insgesamt 107 Messwerte, Maximum 0,24 µg/L). In Wasserproben von Elbe, Mulde und Saale wurden Werte zwischen 0,07-0,5 µg/L gemessen. 1996-1998 lagen die TCP-Konzentrationen in der Elbe zwischen Schmilka und Hamburg zwischen 0,02 und 0,5 µg/L. In Mulde und Saale waren die Werte mit Maxima bei 0,45/0,79 (1996) und 0,08/0,14 (1998) etwas höher. Ähnliche Werte werden auch aus anderen Gewässern berichtet (vgl. HlfU 1997, HLU 2003a).



## **IV.2 Aromatische Kohlenwasserstoffe im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 1992-2000**

### **IV.2.1 Parathionmethyl, Parathionethyl**

In den Abläufen der von 1992 bis 2002 untersuchten 8-12 *kommunalen Kläranlagen* waren Parathionethyl und -methyl bei einer BG zwischen 0,2 und 0,01 µg/L in keinem Fall nachweisbar.

Bei den *industriellen Kläranlagen* (n = 3-6) lag die BG etwas höher (1-0,05 µg/L). Auch hier konnten beide Parathion-Derivate nicht nachgewiesen werden – mit einer Ausnahme bei Parathionmethyl von 0,23 µg/L (I41 1999). Dieser Wert liegt um den Faktor 10 über dem Zielwert von 0,02 µg/L für Oberflächengewässer entspr. VO-WRRL (vgl. Übersicht 6.11.2).

### **IV.2.2 Trimethylphosphat**

Trimethylphosphat wurde in *kommunalen Kläranlagenabläufen* relativ selten nachgewiesen: 5 von 64 Messwerten lagen über der BG von 0,1 µg/L (zwischen 0,14 und 0,57 µg/L in den Jahren 1995-1998). Bei den *industriellen Kläranlagen* wurde es nur einmal gefunden (1,3 µg/L, I41, 1998). Die BG war hier höher als bei den KKA (1-0,1 µg/L).

### **IV.2.3 Triethylphosphat**

Triethylphosphat trat in den *kommunalen Kläranlagenabläufen* (n = 3-12) häufig auf. 42 von 70 Messwerten lagen oberhalb der BG (0,2-0,05 µg/L). Bei der niedrigen BG von 0,05 µg/L (1999/2000) war TEP faktisch in jedem kommunalen Kläranlagenablauf nachweisbar. Die bestimmbar Konzentrationen bewegten sich zwischen 0,11 und 0,57 µg/L. Die Mittelwerte für 1999 und 2000 betragen 0,1 bzw. 0,07 µg/L.

Bei den *industriellen Kläranlagen* (n = 2-6) lag die BG für TEP zwischen 0,5 und 0,1 µg/L. Bei drei der sechs längerfristig beprobten IKA wurde TEP nicht gefunden, bei den drei anderen z.T. in hohen Konzentrationen:

- I11: <BG-5,6 µg/L (5 von 8 Werten >BG);
- I31: <BG-0,88 µg/L (2 von 5 Werten >BG);
- I41: <BG-381 µg/L (2 von 5 Werten >BG).

### **IV.2.4 Tributylphosphat**

Bei Tributylphosphat lagen 1992-2000 rd. 70 Prozent der Messwerte (n = 76) im Ablauf der *kommunalen Kläranlagen* oberhalb der BG von 0,2-0,05 µg/L. Die Mittelwerte, die für alle Jahre gebildet werden können, reichten von 0,12-0,5 µg/L, die jährlichen Maxima von 0,47-4,4 µg/L, wobei drei Maxima oberhalb von 0,8 µg/L liegen. Eine Veränderung der TBP-Konzentrationen zwischen 1992 und 2000 ist nicht zu erkennen. Zwischen den KKA gibt es keine wesentlichen Unterschiede; bei der KKA Fulda-Gläserzell wurde in vier der acht Probenahmejahre der Höchstwert gemessen. 1994 und 1996 traten hier zwei ungewöhnlich hohe Werte auf (um 3 µg/L).

*Vergleichswerte:* Tributylphosphat erreichte 2002 in kommunalen Kläranlagenabläufen aus Sachsen Werte von <0,25 bzw. 0,34 µg/L (n = 4; n >BG = 2). In Baden-Württemberg fanden Metzger/Möhle (2001) bei der Beprobung von 21 kommunalen Kläranlagenabläufen (n = 24; BG: 0,1 µg/L) in neun Proben TBP-Gehalte zwischen 0,1 und 0,39 µg/L. (Nach HLUg 2003a) In zwei KKA in NRW lag der Median der

TBP-Konzentration im Ablauf bei 0,1 bzw. 0,2, die Maxima bei 0,24 bzw. 2,3 µg/L (MUNLV 2004). Die hessischen TBP-Werte sind insgesamt etwas höher.

Bei den *industriellen Kläranlagen* war TBP im Abwasser mehrheitlich nicht nachweisbar (positiv 9 von 38 Werten). Dies kann mit der höheren BG zusammenhängen, die in vier der acht Messjahre bei 0,5 µg/L lag, sonst bei 0,1 bzw. 0,2 µg/L. Bestimmbare TBP-Gehalte lagen i.d.R. unter 0,5 µg/L, nur in zwei Fällen darüber. Bei drei der maximal 6 untersuchten IKA (I11, I31 und I41) war TBP mehrfach nachweisbar, bei zwei weiteren jeweils nur 1992 (I12, I13).

#### **IV.2.5 Triphenylphosphat**

In *kommunalen Kläranlagen-Abflüssen* wurde TPP 1997-2000 bestimmt. Es war bei niedriger BG von 0,02 µg/L (1999) fast stets nachzuweisen, in den anderen Jahren bei höherer BG (0,1 bzw. 0,05 µg/L) gelegentlich. Bestimmbare Konzentrationen (16 von 36 Proben, d.h. 44 Prozent >BG) reichten von 0,03-1,1 µg/L.

*Vergleichswerte:* In Baden-Württemberg fanden Metzger/Möhle (2001) bei der Beprobung von 21 kommunalen Kläranlagenabläufen (n = 24; BG: 0,1 µg/L) in neun Proben TPP-Gehalte zwischen 0,1 und 0,19 µg/L. Für zwei KKA aus NRW wird als Median der Ablaufkonzentration 0,01 bzw. 0,45 µg/L angegeben, als Maximum 0,03 und 0,45 µg/L (MUNLV 2004). Die hessischen Werte lagen z.T. etwas darüber.

Bei den *industriellen Kläranlagen* (gleiche BG wie bei KKA; n = 3-6) war TPP in einem Drittel der Proben oberhalb der BG bestimmbar. Die nachgewiesenen Werte reichten von 0,06-0,62 µg/L und in einem Fall bis 3,3 µg/L.

#### **IV.2.6 Tris(2-chlorethyl)phosphat**

TCEP konnte im Ablauf von *kommunalen Kläranlagen* 1992-2000 immer nachgewiesen werden (n = 8-12; BG: 0,2-0,05 µg/L). Die Werte lagen zwischen 0,12 und 4,7 µg/L, die Mittelwerte zwischen 0,29 und 1,6 µg/L. In sechs von acht Jahren wie die KA Hanau die höchsten Ablaufkonzentrationen auf. Ansonsten sind zwischen den KKA keine wesentlichen Differenzen zu beobachten. Zwar fallen auf 1992 die höchsten und auf 2000 die niedrigsten Werte, ein Trend ist jedoch nicht auszumachen, da die Werte seit 1994 weitgehend konstant sind.

*Vergleichswerte:* TCEP war 1998 in den Abläufen von 13 kommunalen Kläranlagen im ostdeutschen Ostsee-Einzugsgebiet immer nachzuweisen; die Ablaufkonzentrationen lagen – unabhängig von Jahresabwassermengen und Einwohnerwerten – zwischen 0,06 und 1,66 µg/L (Prösch et al. 2000). Die KA Leipzig wies 1999 einen Wert von 0,6 µg/L auf (Fookon/Stachel 2000). In Baden-Württemberg fanden Metzger/Möhle (2001) bei der Beprobung von 21 kommunalen Kläranlagenabläufen (n = 24; BG 0,1 µg/L) in 21 Proben TBP-Gehalte zwischen 0,16 und 1,88 µg/L. In den beiden 2002/2003 beprobten KKA aus NRW wurden für TCEP Medianwerte von 0,32 bzw. 0,36 µg/L registriert, die Maxima lagen bei 0,47 und 0,41 (MUNLV 2004). Demgegenüber sind die hessischen Werte etwas größer.

Bei den industriellen Kläranlagen (BG: 0,5-0,1 µg/L) war TCEP bei drei von sechs Betrieben häufig bis regelmäßig nachweisbar (I11, I31 und I41):

- Bei zwei der Betriebe (I31, I41) lagen die Werte zwischen <BG und 0,95 µg/L. Das entspricht etwa der „Normalbelastung“ kommunaler Kläranlagen.

- Bei I11 wurden 1992-1995 zwischen 20 und 150 µg/L gemessen, ab 1996 zwischen <BG (0,5 µg/L) und 5,45 µg/L. Zumindest die Werte für 1992-1995 verweisen auf produktionsspezifische Einträge.

Bei drei weiteren Betrieben war TCEP i.d.R. nicht nachweisbar. Trend: Bei Hoechst/Hauptwerk ist eine eindeutige Abnahme der TCEP-Einträge ab 1996 festzustellen; bei den anderen Betrieben bleiben die TCEP-Gehalte im Abwasser gleich.

#### IV.2.7 Tris(2-chlorpropyl)phosphat

TCPP wurde in kommunalen Kläranlagenabläufen 1997-2000 bestimmt (n = 9) und stets mit Werten von 0,19-1,5 µg/L nachgewiesen; zwei Ausreißer mit 88 und 90 µg/L (jeweils KKA Limburg, 1999 und 2000) fallen aus dem Rahmen. Die Belastung der einzelnen KKA ist im Zeitverlauf konstant und weitgehend identisch, wenn von der Ausnahme der KKA Limburg abgesehen wird, auf die 1998-2000 die Höchstwerte entfielen.

**Vergleichswerte:** TCPP war 1998 in den Abläufen von 13 kommunalen Kläranlagen im ostdeutschen Ostsee-Einzugsgebiet immer nachzuweisen; die Ablaufkonzentrationen lagen – unabhängig von Jahresabwassermengen und Einwohnerwerten – zwischen 0,18 und 1,99 µg/L und erreichten in zwei Fällen Maxima von 6,9 bzw. 26,7 µg/L (Prösch et al. 2000). Die KA Leipzig wies 1999 einen Wert von 1,3 µg/L auf (Fookon/Stachel 2000). In Baden-Württemberg fanden Metzger/Möhle (2001) bei der Beprobung von 21 kommunalen Kläranlagenabläufen (n = 24; BG 0,1 µg/L) in 23 Proben TCPP-Gehalte zwischen 0,17 und 2,29 µg/L. Die Medianwerte für TCPP im Ablauf zweier KKA aus NRW (2002/2003) betragen 0,92 bzw. 3,5 µg/L, die Maxima 1,74 und 9 µg/L (MUNLV 2004). Die hessischen Werte sind demgegenüber nicht erhöht, wenn von den „Ausreißern“ mit bis zu 90 µg/L abgesehen wird.

Bei den *industriellen Kläranlagen* (n = 3-6) trat TCPP 1997/1998 nicht auf (BG: 0,1-0,5 µg/L), war aber in den beiden folgenden Jahren bei den drei Betrieben, bei denen auch sonst Phosphorsäureester im Abwasser regelmäßig gefunden wurden, mit Konzentrationen von 0,1-1,76 µg/L nachweisbar (I11, I31 und I41). Bei TCPP wies I31 die höchsten Gehalte auf.

### V. Bewertung

#### 1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Übersicht 6.11.2 fasst die bestehenden Zielwerte für Phosphorsäureester in Oberflächengewässern zusammen.

<b>Übersicht 6.11.2: Phosphorsäureester – Bewertungsgrundlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte QZ/QN/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	Tributylphosphat	10 µg/L	VO WRRL
	Triphenylphosphat	0,3 µg/L (A)	IKSR
	Parathionmethyl	0,02 µg/L	VO WRRL; LAWA (A)
		0,01 µg/L (A)	IKSE; IKSR
		0,1 µg/L (T)	IKSE; LAWA
	Parathionethyl	0,005 µg/L	VO WRRL; LAWA (A)
		0,0002 µg/L (A)	IKSR
0, 1 (T)		LAWA	

(A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (T) Schutzgut Trinkwasserversorgung.

Für *Parathion-Derivate* ist eine Aussage zur Zielwerteinhaltung wegen der zu hohen BG nicht möglich. Bei Parathionethyl trat mit 0,01 µg/L in einem Fall eine nachweisbare Konzentration oberhalb der Qualitätsnorm auf. Die Qualitätsnorm von 10 µg/L für *Tributylphosphat* wurde stets eingehalten, ebenso die IKSR-Zielvorgabe von 0,3 µg/L für *Triphenylphosphat*.

## 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Tab. 6.11.1 kann die Häufigkeit des Auftretens von Phosphorsäureestern in den hessischen Oberflächengewässern entnommen werden. Drei P-Ester sind überhaupt nicht nachweisbar, zwei (Triethylphosphat und Triphenylphosphat) konnten nur in relativ wenigen Fällen oberhalb der BG bestimmt werden, während Tributylphosphat sowie TCEP und TCPP häufig nachgewiesen wurden. Normalerweise lagen die Werte weit unter 1 µg/L; die Höchstbelastung betrug 2,7 µg/L (TBP).

Parameter	BG	n (Messwerte)	n >BG	Maxima
Parathionmethyl	0,01-0,1	134	-	-
Parathionethyl	0,01-0,1	134	-	-
Trimethylphosphat	0,1	122	-	-
Triethylphosphat	0,05-0,1	134	16	0,1-0,43
Tributylphosphat	0,03-0,1	134	58	0,11-2,7
Triphenylphosphat	0,05-0,1	67	6	0,11-0,13
Tris(2-chlorethyl)phosphate	0,04-0,1	134	100	0,23-1,3
Tris(2-chlorpropyl)phosphate	0,05-0,1	68	55	0,41-1,39

*Parathionmethyl* und *-ethyl*: Die Parathionderivate waren fast nie nachweisbar, eine Trendaussage ist insofern nicht möglich. Die Befunde in hessischen Oberflächengewässern entsprechen den Vergleichsdaten aus anderen Bundesländern.

*Trimethylphosphat* war in Hessen ebenfalls nie nachweisbar; oberhalb der hessischen BG von 0,1 µg/L trat es im Rhein und seinen Nebenflüssen in NRW in wenigen Fällen auf.

Für *Triethylphosphat* und *Triphenylphosphat*, die i.d.R. nicht und sonst nur in niedrigen Konzentrationen nachweisbar waren, ist ein Trend nicht feststellbar. Die Konzentrationen in den hessischen Oberflächengewässern lagen im gleichen Rahmen oder niedriger als in Gewässern aus Nordrhein-Westfalen.

Die gleichfalls relativ niedrige Belastung der hessischen Oberflächengewässer mit *Tributylphosphat* (i.d.R. deutlich unter 1 µg/L) entspricht den Vergleichswerten aus anderen Bundesländern; ein Trend ist nicht nachweisbar.

Die beiden mengenmäßig mit Abstand bedeutsamsten Phosphorsäureester *Tris(2-chlorethyl)phosphat* (TCEP) und *Tris(2-chlorpropyl)phosphat* (TCPP) treten dagegen in den Oberflächengewässern häufig auf (in drei Viertel bis 80 Prozent der Proben nachweisbar). Die Konzentrationen liegen ebenfalls i.d.R. deutlich unter 1 µg/L, ein Trend ist bei beiden Stoffen nicht festzustellen.

Aus Tab. 6.11.2 geht das Vorkommen der P-Ester im Ablauf der kommunalen Kläranlagen hervor. Gegenüber den Oberflächengewässern ist die BG z.T. geringfügig erhöht. Die beiden *Parathionderivate* sind auch hier nicht nachweisbar. *Trimethylphosphat* tritt, wenn auch in niedriger Konzentration, im Kläranlagenabwasser auf. *Triethyl-* und *Triphenylphosphat*, die im Oberflächenwasser gelegentlich nachgewiesen wurden, sind in annähernd der Hälfte der Kläranlagenabläufe aufzufinden, *Tributylphosphat* häufig, *TCEP* und *TCPP* regelmäßig und in einzelnen Fällen in hohen Konzentrationen. Bis auf die Parathionderivate treten also alle PE-Ester mehr oder weniger häufig in kommunalen Kläranlagen auf, was auf die diffusen Eintragsquellen und ihre ubiquitäre Verbreitung verweist.

**Tab. 6.11.2: Phosphorsäureester im Ablauf (Wasser) hessischer kommunaler Kläranlagen 1992-2002 (µg/L)**

Parameter	BG	n (Messwerte)	n >BG	Maxima
Parathionmethyl	0,01-0,2	85	-	-
Parathionethyl	0,01-0,2	85	-	-
Trimethylphosphat	0,1-0,2	64	5	0,14-0,57
Triethylphosphat	0,05-0,2	70	42	0,11-0,57
Tributylphosphat	0,05-0,2	85	56	0,87-4,4
Triphenylphosphat	0,02-0,1	36	16	0,08-1,1
Tris(2-chlorethyl)phosphat	0,05-0,2	76	76	0,35-4,7
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	0,05-0,1	36	36	0,95-90

Eine Tendaussage ist für keinen der Parameter möglich. Die Größenordnung der in den hessischen Kläranlagenabläufen gefundenen Konzentrationen an P-Estern entspricht den Vergleichswerten aus anderen Bundesländern; bei TBP und TPP sind die hessischen Werte etwas höher, was auch für die Spitzenwerte bei TCPP gilt.

**Tab. 6.11.3: Phosphorsäureester im Ablauf (Wasser) hessischer industrieller Kläranlagen 1992-2002 (µg/L)**

Parameter	BG	n (Messwerte)	n >BG	Maxima <sup>1</sup>
Parathionmethyl	0,1-1	44	1	0,23
Parathionethyl	0,1-1	44	-	-
Trimethylphosphat	0,1-1	30	1	1,3
Triethylphosphat	0,1-0,5	36	10	0,4-5,6; 17,7; 381
Tributylphosphat	0,1-0,5	44	11	1-1,7
Triphenylphosphat	0,02-0,5	18	6	0,12-3,3
Tris(2-chlorethyl)phosphat	0,1-0,5	38	18	0,78-1,9; 5,45-150
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	0,1-0,5	18	6	0,72-1,76

<sup>1</sup> Ungewöhnlich hohe Werte gesondert ausgewiesen.

Im Vergleich zu den kommunalen Kläranlagen, zwischen denen keine großen Unterschiede in der Belastung mit P-Estern zu beobachten waren, zeigt sich bei den industriellen Kläranlagen eine Differenzierung (Tab. 6.11.3; die BG ist hier etwas höher als bei den KKA und den Oberflächengewässern). Die relevanten Phosphorsäureester sind im wesentlichen in drei von sechs IKA-Abläufen nachzuweisen (I11, I31 und I41). Da allerdings nur diese drei IKA mit einer 1999/2000 gegenüber den Vorjahren erniedrigten BG untersucht wurden, muss offen bleiben, ob nicht auch bei den anderen IKA die sonst nicht gefundenen P-Ester zumindest in geringen Konzentrationen auftreten.

Die in den IKA-Abläufen gemessenen Konzentrationen entsprechen der Größenordnung nach i.d.R. jenen, die bei den KKA gefunden wurden. Abweichungen betreffen TEP, das bei zwei IKA in z.T. sehr hohen Konzentrationen auftrat (I11, Maxima 5,1 und 5,6 µg/L; I41, 17,7 und 381 µg/L) und TCEP, das in hohen Gehalten bei I11 gemessen wurde (5,45-150 µg/L).

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Die untersuchten Phosphorsäureester treten in den hessischen Oberflächengewässern in unterschiedlichem Maße auf. Nimmt man die meist gegebene BG von 0,1 µg/L als Marke, so zeigt sich:

- Drei Stoffe – die beiden Parathion-Derivate und Trimethylphosphat – sind oberhalb 0,1 µg/L nicht nachweisbar;
- Triethyl- und Triphenylphosphat weisen zu etwa 90 Prozent Werte <0,1 µg/L auf und bleiben unter 0,2 (TPP) bzw. 0,5 µg/L (TEP).
- Häufig oberhalb 0,1 µg/L nachweisbar sind Tributylphosphat (über 40 Prozent der Messwerte) und die beiden chlorierten Phosphorsäureester TCEP und TCPP (75-80 Prozent der Messwerte). Maximalkonzentrationen liegen bei 1,3/1,4 (TCEP/TCPP) bzw. 2,7 µg/L (TBP).

Die Abläufe der kommunalen Kläranlagen weisen eine weitgehend übereinstimmende Grundbelastung mit den o.a. Phosphorsäureestern (in entsprechender quantitativer Abstufung) auf, die deutlich und in Einzelfällen um mehr als eine Größenordnung über der Gewässerkonzentration liegt. Bei den industriellen Kläranlagen ist eine ähnliche Grundbelastung anzunehmen, bei einer Reihe industrieller Kläranlagen treten dagegen hohe Belastungen mit P-Estern im Ablauf auf, die die Gewässerbelastungen um eine, in Einzelfällen auch um zwei Größenordnungen übersteigen können. Kommunale und industrielle Kläranlagen sind insofern Quellen der Belastung von Oberflächengewässern mit P-Estern.

Die Verwendungsmengen der Parathionderivate waren in den 90er Jahren vergleichsweise gering und deutlich rückläufig. Dass sie in den Oberflächengewässern nicht nachgewiesen werden konnten (Ausnahme: 0,01 µg/L Parathionethyl 1999, Modau), dürfte hiermit zusammenhängen. Dass sie noch umweltrelevant waren, zeigt auch das Auftreten von Parathionmethyl im Ablauf einer IKA 1999 (0,23 µg/L). Eine Bewertung der Gewässer-Befunde ist wegen der nach wie vor zu hohen BG nicht möglich.

Die nicht oder nur geringfügig nachweisbaren P-Ester Triphenylphosphat (TPP), Trimethyl (TMP)- und Triethylphosphat (TEP) haben mengenmäßig keine oder keine so große Bedeutung und sie werden z.T. leicht biologisch abgebaut (TPP) bzw. sind potentiell abbaubar (TEP).

Da TMP oberhalb 0,1 µg/L nicht nachgewiesen werden konnte, besteht ein Abstand von mindestens vier Größenordnungen zu den o.a. akuten bzw. chronischen ökotoxikologischen Wirkwerten und dem vorgeschlagenen PNEC-Wert von 3,2 mg/L. Bei TEP beträgt der höchste Messwert 0,43 µg/L; der Abstand zu den o.a. akuten Ökotox-Werten für Daphnien (0,9 mg) bzw. NOEC (10 mg/L) beträgt mehr als vier Größenordnungen. Eine Beeinträchtigung aquatischer Lebensgemeinschaften durch TMP und TEP ist insofern nicht wahrscheinlich.

Anders sind die TPP-Konzentrationen zu bewerten. Die Höchstwerte von 0,11-0,13 µg/L (gut 10 Prozent der Gewässerproben) liegen in der gleichen Größenordnung wie die IKSR-Zielvorgabe von 0,3 µg/L. Dieser Wert wurde zudem bei kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen in Einzelfällen (Maxima bis 1,1 bzw. 3,3 µg/L) deutlich überschritten. Insofern kann hier eine Beeinträchtigung aquatischer Lebensgemeinschaften in Einzelfällen nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden.

TCEP und TCPP sind die beiden mengenmäßig mit Abstand bedeutendsten Trialkylphosphate, beide sind schwer abbaubar und werden in Kläranlagen kaum reduziert. Dass sie am häufigsten gefunden werden, ist insofern nicht überraschend. TBP ist dagegen leicht biologisch abbaubar und wird in Kläranlagen deutlich reduziert. Das häufige Auftreten von TBP deutet auf beachtliche Einträge in Kläranlagen und durch sie in die Vorfluter hin.

Für TBP ist die Qualitätsnorm von 10 µg/L zugrunde zu legen. Die Höchstwerte in den Oberflächengewässern mit 0,11-2,7 µg/L lagen darunter. In den kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen wurde dieser Wert ebenfalls nicht erreicht. Der Abstand der Maximalwerte zum Zielwert ist allerdings nicht groß; 60 Prozent der Messwerte lagen unter 0,1 µg/L, also zwei Größenordnungen unter der Zielvorgabe.

Bei TCEP, für das keine offiziellen Zielvorgaben existieren, liegen drei Viertel der Messwerte bei 0,23-1,3 µg/L. Zieht man den im TCEP-Risk-Assessment vorgeschlagenen  $PNEC_{\text{aqua}}$  von 148 µg/L heran, so besteht hier ein deutlicher Abstand von zwei bis vier Größenordnungen. 1992 und 1995 wurde diese Größenordnung im Ablauf einer IKA allerdings erreicht. Das Umweltbundesamt ging 1998 in einer „vorläufigen Einschätzung zur Aquatoxizität von Alkylphenolen“ von einem Grenzwert von 1 µg/L aus (zit. in Fooker/Stachel 2000). In den hessischen Oberflächengewässern wurde dieser Wert insgesamt dreimal 1992 und 1995 überschritten (1,1-7,1 µg/L), ebenso regelmäßig bis 1999 im Ablauf einer IKA und gelegentlich im Ablauf kommunaler Kläranlagen (1992 bei 7 von 12 KKA, danach nur sporadisch). Insgesamt muss unter Berücksichtigung der Wasserwerksgängigkeit und der Einstufung von TCEP als krebserregend und reproduktionstoxisch die TCEP-Belastung von Kläranlagen und Oberflächengewässern als unbefriedigend bewertet werden. Der unter Gesichtspunkten der Trinkwassergewinnung übliche Grenzwert von 0,1 µg/L wird in 75 Prozent der Gewässerproben überschritten.

Für TCPP liegen gleichfalls keine offiziellen Zielvorgaben zur Bewertung vor. Das Umweltbundesamt ging wie bei TCEP 1998 in seiner „vorläufigen Einschätzung zur Aquatoxizität von Alkylphenolen“ von einem Grenzwert von 1 µg/L aus. Angesichts der Stoffeigenschaften von TCPP und des Umstands, dass trotz Hinweisen auf Mutagenität für TCPP keine belastbaren Untersuchungen zur Kanzerogenität vorliegen, wird in einer weiteren Studie des UBA empfohlen, dass die duldbare Konzentration im Wasser unter 0,1 µg/L liegen solle (Leisewitz et al. 2001). Hierbei ist auch die Wasserwerksgängigkeit von TCPP zu berücksichtigen. Die in den hessischen Gewässern vorgefundenen Konzentrationen von 0,41-1,4 µg/L in 80 Prozent der Gewässerproben liegen in der Größenordnung der früheren UBA-Empfehlung und über dem 0,1 µg/L-Wert. In kommunalen Kläranlagenabläufen lagen die TCPP-Werte i.d.R. unter 1 µg/L, erreichten bei einer KKA jedoch 1999 und 2000 rd. 90 µg/L. Insofern muss auch bei TCPP die Belastung von Kläranlagen und Oberflächengewässern als unbefriedigend bewertet werden.

**VI. Lit.**

- M. & I. Ash, The index of Flame Retardants, Aldershot [Gower] 1997
- BgVV/UBA (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz/Umweltbundesamt), Bewertung der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch ausgewählte Altstoffe, UBA Texte 38/95, Berlin 1995
- T. Bruhn et al., Einstufungen von Schadstoffen als endokrin wirksame Substanzen. Umweltbundesamt, Texte 65/99, Berlin 1999
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Tris(2-chlorethyl)-phosphat, BUA-Stoffbericht 20, Weinheim [VCH] 1988
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Triethylphosphat (Phosphorsäure-triethyl-ester), BUA-Stoffbericht 37, Weinheim [VCH] 1989
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Tributylphosphat/Dibutylphosphat, BUA-Stoffbericht 108, Stuttgart [Hirzel] 1993
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Ergänzungsbericht VII, BUA-Stoffbericht 223, Stuttgart [Hirzel] 2000
- BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Braunschweig), schriftl. Mitt. Dr. G. Joermann v. 11.3.2003, Mitt. R. Waldmann v. 8.3.2005
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2004, Weinheim [Wiley-VCH] 2004
- C. Fooker/B. Stachel, Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994-1999, ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2000
- D. Hansen et al., Ausgewählte phosphororganische Verbindungen (Organophosphate, POV) in den Innenraummedien Hausstaub und Raumluft am Beispiel der Verbindungen Tris(2-chlorethyl)-phosphat [TCEP], Tris(2-butoxyethyl)-phosphat [TBEP] und Triphenylphosphat [TPEP], Otto-Graf-Institut, Universität Stuttgart, 2000
- Th. Heber et al., Production of Drinking Water from Highly Contaminated Surface Waters: Removal of Organic, Inorganic, and Microbial Contaminants Applying Mobile Membrane Filtration Units, in: Acta hydrochim. hydrobiol. 30, 2002, S. 24-33
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HlfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließ-



- gewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG [Wiesbaden 2003]
- IPCS (International Programme on Chemical Safety), Flame Retardants: Tris(chloropropyl)phosphate and Tris(2-chloroethyl)phosphate, Environmental Health Criteria Vol. 209, Geneva [IPCS/WHO] 1998
- IUCLID 1995a: IUCLID Data Sheet triethyl phosphate, CAS No. 78-40-0, 23-OCT-95
- IUCLID 1995b: IUCLID Data Sheet triphenyl phosphate, CAS No. 115-86-6, 23-OCT-95
- IUCLID 2000: IUCLID Data Sheet tris (2-chloro-1-methylethyl) phosphate, CAS No. 13674-84-5, 18-FEB-2000
- IVA (Industrieverband Agrar e.V.), Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische und toxikologische Daten, München [BLV] 2000
- C. Kussatz et al., Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Umweltbundesamt, Texte 76/99, Berlin 1999
- LANXESS 2004: Produktdatenblatt Tributylphosphat (TBP), Ausgabe 2 v. 12.10.2004
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser), Entwurf Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, Stand: 02.07.2003
- A. Leisewitz et al., Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Bd. I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht, Umweltbundesamt, Texte 25/01, Berlin 2001
- A. Leisewitz/W. Schwarz, Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Bd. II: Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte – anwendungsbezogene Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen, Umweltbundesamt, Texte 26/01, Berlin 2001
- K. Lindner et al., Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen. ARW/VCI-Forschungsvorhaben, Abschlußbericht, IAWR, Rheinthemen Bd. 3, o.O. [Karlsruhe], 2000
- J. W. Metzger/E. Möhle, Flammschutzmittel in Oberflächengewässern, Grundwässern und Abwässern – Eintragspfade und Gehalte. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie, Stuttgart 2001
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- OECD SIDS Initial Assessment Report For SIAM 4, Trimethyl phosphate, CAS No. 512-56-1, Tokyo 1996 (Draft)
- W. Perkow/H. Ploss, Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. A., Berlin/Hamburg [Paul Parey] 1993

- J. Prösch et al., Vorkommen von Chloralkylphosphaten in den Abläufen kommunaler Kläranlagen des deutschen Ostsee-Einzugsgebietes, in: Vom Wasser 95, 2000, S. 87-96
- J. Prösch/W. Puchert, Sekundärkontaminierte Textilien – eine Ursache für TCPP-belastung kommunaler Abwässer, in: Wasserchemische Gesellschaft – Fachgruppe in der GdCH, Jahrestagung 2002, Kurzreferate, Karlsruhe 2002, S. 492-496
- RA TCEP, Risk Assessment Tris(2-chlorethyl)phosphate, TCEP, Draft of 21.11.2002
- G. Rippen, Handbuch Umweltchemikalien, Triphenylphosphat, Landsberg [Ecomed] 1990, 28. Erg. Lieferung 3/1995
- W. Rögener, Das Ende einer Killer-Generation. Einer der letzten Oldies aus der Insektizid-Küche – E605 ist nun auch in Deutschland verboten, in: Süddeutsche Zeitung Nr. 36 v. 12. 2. 2002
- Römpp 1992: J. Falbe/M. Regitz (Hrg.), Römpp Chemie Lexikon, 9. erw. u. neu bearb. A., Stuttgart/New York [Thieme] 1992
- H. Sagunski et al., Tris(2-chlorethyl)phosphat: Exposition und umweltmedizinische Bewertung, in: Umweltmed. Forsch. Prax. 2, 1997, S. 185-192
- D. Steffen, Pflanzenschutzmittel und Nitromoschusverbindungen in ausgewählten niedersächsischen Fließgewässern, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Oberirdische Gewässer H. 1/96, 2. A. 1997
- B. Streit, Lexikon Ökotoxikologie, Weinheim [VCH] 1991
- VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]  
[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)

## 6.12 Komplexbildner

Vorhergehende Berichte: HLFU 1997 (für 1991-1996), S. 116-120; HLUG 2003a (für 2000), S. 133-139

Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 77, 78, 78a und 78b

### *I. Allgemeine Angaben*

In den Orientierenden Messungen wurden ab 1991 bis 2000 (mit zeitlichen Unterbrechungen) fünf synthetische Aminopolycarboxylat-Komplexbildner untersucht:

- Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)
- Nitritotriessigsäure (NTA)
- Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA)
- Methylglycindiessigsäure (MGDA)
- $\beta$ -Alanindiessigsäure ( $\beta$ -ADA).

Komplexbildner werden in großem Maßstab eingesetzt, um Metall-Ionen im Wasser durch Komplexbildung „abzufangen“ und dadurch unerwünschte Störungen bei verschiedensten Prozessen (Gewerbe, Industrie, Haushalt) zu unterbinden. Im Wasser liegen sie meist nicht als freie Säuren oder Salze, sondern als Metall-Komplexe vor. Die akute und chronische Toxizität bzw. Ökotoxizität der Komplexbildner ist i.d.R. nicht sehr ausgeprägt. Sie sind jedoch hochpolar und können, sofern sie schwer abbaubar sind, bis ins Trinkwasser gelangen. Hierin liegt ihre besondere Umweltrelevanz. Die bei 10 bzw. 5  $\mu\text{g/L}$  liegenden Zielwerte orientieren sich primär am Schutzgut Trinkwassergewinnung. Quantitativ sind EDTA, NTA und DTPA die entscheidenden Produkte. Für EDTA und NTA wurde bzw. wird ein EU-Risk Assessment nach 793/93/EWG durchgeführt.

Komplexbildner sind im niedrigen Konzentrationsbereich schwer genau und reproduzierbar nachzuweisen (vgl. Schmidt/Brauch 2003). Die im Rahmen der Orientierenden Messungen bis 1996 nach dem DIN-Entwurf von 1985 (DIN 38 413 P3) bestimmten Werte sind nicht unbedingt zuverlässig. Insbesondere bei stark belasteten Wasserproben (z.B. bei Fließgewässern mit hohem Schmutzwasseranteil oder hohem Salzgehalt bzw. bei Kläranlagenabläufen) können bei diesem Verfahren Fehler von über 100 Prozent auftreten.

NTA und EDTA waren 1991/1992 und 1994-1996 im Oberflächenwasser und 1994-1996 in Kläranlagenabläufen untersucht worden. Für diese Messungen gelten die angeführten analytischen Vorbehalte. Dies gilt auch für Messdaten aus hessischen Kläranlagenabläufen von 1994-1996, die mit sehr großer Unsicherheit behaftet sind. Sie werden in HLUG 2003a deswegen auch nicht aufgeführt und hier nur unter Vergleichsdaten genannt. DTPA wurde in Oberflächengewässern 1994 bestimmt. Da nur Werte aus einem Jahr vorliegen, die größtenteils unter der Bestimmungsgrenze lagen, wird auf die DTPA-Messungen nicht weiter eingegangen.

Für 2000 liegen Messdaten zur gesamten Palette der o.a. Komplexbildner aus den Abläufen kommunaler und industrieller Kläranlagen vor.

## II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.12.1: Komplexbildner – Messdaten 1991-2000</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe/ Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- gewässer</b> Wasser	NTA, EDTA	1991	13 Oberflächengewässer, 24 Messstellen; 14 Oberflächengewässer, 26 Messstellen; 21 Oberflächengewässer, 29 Messstellen; 12 Oberflächengewässer, 14 Messstellen, Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau; 13 Oberflächengewässer, 15 Messstellen
	NTA, EDTA	1992	
	NTA, EDTA, DTPA	1994	
	NTA, EDTA	1995	
	NTA, EDTA,	1996	
<b>2. Kommunale Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	NTA, EDTA, MGDA, ADA, DTPA	2000	9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	NTA, EDTA, MGDA, ADA, DTPA	2000	6 IKA

Für EDTA und NTA liegen außerdem Messdaten aus dem Hessischen Gütemessprogramm (Wasserproben) vor (vgl. HLOG 2002).

## III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Komplexbildner (vgl. Sacher et al. 1998; Knepper et al. 2002; Schmidt/Brauch 2003) können im wässrigen Milieu Metallionen binden und maskieren (Chelatbildung). Sie werden in einer Vielzahl industrieller und gewerblicher Prozesse, bei Wasch- und Reinigungsvorgängen u.a. eingesetzt, um Wasser zu enthärten und Prozessstörungen, die z.B. durch Bildung schwerlöslicher Niederschläge von Erdalkali- oder Schwermetallsalzen auftreten können, durch das Abfangen von Metallionen zu verhindern. Es wird eine große Zahl von Komplexbildnern eingesetzt, da ihre Funktion stark prozess- und substanzspezifisch ist und die Komplexbildner unterschiedliche komplexbildende Kraft haben.

Zu den funktional und quantitativ bedeutenden, seit langem eingesetzten Komplexbildnern gehören die Aminopolycarboxylate, die hauptsächlich zur Komplexierung von Metall-Kationen (insbesondere von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ ) dienen. Sie enthalten im Zentrum ein oder mehrere tertiäre Stickstoffatome; die Carboxy-Gruppen befinden sich an peripheren Alkylresten und können mehrwertige Metallionen i.d.R. unter Ringbildung koordinativ binden. In der Umwelt liegen die Aminopolycarboxylat-Komplexbildner wegen des Überschusses an Metall-Ionen normalerweise nicht als freie Säuren vor, sondern als Metall-Komplexe. DTPA und EDTA gehören zu den starken Komplexbildnern (Komplexbildungskonstanten gegen  $\text{Ca}^{2+}$   $>10$ ), ADA, NTA und MGDA zu den moderaten (Komplexbildungskonstanten gegen  $\text{Ca}^{2+}$  5-7). Hieraus ergeben sich Substitutionseinschränkungen (NTA ist z.B. als Ersatzstoff für EDTA in Molkereireinigung, bei Flaschenwäsche oder in der oxidativen Zellstoffbleiche „zu schwach“.)

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Die wichtigsten Anwendungsbereiche für Aminopolycarboxylate sind Wasch- und Reinigungsmittel incl. Putz- und Pflegemittel, Körperpflegemittel, die Milchwirtschaft, die Foto- und Textilindustrie (Textilveredelung), die Papier- und Zellstoffindustrie sowie die

Metall- und Lederindustrie und die Landwirtschaft. Quantitativ am bedeutsamsten sind das universell verwendbare, schwer abbaubare EDTA sowie NTA.

Der Absatz von Aminopolycarbonat-Komplexbildnern wird für Deutschland (2000) mit insgesamt über 9.000 t angegeben. Im einzelnen entfallen auf EDTA ca. 4.100 t (rd. 45 Prozent), auf NTA ca. 2.600 t (rd. 29 Prozent), auf DTPA ca. 2.200 t (rd. 24 Prozent), auf MGDA ca. 130 t (rd. 1,5 Prozent) und auf  $\beta$ -ADA ca. 0,15 t (die beiden letzteren für 2001, Wasch- und Reinigungsmittel). Der EDTA-Absatz hat sich zwischen 1989 und 1998 um ca. 40 Prozent auf unter 3.500 t/a vermindert, ist danach aber wieder deutlich angestiegen. Der NTA-Absatz hat deutlich zugenommen, da NTA EDTA z.T. substituiert. Ebenfalls stark zugenommen hat der DTPA-Absatz (1996 noch ca. 750t/a). Alleiniger Hersteller von Komplexbildnern in der Bundesrepublik ist die BASF AG, Ludwigshafen. (Angaben nach Jäger/Schul 2001; Knepper 2002; Kraus 2001; Schmidt/Brauch 2003)

NTA wird vorwiegend eingesetzt in Waschmitteln zur Wasserenthärtung (Phosphatersatzstoff). Der NTA-Anwendungsbereich besteht in den 90er Jahren zu zwei Dritteln aus Wasch- und Reinigungsmitteln für Haushalt und Industrie/Gewerbe. Der Eintrag in die Gewässer erfolgt demzufolge hauptsächlich über die Kläranlagen.

EDTA als starker Komplexbildner hat zahlreiche Anwendungsfelder. Ein Drittel wurde in den 90er Jahren in der Fotobranche, ein Viertel in gewerblichen und industriellen Reinigungsmitteln eingesetzt. Hauptanwendungsbereiche waren 1999: Foto-Industrie (29 Prozent), gewerbliche Wasch- und Reinigungsmittel (15 Prozent), Wasch- und Reinigungsmittel im Haushalt (12 Prozent), Kosmetik (5 Prozent), Agro (4 Prozent), das restliche Drittel entfiel auf „Handel und Sonstige“ (Brauch/Sacher 2001).

EDTA wird wie NTA vorwiegend durch Kläranlagen in Oberflächengewässer eingetragen; industrielle Kläranlagen zeigten in der Vergangenheit höhere Belastungswerte als kommunale Kläranlagen (vgl. Tab. 6.12.6). In Oberflächengewässern wurden Anfang der 90er Jahre EDTA-Konzentrationen von bis 38  $\mu\text{g/L}$  (Ruhr, 1992), 30  $\mu\text{g/L}$  (Elbe/Dresden, 1993), über 15  $\mu\text{g/L}$  (Rhein/Bimmen, 1993) oder 35  $\mu\text{g/L}$  bestimmt (Main/Bischofsheim, 1993). Das durch Kläranlagen in Oberflächengewässer gelangende schwer abbaubare EDTA trägt auch Schwermetalle in die Oberflächengewässer mit ein (MUNLV 2003).

DTPA wird in den meisten Einsatzbereichen verwendet; ein Schwerpunkt der Anwendung ist die Papierindustrie als Bleichzusatz. Die ansteigenden Einträge in Oberflächengewässer stammen zumeist aus industriellen Punktquellen (Papier- und Zellstoffindustrie).

*Trinkwasserrelevanz:* Umweltprobleme durch schwer abbaubare Komplexbildner entstehen weniger aufgrund ihrer akuten oder chronischen Toxizität/Ökotoxizität (s.u.), sondern sie ergeben sich primär aus ihrer hohen Stabilität und aus ihrer geringen Adsorptionsneigung (Übersicht: Schmidt/Brauch 2003). Beides erschwert ihre Entfernung aus Abwässern, so dass sie Kläranlagen passieren. Bei der Trinkwassergewinnung (Aktivkohleadsorption) lassen sie sich nur schlecht abtrennen. Komplexbildner sind im Trinkwasser aus gesundheitlichen Gründen generell unerwünscht (vgl. WHO 2003).

ADA, EDTA und DTPA werden wegen schlechter mikrobieller Abbaubarkeit und schlechter Adsorbierbarkeit als wasserwerks- und trinkwasserrelevant bewertet. ED-

TA trat z.B. im Essener Trinkwasser, das aus der Ruhr gewonnen wird, 1992 mit einem maximalen Gehalt von 27 µg/L auf (Klopp/Pätsch 1994). 2000/2001 betrug der maximale EDTA-Gehalt in Trinkwasser der Bundesrepublik 7 µg/L (Berlin; Schmidt/Brauch 2003). Das gut abbaubare NTA ist zwar auch schwer adsorbierbar, wird aber bei der Trinkwassergewinnung im Uferfiltrat abgebaut. Es ist insofern nicht wasserwerks- und damit auch nicht trinkwasserrelevant (Lindner et al. 2000). MGDA ist biologisch leicht abbaubar und damit weder wasserwerks- noch trinkwasserrelevant. Bei ADA gibt es widersprüchliche Angaben zur Abbaubarkeit (vgl. Tab. 6.12.2), praktische Erfahrungen zeigen jedoch eine niedrige Eliminationsrate in der Kläranlage, was die Charakterisierung als schlecht abbaubar (Lindner et al. 2000) stützt.

*Minderungsprogramm:* Um den ständig steigenden Eintrag von EDTA in die Gewässer zu reduzieren, wurde 1991 die sog. „EDTA-Erklärung“ von Chemieindustrie, Verbänden der Wasserversorgung und verschiedenen Ministerien verabschiedet, die eine freiwillige Halbierung der EDTA-Frachten in den deutschen Gewässern innerhalb von fünf Jahren bis 1996 (Rhein) bzw. 1997 (andere Fließgewässer) vorsah.<sup>1</sup> Dies sollte durch Entwicklung und Einsatz von für Trinkwassergewinnung und Umwelt verträglicheren Ersatzprodukten sowie verbesserte Abwasserreinigung gewährleistet werden. Zu den Ersatzstoffe gehören NTA sowie DTPA, MGDA und β-ADA. Bis 1998 verminderte sich der geschätzte EDTA-Eintrag in Fließgewässer lt. LAWA um ca. 35 Prozent auf 813 t (Kraus 2001). Um die Halbierung des EDTA-Eintrags zukünftig zu erreichen, wurde die Freiwillige Vereinbarung von 1991 ergänzt<sup>2</sup>; die Fotoindustrie verpflichtete sich zusätzlich zu einer Reduzierung um 100 t (30 Prozent) bis 2001.

*Gewässerkonzentrationen:* Die EDTA-Frachten der *Ruhr* verminderten sich zwischen 1985 und 1999 um etwa 80 Prozent. In den Jahren 1997-1999 lagen die 90-Perzentil-Werte für EDTA bei 11-13 µg/L, für NTA bei 4-4,5 und für DTPA bei 25,5-40 µg/L (Messstation Essen-Rellinghausen). Als Spitzenwerte wurden 1999 bei EDTA 16 µg/L, bei NTA 6 µg/L und bei DTPA 72 µg/L gemessen. Die ungewöhnlich hohe DTPA-Belastung der Ruhr konnte auf die Emissionen von zwei Betrieben der Papierindustrie zurückgeführt werden. Bei kommunalen Kläranlagen wurden keine relevanten Einträge gefunden. MGDA und β-ADA konnten im Ruhrwasser bisher nicht nachgewiesen werden. (AWWR/Ruhrverband 1999, 2001)

Im *Rhein* konnte die 50-Prozent-Reduzierung bei EDTA bis 2002 nicht ganz erreicht werden. An der Messstelle Kleve-Bimmen betrug die Fracht-Reduzierung gegenüber 1991 im Jahr 1998 32 Prozent, ging dann mit wieder ansteigenden EDTA-Frachten 1999 auf 12 Prozent zurück, lag 2000 bei 26, 2001 bei 43 und 2002 bei 42 Prozent (MUNLV 2003). Das IAWR-Qualitätsziel von 5 µg/L für EDTA (IAWR 1995a) wurde im Rhein an allen ARW-Messstellen überschritten (Werte von Ludwigshafen bis Wittlaer zwischen 6,0 und 9,4 µg/L; AWR 2000). Im Oberlauf des Rheins bis Karlsruhe wurden im Jahr 2000 mittlere Konzentrationen für NTA von <0,5-1,4 µg/L, für EDTA von 0,8-3,9 und für DTPA von <1-1,6 µg/L bestimmt. DTPA-Konzentrationen im Rhein zwischen Koblenz und Kleve-Bimmen lagen 1997-2001 meist zwischen <1 und 1,6 µg/L (MUNLV 2003). β-ADA wurde erstmals 1995 im Testfilterzulauf eines Wasserwerks gemessen; im Rhein bei Köln liegen die Befunde i.d.R. unterhalb der Nachweisgrenze von 0,7 µg/L. Vereinzelt aufgetretene höhere Konzentrationen werden auf den Chargenbetrieb eines Herstellers zurückgeführt (Lindner 2000).

---

<sup>1</sup> Gem. MBl. 1991, S. 750.

<sup>2</sup> Gem. MBl. 2000, S. 836.

Die Messwerte aus dem *Neckar* lauten für NTA 1,1-1,3 µg/L, für EDTA 7,5-9,6 µg/L und für DTPA <1 µg/L. Die auf den 90-Perzentil-Wert bezogene Qualitätsanforderung der IAWR von 10 µg/L für NTA und je 5 µg/L für die schwer abbaubaren Komplexbildner EDTA und DTPA wird für EDTA im Neckar nicht eingehalten, da die 90-Perzentil-Werte bis zu 15 µg/L erreichen (Fleig et al. 2000a).

Im *Main* bei Bischofsheim erreichten die 90-Perzentilwerte im Jahr 2000 folgende Größen: NTA 1,6 µg/L; EDTA 17 µg/L; DTPA 5,8 µg/L; β-ADA <1 µg/L. Sie lagen für EDTA 1993-2002 zwischen 50 und 14 µg/L, für DTPA 2000-2002 bei 5,6-5,9 µg/L (Tab. 6.12.1; Fleig et al. 2000b; Fleig 2002). Der IAWR-Zielwert von 5 µg/L wird daher sowohl für EDTA wie für DTPA überschritten.

*Main, Trenddaten:* Im Main bei Bischofsheim betrug die mittlere EDTA-Jahreskonzentration 2000 etwa ein Viertel des Wertes von 1991 und war 2001/2002 noch etwas niedriger. Bei NTA liegen die Werte 2000 und 2001/2002 etwas unter den Messdaten für 1991. Dagegen ist die erstmals 1995 bestimmte mittlere Konzentration von DTPA von <2 auf 3,6 µg/L im Jahr 2000 angestiegen und war 2001/2002 mit 3,3 bzw. 2,9 µg/L nur wenig niedriger (Fleig et al. 2000b). Die in Tab. 6.12.1 zusammengestellten Messdaten für EDTA und NTA (Main/Bischofsheim, 1993-2003) lassen bei EDTA einen Belastungsrückgang erkennen. Die mittleren EDTA-Transporte an dieser Messstation sind seit 1989 von über 600 auf rd. 140 kg/d im Jahr 2003 zurückgegangen (Fleig 2003).

**Tab. 6.12.1: EDTA und NTA im Main bei Bischofsheim 1993-2003, µg/L**

Jahr	EDTA Median	EDTA 90-Perzentil	NTA Median	NTA 90-Perzentil
1993	34	50	3	3
1994	25	44	1	2
1995	18	29	2	3
1996	21	29	1	2
1997	21	33	1	2
1998	16	20	1	2
1999	13	19	1	1
2000	12	17	1	2
2001	9	18	1	2
2002	9	14	1	1
2003	12	20	1	2

Nach HLUG 2002; Fleig 2003.

In der *Elbe* wurde der 5-µg/L-Wert für EDTA 1999 an den Messstellen Schmilka, Schnackenburg und Seemannshöft mit Werten zwischen 21 und 7,1 µg/L (90-Perzentile) ebenfalls überschritten (IKSE 2000).

Insgesamt gesehen ist die mittlere EDTA-Konzentration im Rhein und seinen Nebenflüssen Neckar, Main, Mosel und Ruhr durch die Minderung des EDTA-Einsatzes deutlich zurückgegangen; dies hat sich auch in einer Verminderung des EDTA-Gehalts im Trinkwasser von Wasserwerken am Rhein niedergeschlagen (Schmidt/Brauch 2003).

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit (Primärabbau) und Eliminierbarkeit in Kläranlagen unterscheiden sich die Aminopolycarboxylate gravierend (Jäger/Schul 2001; Ritter/Sykora 2001; Knepper et al. 2002). Während EDTA und DTPA schwer

abbaubar sind, sind NTA, MGDA und  $\beta$ -ADA leicht biologisch abbaubar und in Kläranlagen weitgehend zu eliminieren (vgl. Tab. 6.12.2). Bei einer Kläranlage in Düsseldorf im Jahr 2000 gemessene Reduktionsraten für EDTA von 6,4 Prozent, für DTPA von 23,4 Prozent und für NTA von 91,9 Prozent unterstreichen die angeführten Unterschiede in Abbau- bzw. Eliminierbarkeit (MUNLV 2004). Im Fall von  $\beta$ -ADA sind die Aussagen zum Abbau allerdings widersprüchlich. Nach Versuchen an Testfiltern ist  $\beta$ -ADA schwer, nach OECD-Tests dagegen leicht und inhärent biologisch abbaubar (Knepper et al. 2002; Schmidt/Brauch 2003).

<b>Komplexbildner</b>	<b>Biologische Abbaubarkeit</b>	<b>Elimination in Kläranlage</b>
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	schwer abbaubar nach OECD; nicht inhärent abbaubar nach OECD; potentieller Abbau in IKA unter spezifischen Bedingungen nachweisbar.	schwer vereinzelt in IKA bis zu 90% bei Adaptation und spezifischen Bedingungen
Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA)	schwer abbaubar nach OECD; nicht inhärent abbaubar nach OECD; potentieller Abbau in IKA unter spezifischen Bedingungen nachweisbar.	schwer; vereinzelt in IKA bis zu 40-70% bei Adaptation und spezifischen Bedingungen
Nitritotriessigsäure (NTA)	leicht abbaubar nach OECD, jedoch Adaptation Voraussetzung (in Kläranlagen und Oberflächengewässern).	80-98%
Methylglycindiessigsäure (MGDA)	leicht abbaubar nach OECD, inhärent abbaubar nach OECD.	>90%
$\beta$ -Alanindiessigsäure ( $\beta$ -ADA).	leicht abbaubar nach OECD; inhärent abbaubar nach OECD; Ergebnisse jedoch widersprüchlich. schwer abbaubar an Testfiltern	>80%

Nach: BUA 1986; Jäger/Schul 2001; Ritter/Sykora 2001; Knepper et al. 2002; Schmidt/Brauch 2003.

Photolytischer Abbau von EDTA und DTPA ist möglich, spielt aber in Kläranlagen wegen der starken Lichtabsorption der obersten Wasserschichten keine Rolle. Mit Bio- und Geoakkumulation ist bei den Aminopolycarboxylaten nicht zu rechnen.

**Säugertoxizität:** Für die Bewertung von Aminopolycarboxylaten in Trinkwasser sind die für *Säuger* ermittelten NOEL-Werte, bei denen keine Schädigung zu beobachten sind, entscheidend (die folgenden Angaben nach Schmidt/Brauch 2003; WHO 2003). Sie liegen für  $\text{CaNa}_2\text{EDTA}$  bei 250 mg und für NTA bei 10 mg pro kg Körpergewicht (KG) und Tag. Für NTA ist in diesem Wert berücksichtigt, dass NTA als mögliches Kanzerogen beim Menschen eingestuft ist (IARC-Kategorie 2B).

Die aus den NOEL-Werten abgeleitete duldbare täglich Aufnahme (sog. ADI-Wert, acceptable daily intake) beträgt für EDTA 2,5 mg/kg KG, für NTA 10  $\mu\text{g}/\text{kg KG}$ . Da andere Nahrungsmittel bereits beachtliche Mengen an EDTA enthalten, hat die WHO festgelegt, dass über Trinkwasser nicht mehr als 1 Prozent des ADI-Wertes für EDTA aufgenommen werden darf (25  $\mu\text{g}/\text{kg KG}$  und Tag). Bei NTA, das in anderen Nahrungsmitteln sehr viel seltener als EDTA vorkommt, darf nach WHO nicht mehr als 50 Prozent des ADI-Wertes auf Trinkwasser entfallen, was 5  $\mu\text{g}/\text{kg KG}$  und Tag entspricht. Auf dieser Basis ist errechenbar, dass nach WHO die heute im Trinkwasser



vorkommenden EDTA- und NTA-Konzentrationen kein Risiko für die menschliche Gesundheit darstellen.<sup>3</sup>

**Ökotoxizität:** Generell ist die *akute* Ökotoxizität der untersuchten Aminopolycarboxylate relativ gering. In Tab. 6.12.3 sind ausgewählte niedrige akute Wirkwerte (i.d.R. für die Säuren) angegeben. Die Ökotoxizität der Komplexbildner ist von Umgebungsbedingungen wie pH und Wasserhärte abhängig sowie davon, ob die Aminopolycarboxylate als Metall-Komplexe vorliegen oder nicht. EDTA-Chelate mit nichttoxischen Metallen (Mg, Ca) weisen beim gleichen Testorganismus i.d.R. eine geringere Toxizität auf als die freie Säure. Für EDTA werden z.B. folgende Vergleichsdaten zur akuten Fischtoxizität (96h-LC<sub>50</sub>, *Lepomis macrochirus*) angeführt: Säure 41-532 mg/L (pH 4); Na-Salz 157-2.070 (pH 7-9,6), CaNa-Komplex 2.340 (pH 6,7), Cu-EDTA 555 (pH 7,8) sowie Zn-EDTA 513-940 (pH 8,0-8,4). Bei Komplexen mit toxischen Metallen (Cu, Zn) liegt die Toxizität etwa in der gleichen Größenordnung wie bei der freien Säure. (Angaben nach einer Zusammenstellung bei Schmidt/Brauch 2003)

Komplexbildner	Fischtoxizität	Daphnientoxizität	Algtoxizität
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	96h-EC <sub>50</sub> 41 mg/L	48h-EC <sub>50</sub> >100 mg/L	72h-EC <sub>50</sub> 1 mg/L
Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA)	96h-EC/LC <sub>50</sub> >500 mg/L; 96h-LC <sub>50</sub> 72 mg/L (Larven)	48h-EC <sub>50</sub> 245	72h-EC/LC <sub>50</sub> 1-10 mg/L
Nitrilotriessigsäure (NTA)	96h-LC <sub>50</sub> >100 mg/L	24h-EC <sub>50</sub> 79 mg/L	72h-EC <sub>50</sub> 96 mg/L
Methylglycindiessigsäure (MGDA): Na <sub>3</sub> MGDA	96h-LC <sub>50</sub> >100 mg/L	48h-EC <sub>50</sub> >100 mg/L	72h-EC <sub>50</sub> 15 mg/L
β-Alanindiessigsäure (β-ADA).	96h-LC <sub>50</sub> 46-1.000 mg/L	EC <sub>50</sub> 10-100 mg/L	72h-EC <sub>50</sub> 20 mg/L

<sup>1</sup> Bei MGDA: Natrium-Salz; nach: BUA 1996; BASF 2001; Knepper et al. 2002; Schmidt/Brauch 2003.

Bei geringer akuter Toxizität werfen EDTA wie NTA jedoch aus anderen Gründen für aquatische Ökosysteme Probleme auf, da beide Substanzen die Algenproduktion stimulieren. Wirkungen wurden bereits bei Konzentrationen von 10 µg/L (NTA) beobachtet; für EDTA ist ab einer Konzentration von 20 µg/L die Auslösung von Artenverschiebungen belegt (RSU 1996; Übersicht bei Schmidt/Brauch 2003). Dieser Gesichtspunkt wird in den RA zu EDTA zwar diskutiert, aber nicht für die Ableitung der PNEC-Werte herangezogen, da die Effekte nicht entsprechend quantifizierbar sind. Die in Fließgewässern anzutreffenden EDTA-Konzentrationen befinden sich im zweistelligen µg/L-Bereich (vgl. Main, Tab. 6.12.1).

Die niedrigsten Wirkwerte *chronischer Toxizität* liegen in der Größenordnung von 1-25 µg/L für Daphnien und Algen, für Fisch i.d.R. etwas höher (Übersicht in den Risk

<sup>3</sup> Nach Angaben von Schmidt/Brauch bewegt sich der EDTA-Gehalt in Trinkwässern der Bundesrepublik (Wasserwerke an Flüssen) 2000/2001 zwischen 0,5 und 7 µg/L. In den entsprechenden Rohwässern, die die Wasserwerke zur Trinkwassergewinnung verwendeten, wurden bis zu 11 µg/L EDTA gemessen. Eine Person mit einem Gewicht von 60 kg müsste pro Tag 2,5 Liter Wasser à 600 µg EDTA/L trinken, um auf die von der WHO als noch akzeptabel erklärte EDTA-Aufnahme über Trinkwasser von 25 µg/kg KG zu kommen (1,5 mg EDTA/d bei 60 kg KG). Der NTA-Gehalt des Wassers müsste bei einer täglichen Aufnahme von 2,5 Litern entsprechend 120 µg/L betragen, um auf die lt. WHO für den Trinkwasserpfad duldbaren 300 µg für eine 60-kg-Person zu kommen.

Assessments sowie bei Schmidt/Brauch 2003). In den beiden RA zu EDTA wird, ausgehend von einer 21d-NOEC (Reproduktion) von 22 mg/L für Daphnien, ein  $PNEC_{\text{aqua}}$ -Wert von 2,2 mg/L festgelegt (ECB 2004a und b). Für NTA schlägt der RA-Entwurf (RA Na-NTA 2003) eine  $PNEC_{\text{aqua}}$  von 0,93 mg/L vor, die auf der geringsten Konzentration ohne nachweisbare Schädigung für den Flohkrebs *Gammarus pseudolimnaeus* von 9,3 mg/L  $Na_3NTA$  beruht (Exposition über 21 Wochen).

Die Testdaten beziehen sich i.d.R. auf die vom Hersteller produzierte bzw. verkaufte Substanz, d.h. im Fall der Komplexbildner auf die Säure oder das Alkali-Salz. Unter ökotoxikologischen Gesichtspunkten müssten neben den aquatisch vorliegenden Metallkomplexen auch Abbauprodukte von EDTA und DTPA in Fließgewässern stärker berücksichtigt werden wie Ethylendiamintriacetat (ED3A) und Ketopiperazindiacetat (KPDA), die häufig nachgewiesen werden (Ternes et al. 1996; Schmidt/Brauch 2003). Beide Stoffe sind in OECD-Tests mikrobiell offenbar gut abbaubar, wobei für KPDA Untersuchungen an Testfiltern allerdings schlechte Abbauwerte ergaben. Für Fisch, Daphnien und Algen liegen die  $EC_{50}/LC_{50}$ -Werte bei KPDA über 100 mg/L. Die  $PNEC_{\text{aqua}}$  für KPDA wird im EDTA-RA mit  $>100 \mu\text{g/L}$  kalkuliert (ECB 2004a und b).

Die Umweltrelevanz der Aminopolycarboxylate bezüglich Remobilisierung und Sorption von Schwermetallen wird bei den derzeitigen Gewässerkonzentrationen als eher geringfügig beurteilt, kann in Extremfällen (Stoßbelastungen) aber an Bedeutung gewinnen (Twachtmann et al. 1998; Lorenz 1999; Knepper et al. 2002; Schmidt/Brauch 2003).

EDTA und NTA sind mit ihren Na- und K-Salzen in die WGK 2 (wassergefährdend) eingestuft; EDTA steht auf der 1. Prioritätenliste nach 793/93/EWG (Altstoffprüfung), Risk Assessments zu Säure und Na-Salz liegen vor (ECB 2004a und b). NTA steht auf der 3. Prioritätenliste; ein RA-Entwurf liegt vor (RA Na-NTA 2003).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Komplexbildner liegen Zielvorgaben der LAWA sowie der IAWR (Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet; IAWR 1995a) und der IKSE (Internationale Kommission zum Schutz der Elbe) vor. Die IAWR-Werte betragen  $5 \mu\text{g/L}$  für „schlecht abbaubare“ (EDTA, DTPA) und  $10 \mu\text{g/L}$  für „gut abbaubare“ Komplexbildner (z.B. NTA), die LAWA und IKSE-Werte durchgehend  $10 \mu\text{g/L}$ .<sup>4</sup>

<b>Übersicht 6.12.2: Komplexbildner – Bewertungsgrundlagen</b>			
Matrix	Parameter	Zielwerte QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	EDTA	$5 \mu\text{g/L}$	IAWR (T)
		$10 \mu\text{g/L}$	LAWA (T); IKSE (A, T)
	NTA	$10 \mu\text{g/L}$	LAWA (T), IKSE (A, T); IAWR (T)
	DTPA	$5 \mu\text{g/L}$	IAWR (T)
		$10 \mu\text{g/L}$	LAWA (T)
	MGDA	$10 \mu\text{g/L}$	IAWR (T)
$\beta$ -ADA	$10 \mu\text{g/L}$	IAWR (T)	

(A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (T) Schutzgut Trinkwasserversorgung.

<sup>4</sup> Das DVGW-Arbeitsblatt W251 nennt  $5 \mu\text{g/L}$  als Normalanforderung für Trinkwassergewinnung mit natürlichen Verfahren,  $10 \mu\text{g/L}$  für Trinkwassergewinnung mit physikalisch-chemischen Verfahren. Vgl. MUNLV 2003.

#### IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

##### 1. NTA und EDTA im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1991-1996

Die *NTA-Konzentrationen* in den hessischen Fließgewässern – es wurden zwischen 12 und 21 Gewässer sowie zahlreiche kleine, abwasserreiche Gewässer im Rahmen der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau in die Untersuchung einbezogen – lagen in den Jahren 1991-1996 überwiegend im Bereich von 1-10 µg/L; daneben kamen gelegentlich auch Werte von <1 µg/L oder aber ca. 15 µg/L vor. Dies gilt auch für die Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung 1995/1996. Die Medianwerte bewegten sich in der Größenordnung von 1-3 µg/L, im Schwarzbach/Rodau-Bereich mit 3-5 µg/L etwas darüber (Tab.6.12.4).

Parameter	Oberflächengewässer (1991/1992, 1994-1996)		Schwarzbach/Rodau-Einzugsbereich (1995/1996)	
	Werte	Mediane	Werte	Mediane
NTA	<BG (1)-17	1-3	<BG (1)-23	3-5
EDTA	<BG (1)-343	6-20	<BG (1)-260	21-53

Generell betragen die *EDTA-Werte* ein Mehrfaches der NTA-Gehalte, oft das 3-5fache. Die Konzentrationen in den Fließgewässern lagen i.d.R. bei 3-30 µg/L, die Medianwerte (ohne Berücksichtigung stark belasteter Gewässer) bei 6-11 µg/L. In folgenden Flüssen wiesen die EDTA-Gehalte in manchen Jahren Werte über 30 µg/L auf: Modau, Weschnitz, Gundbach, Schwarzbach, Winkelbach, Main, Rodau und Fulda. Einzelne Maxima lagen über 100 µg/L (bis zu 343 µg/L in der Rodau, 1991). Die Gewässer im Schwarzbach-Einzugsgebiet zeigten 1995 Werte von ca. 20 µg/L, 1996 von 50-260 µg/L. Die Konzentrationen im Rodau-Einzugsgebiet lagen in beiden Jahren überwiegend bei 5-40 µg/L. Dies sind Gewässer mit erhöhtem Schmutzwasseranteil. (Beim Vergleich der einzelnen Gewässer und Jahre ist an die eingangs gemachten analytischen Vorbehalte zu erinnern; sie gelten auch für die Einzelwerte.)

*Zielvorgabenüberschreitungen:* Hier ist der eingangs gemachte Vorbehalt wegen störanfälliger Analytik zu berücksichtigen.

Die Zielvorgabe für *NTA* von 10 µg/L wurde in den Oberflächengewässern 1994 bei 5 von 29 Messwerten erreicht bzw. überschritten (10-17 µg/L; Schwarzbach, Nidda, Rodau, Dill, Wieseck). 1996 lagen die Befunde in Weschnitz und Modau mit 17 und 16 µg/L über dem Zielwert (2 von 15 Messwerten). In der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau traten ebenfalls Überschreitungen des 10 µg/L-Wertes auf.

Im Main bei Bischofsheim lagen die 90-Perzentil-Werte 1993-2002 stets deutlich unter 10 µg/L (Maximum 3 µg/L; sh. Tab. 6.12.1).

*EDTA:* Über 10 µg/L lagen zwischen einem Drittel (1996) und vier Fünftel (1991) der Messwerte, über 5 µg/L zwischen 65 und 90 Prozent der Messwerte. Der Median der Messwerte lag in allen Jahren über 5 µg/L. In fast keinem der beprobten Oberflächengewässer wurden die angeführten Zielwerte nicht einmal oder mehrmals überschritten. In der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung zeigte sich das gleiche Bild; hier lagen die Medianwerte für 1995 und 1996 mit 21 bzw. 53 µg/L deutlich über 10 µg/L.

Im Main bei Bischofsheim überschritten die 90-Perzentil-Werte 1993-2002 stets 10 µg/L (50-14 µg/L, kontinuierlich abnehmend; Tab. 6.12.1).

*Vergleichswerte:* Oben waren bereits im Zusammenhang mit der Trendbeschreibung der Gewässerbelastung mit Komplexbildnern eine Reihe von Konzentrationen aus verschiedenen Flüssen angeführt worden. Hier soll auf Werte von Mitte der 90er Jahre verwiesen werden, die mit den hessischen Messungen der Jahre 1991-1996 vergleichbar sind:

Im IAWR-Rheinbericht für 1991-1993 (IAWR 1995b) sind NTA-Mittelwerte von 1993 für diverse große Flüsse angegeben (Rhein von Basel bis Düsseldorf, Main, Neckar, Donau, Ruhr, Elbe, Oder). Sie lagen mit 0,6-5,7 µg/L im gleichen Konzentrationsbereich wie die hessischen Werte. Die EDTA-Mittelwerte in diesen Gewässern reichten von 2,8-21 µg/L und entsprachen damit ebenfalls jenen aus den hessischen Gewässern. Die 90-Perzentilwerte der NTA-Konzentrationen betragen im Jahr 1995 für den Rhein (von Ludwigshafen bis Düsseldorf) und den Main 1,7-2,7 µg/L. Die 90-Perzentilwerte für EDTA lagen im Rhein bei 11-15 µg/L und im Main bei 24-31 µg/L (ARW 1995).

Folgende *Zielwertüberschreitungen* wurden festgestellt: Die gegenüber dem IAWR-Zielwert höhere LAWA-Zielvorgabe für EDTA von 10 µg/L wird 1999 an 60 Prozent, 2000 an 40 Prozent, 2001 an 32 Prozent, 2002 an 36 Prozent und 2003 an 59 Prozent der Messstellen überschritten (90-Perzentil; UBA 2003/2005). In Nordrhein-Westfalen wurden zwischen 1997 und 2001 insgesamt 2.369 Messproben von 84 Gewässer-Messstellen auf EDTA untersucht. Bei 809 Proben (34 Prozent) lag die EDTA-Konzentration über der LAWA-Zielvorgabe. NTA wurde in weniger als 5 Prozent der Proben mit einer Konzentration oberhalb von 10 µg/L gefunden (MUNLV 2003).

## 2. Komplexbildner im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2000

Bei der Beprobung der Abläufe von 9 *kommunalen Kläranlagen* (vgl. Tab. 6.12.5) wurden MGDA und β-ADA in keinem Fall nachgewiesen (BG = 2,5 µg/L). DTPA (BG = 10 µg/L) wurde in einem Fall mit 11,7 µg/L gefunden. Dagegen war EDTA stets vorhanden. Die Werte reichten i.d.R. von 16,5 bis 98 µg/L; zwei Werte lagen mit 187 und ca. 350 µg/L deutlich darüber. Der Mittelwert betrug 107 µg/L. Das leicht abbaubare NTA war in demgegenüber geringen Konzentrationen in fünf von neun kommunalen Kläranlagenabläufen nachzuweisen (bestimmbare Werte zwischen 3,3 und 9,1 µg/L).

**Tab. 6.12.5: Aminopolycarboxylat-Komplexbildner im Ablauf (Wasser) hessischer Kläranlagen 2000, µg/L**

Komplexbildner	BG	Kommunale Kläranlagen (n = 9)		Industrielle Kläranlagen (n = 6)
		Einzelwerte	Mittelwert	
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	2,5	16,5-350; n >BG = 9	107	8,9-ca.700; n >BG = 6
Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA)	10	<10-11,7; n >BG = 1		<10-18,3; n >BG = 1
Nitrilotriessigsäure (NTA)	2,5	<2,5-9,1; n >BG = 5	3	<2,5-5; n >BG = 1
Methylglycindiessigsäure (MGDA)	2,5	nn		nn
β-Alanindiessigsäure (β-ADA)	2,5	nn		nn

Bei den *industriellen Kläranlagen* (n = 6) waren MGDA und  $\beta$ -ADA ebenfalls nicht nachzuweisen. DTPA trat auch hier nur in einem Fall mit 18,3  $\mu\text{g/L}$  auf. EDTA wurde stets nachgewiesen mit Konzentrationen zwischen 8,9 und 108  $\mu\text{g/L}$  sowie einem Spitzenwert von ca. 700  $\mu\text{g/L}$ . NTA wurde, anders als bei den KKA, nur bei einer industriellen Kläranlage gefunden (5  $\mu\text{g/L}$ ).

Im Vergleich von KKA und IKA zeigt sich eine ähnliche Belastung der Ablaufwässer. Bei den KKA ist die NTA-Belastung etwas höher als bei den IKA; für EDTA findet sich eine etwas höhere Spitzenbelastung bei einer der IKA.

### 3. Vergleichswerte

Hessen: 1994 bis 1996 betragen die nach dem DIN-Entwurf von 1985 bestimmten EDTA-Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen in Hessen 15-270  $\mu\text{g/L}$ , im Ablauf industrieller Kläranlagen 12-2.400  $\mu\text{g/L}$ . Die NTA-Gehalte im Ablauf der KKA lagen bei 1-61  $\mu\text{g/L}$  (meist 1-8  $\mu\text{g/L}$ ) und machten bei den IKA 4-150  $\mu\text{g/L}$  aus. Hier wurden also deutlich höhere Werte bei den IKA gemessen.

Schmidt/Brauch (2003) geben in ihrer Übersichtsdarstellung Belastungsspannweiten für EDTA, NTA und DTPA aus Kläranlagenabläufen (Zusammenfassung zahlreicher Untersuchungen) an, wobei sie typische und hohe Konzentrationen unterscheiden:

Parameter	Kommunale Kläranlagen		Industrielle Kläranlagen	
	typische Belastung	hohe Belastung	typische Belastung	hohe Belastung
EDTA	10-250	1.000	100-20.000	400.000
NTA	1-15	200	100-2.000	5.000
DTPA	1-30	300	50-5.000	20.000

Nach Schmidt/Brauch 2003

Die hessischen Werte (Tab. 6.12.5) liegen fast durchweg im Bereich der typischen Belastungen und dabei eher im unteren Bereich. Die ausgeprägten Belastungsunterschiede zwischen KKA und IKA zeigten sich bei den hessischen Daten für 2000 nicht.

Weitere Daten (s.a. HLOG 2003a):

- Bei einem Chemiebetrieb wurde  $\beta$ -ADA zwischen September 1994 und November 1995 im Kläranlagenabfluss in 6 von 11 Proben nicht nachgewiesen (BG 10  $\mu\text{g/L}$ ), in vier Proben lag die Konzentration zwischen 14 und 65  $\mu\text{g/L}$ , in einem Fall bei 480  $\mu\text{g/L}$ . (Bei den hessischen IKA war  $\beta$ -ADA nicht nachweisbar.)
- Bei 100 kommunalen, gewerblichen und industriellen Abwassereinleitungen, die zwischen 1997 und 2001 in NRW untersucht wurden (ca. 1.300 Messwerte) lag das 90-Perzentil der EDTA-Konzentrationen bei 253  $\mu\text{g/L}$  (Maximalwert: 13 mg/L). Für NTA wurden als 90-Perzentil 13  $\mu\text{g/L}$  bestimmt (Maximum: 3,2 mg/L). (MUNLV 2003)
- In NRW wiesen 1999 von über 90 beprobten kommunalen Kläranlagenabläufen lediglich zwei DTPA-Gehalte über der analytischen BG von 10  $\mu\text{g/L}$  auf (AWWR/Ruhrverband 1999). (Bei den hessischen KKA und IKA war DTPA jeweils nur einmal nachweisbar.)

- Bei der KA Düsseldorf-Süd wurde 2000 eine mittlere Ablaufkonzentration für EDTA von 117 µg/L, für DTPA von 340 µg/L und für NTA von 11 µg/L festgestellt (MUNLV 2004; die jeweiligen Reduktionsraten wurden bereits weiter oben angeführt). Der DTPA-Wert ist im Vergleich mit den hessischen Befunden ungewöhnlich hoch.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielvorgaben und -überschreitungen*

Die für Komplexbildner vorliegenden Zielwerte gelten für das Schutzgut Trinkwasserversorgung. Die LAWA-Zielvorgaben für EDTA, NTA und DTPA betragen 10 µg/L; der IAWR-Zielwert für EDTA und DTPA 5 µg/L sowie für MGDA und β-ADA 10 µg/L. Die IAWR-Forderungen „gelten in erster Linie für den Rhein, grundsätzlich aber auch für seine Nebenflüsse“ (IAWR 1995a).

Trotz der Vorbehalte wegen störanfälliger Analytik kommen Zielwertüberschreitungen bei EDTA offenbar häufig vor (Details in Abschn. IV.1). Dies gilt für den 5 µg/L-Wert, aber auch für 10 µg/L, die von einem Drittel bis vier Fünftel der Messwerte überschritten wurden. In der Messreihe vom Main bei Bischofsheim waren die 90-Perzentile stets größer als 10 µg/L und lagen bis 1998 bei oder meist weit über 20 µg/L. Auch für NTA sind Zielwert-Überschreitungen in kleineren, abwasserreichen Gewässern in Einzelfällen nicht auszuschließen.

Bei den Kläranlagenabläufen – für die die Zielwerte nicht gelten, aber doch zur Beurteilung herangezogen werden können – wurde im Jahr 2000 der 10 µg/L-Wert für NTA in keinem Fall erreicht. Bei EDTA wurden bei den KKA immer Werte weit über 10 µg/L gemessen (16,5-ca. 350 µg/L, Mittelwert 107 µg/L), bei den IKA lagen sie bei größerer Spannweite in 5 von 6 Fällen ebenfalls über 10 µg/L.

### *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Die hessischen Befunde zu Komplexbildnern sind gegenüber den Vergleichswerten aus anderen Bundesländern (EDTA, NTA) sowohl für die Mitte der 90er Jahre (zum Vergleich mit den Messdaten aus hessischen Oberflächengewässern im Rahmen der Orientierenden Messungen) wie auch später (Vergleich mit den Daten Main/Bischofsheim) nicht auffällig. Dies gilt auch für die Größenordnung der Zielvorgabenüberschreitungen bei EDTA, wenn die angeführten Angaben der LAWA zum Ausmaß der Überschreitung der LAWA-Zielvorgabe für 1999-2003 herangezogen werden.

Bei den Kläranlagen liegen Werte aus 2000 vor. Sie entsprechen in der Größenordnung den von Schmidt/Brauch (2003) zusammengestellten „typischen“ Belastungswerten und Vergleichsdaten aus NRW für 1997-2001 (MUNLV 2003), liegen aber eher im unteren Bereich. Dies kann damit zusammenhängen, dass das Datenkollektiv von Schmidt/Brauch auch älterer Messwerte und Messwerte von gewerblichen Einleitern z.B. aus der Metall- und Lebensmittelbranche enthält, die höhere EDTA-Gehalte aufweisen sollten. Die in den Vergleichsdaten stark ausgeprägten Unterschiede zwischen kommunalen und industriellen Kläranlagen zeigten sich bei den hessischen Kläranlagen 2000 nicht.

Anhand der Messdaten der Orientierenden Messungen sind Trend-Aussagen nicht möglich (Daten für zu wenige Jahre und Vorbehalte wegen Analytik). Die Messdaten

vom Main bei Bischofsheim (Tab. 6.12.1) entsprechen für die Parameter EDTA, NTA und DTPA den aus anderen Untersuchungen bekannt gewordenen Trends einer sukzessiven Reduktion der EDTA-Konzentrationen, niedriger, eher stagnierender NTA-Gehalte und eines Anstiegs bei DTPA auf niedrigem Niveau.

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Gemessen an den LAWA- und IAWR-Zielwerten, die sich an der *Trinkwassergewinnung* orientieren, ist die Belastung hessischer Oberflächengewässer mit NTA unkritisch, bei EDTA dagegen nach wie vor problematisch. Wie bei einer Großzahl der LAWA-Messtellen wurden auch in Hessen 1991-1996 sowie aktuell (siehe Main/Bischofsheim) die 10- bzw. 5- $\mu\text{g/L}$ -Zielvorgaben für EDTA häufig bis sehr häufig überschritten. Falls aus diesen Oberflächengewässern Trinkwasser gewonnen würde, läge die EDTA-Trinkwasserbelastung allerdings deutlich unter den von der WHO für zulässig angesehenen Belastungswerten. Dies gilt auch für NTA. Jedoch sind Komplexbildner in Trinkwasser grundsätzlich unerwünscht.

Für die ökotoxikologische Bewertung kann einerseits festgestellt werden, dass die EDTA- und NTA-Belastungen der Oberflächengewässer deutlich unter den in den Risk Assessments vorgeschlagenen (NTA) bzw. festgelegten (EDTA)  $\text{PNEC}_{\text{aqua}}$ -Werten liegen. Die Median-Werte für EDTA bzw. NTA waren bis Mitte der 90er Jahre etwa um den Faktor 100 kleiner (bei den Spitzenwerten betragen die Faktoren etwa 7 für EDTA bzw. 50 für NTA). Dies gilt auch für die 90-Perzentil-Werte der im Main bei Bischofsheim vorhandenen EDTA- und NTA-Konzentrationen. Andererseits wird bei diesen PNEC-Werten die eutrophierende Wirkung von Komplexbildner, die zur Stimulierung von Algenwachstum und Artenverschiebungen bei Algen führen kann, nicht berücksichtigt. Das Ausmaß dieser Wirkung, die u.a. stark vom Nährstoffgehalt der Gewässer abhängig ist, ist schwer zu quantifizieren. Untersuchungen zeigen jedoch, dass entsprechende Effekte schon bei Konzentrationen ab 10-20  $\mu\text{g/L}$  (NTA, EDTA) ausgelöst werden können, also Konzentrationen, die in Oberflächengewässern absolut nicht ungewöhnlich sind. Insofern sind insbesondere die EDTA-Konzentrationen trotz ihres Rückgangs auch unter ökotoxikologischen Gesichtspunkten nicht unbedenklich.

Eine Bewertung der wenigen DTPA-Messwerte ist hier nicht möglich. Es wurde in kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen jeweils nur einmal nachgewiesen (jedoch mit Werten  $>10 \mu\text{g/L}$ ). MGDA und  $\beta$ -ADA konnten in Kläranlagenabläufen nicht nachgewiesen werden.

### VI. Lit.

- ARW (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), 52 Bericht 1995, Karlsruhe o.J.
- ARW (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), 57. Bericht 2000, Karlsruhe o.J.
- AWWR/Ruhrverband, Ruhrgütebericht 1999, Essen o. J.
- AWWR/Ruhrverband, Ruhrgütebericht 2001, Essen o. J.
- BASF AG, Sicherheitsdatenblätter Trilon AS, Trilon BS, 2001
- H.-J. Brauch/F. Sacher, Organische Mikroverunreinigungen – eine unendliche Geschichte? In: AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein), 33. bericht 2001, Stuttgart o.J., S. 157-172

- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Nitrilotriessigsäure, BUA-Stoffbericht 5, Weinheim [VCH] 1986
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Ethylendiamintetraessigsäure/Tetranatriumethylendiamintetraacetat ( $H_4EDTA/Na_4EDTA$ ), BUA-Stoffbericht 168, Stuttgart [Hirzel] 1996
- ECB 2004a: European Chemicals Bureau, European Union Risk Assessment Report, edetic acid (EDTA), Cas No. 60-00-4, 2004
- ECB 2004b: European Chemicals Bureau, European Union Risk Assessment Report, tetrasodium ethylenediaminetetraacetate ( $Na_4EDTA$ ), Cas No. 64-02-8, 2004
- M. Fleig (2003), Vorkommen von organischen Mikroverunreinigungen in Rhein und Main. Untersuchungsbericht für das Jahr 2003, Karlsruhe o.J.
- M. Fleig et al. (2000a), Ergebnisse der AWBR-Untersuchungen im Jahr 2000, in: AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein), Jahresbericht 2000, Stuttgart o.J., S. 39-58
- M. Fleig et al. (2000b), Vorkommen von organischen Mikroverunreinigungen in Rhein und Main. Untersuchungsbericht für das Jahr 2000, Karlsruhe o.J.
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), Hessischer Gewässergüterbericht 1997 – Fortschreibung (Daten) 2001, CD-ROM Version 1.3/02 [Wiesbaden 2002]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analyseergebnisse, HLUG [Wiesbaden 2003]
- IAWR 1995a: Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet, Rheinmemorandum 1995, Amsterdam 1995
- IAWR 1995b: Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet, IAWR-Rheinbericht 91-93, Amsterdam 1995
- IKSE (Internationale Kommission zum Schutz der Elbe), Zweiter Bericht über die Erfüllung des „Aktionsprogramms Elbe“ im Zeitraum 1998 und 1999, Magdeburg 2000
- H.-U. Jäger/W. Schul, Alternativen zu EDTA, in: Moderne Wasch- und Reinigungsmittel – Umweltwirkungen und Entwicklungstendenzen, München/Wien [R. Oldenbourg Verlag] 2001, S. 207-226
- R. Klopp/B. Pätsch, Organische Komplexbildner in Abwasser, Oberflächenwasser und Trinkwasser, dargestellt am Beispiel der Ruhr, in: Wasser und Boden 46, 1994, H. 8, S. 32-37
- Th. P. Knepper et al., Einträge synthetischer Komplexbildner in die Gewässer, Umweltbundesamt Texte 03/02, Berlin 2002



- K. Kraus, Neuester Stand der EDTA-Erklärung, in: Moderne Wasch- und Reinigungsmittel – Umweltwirkungen und Entwicklungstendenzen, München/Wien [R. Oldenbourg Verlag] 2001, S. 187-194
- K. Lindner et al., Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen. ARW/VCI-Forschungsvorhaben, Abschlußbericht, IAWR, Rheinthemen Bd. 3, o. O. [Karlsruhe], 2000
- J. Lorenz, Remobilisierung von Zink und Eisen aus ruhenden Fließgewässersedimenten in Anwesenheit von NTA, in: Vom Wasser 92, 1999, S. 103-115
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), EDTA in Nordrhein-Westfalen – ein synthetischer Stoff in der aquatischen Umwelt, Düsseldorf 2003
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- RA Na-NTA: Risk Assessment Tridosium nitrilotriacetat, CAS-No. 5064-31-3, Draft of 10 December 2003
- P. Ritter/V. Sykora, Biodegradability of ethylenediamine-based complexing agents and related compounds, in: Chemosphere 44, 2001, S. 823-826
- RSU (Rat von Sachverständigen für Umweltfragen), Umweltgutachten 1996, BTDrs 13/4108 v. 14.03.1996
- F. Sacher et al., Synthetische organische Komplexbildner – Analytik und Vorkommen in Oberflächengewässern, in: Vom Wasser 90, 1998, S. 31-41
- C. K. Schmidt/H.-J. Brauch, Aminopolycarbonsäuren in der aquatischen Umwelt. Quellen, Vorkommen, Umweltverhalten, Toxizitäten und Beseitigung, Karlsruhe [TZW] 2003
- Th. A. Ternes, Identifizierung und Nachweis neuer Metabolite des DTPA in Fließgewässern und Trinkwasser, in: Vom Wasser 87, 1996, S. 275-290
- U. Twachtmann et al., Zum Einfluß umweltrelevanter Konzentrationen des Komplexbildners EDTA auf die Remobilisierung von Schwermetallen im Belebungsverfahren, in: Vom Wasser 91, 1998, S. 101-120
- UBA (Umweltbundesamt), Wasser-Oberflächengewässer-Organische Umweltchemikalien, [www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow\\_s4\\_5.htm](http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s4_5.htm)
- WHO (World Health Organization), Edetic acid (EDTA) in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/SDE/WSH/03.04/58, Geneva 2003

## 6.13 Benzotrifluoride

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1994-1996), S. 114-115  
 Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 74-76

### I. Allgemeine Angaben

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurden 1994-1996 folgende Benzotrifluoride im Wasser hessischer Oberflächengewässer sowie im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen untersucht:

Benzotrifluorid		
2-Chlorbenzotrifluorid	3-Chlorbenzotrifluorid	4-Chlorbenzotrifluorid
2,4-Dichlorbenzotrifluorid	2,5-Dichlorbenzotrifluorid	3,4-Dichlorbenzotrifluorid

Benzotrifluorid und die Chlorbenzotrifluoride sind industrielle Zwischenprodukte, die für aquatische Organismen toxisch sind, denen abgesehen von potentiellen Belastungen am Arbeitsplatz aber keine große Umweltrelevanz beigemessen wird, weil sie nur in geschlossenen Verfahren hergestellt und eingesetzt werden. Für diese Verbindungen gibt es keine Zielwerte.

### II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.13.1: Benzotrifluoride – Messdaten 1994-1996			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe /Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. <b>Oberflächen- Gewässer:</b> Wasser	Benzotrifluoride	1994-1996	1994 8, 1995 9, 1996 11 Gewässer, davon 7 durchgängig
2. <b>Kommunale Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	Benzotrifluoride	1994-1996	1994 6, 1995 8, 1996 9 KKA, davon 6 durchgängig
3. <b>Industrielle Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	Benzotrifluoride	1994-1996	1994 3, 1995 4, 1996 6 IKA, davon 3 durchgängig

### III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Zu Benzotrifluorid und 4-Chlorbenzotrifluorid liegen ältere, von der Firma Hoechst erstellte Datensätze vor (zusammengefasst in HLfU 1997). Darüber hinaus sind Toxikologische Bewertungen der BG Chemie verfügbar zu Benzotrifluorid sowie zu 2-, 3- und 4-Chlorbenzotrifluorid (BG Chemie 1990, 1993, 1995, 1997). Zu den übrigen chlorierten Benzotrifluoriden lagen keine näheren Informationen vor.

#### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Benzotrifluorid sowie die o.a. Mono- und Dichlorbenzotrifluoride sind fluorierte bzw. fluoriert-chlorierte Benzolderivate, die im wesentlichen als Zwischenprodukte im Bereich der Farbstoff-, Pestizid- und Pharmazeutika-Synthese dienen. Benzotrifluoride

können auch als Lösungsmittel für Lacke eingesetzt werden, doch spielt dies in der Bundesrepublik keine Rolle. Nach Herstellerangaben für Anfang der 90er Jahre (Broecker 1991) erfolgt die Herstellung von 4-Chlorbenzotrifluorid im geschlossenen System; der Eintrag in Abwasser bzw. Gewässer ist nach dieser Angabe zu vernachlässigen. Am Standort Frankfurt/M.-Griesheim werden seit Ende der 90er Jahre keine Benzotrifluoride mehr hergestellt; eingesetzte Zwischenprodukte sind Importware (Clariant 2004).

## *2. Stoffeigenschaften, Toxizität*

Benzotrifluorid und 2-, 3- und 4-Chlorbenzotrifluorid sind nur in geringem Maße wasserlöslich. Sie haben einen mittleren Dampfdruck (zwischen 5 und 43 hPa). Die Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $\log K_{ow}$ ) von Benzotrifluorid und 4-Chlorbenzotrifluorid betragen 3 bzw. 3,7. Demnach ist Bioakkumulation nicht auszuschließen bzw. zu erwarten; Rhodia gibt für Benzotrifluorid aber einen niedrigen BCF von 58 an (nicht bioakkumulativ; Rhodia 2004). Benzotrifluorid ist ebenso wie 4-Chlorbenzotrifluorid nicht leicht biologisch abbaubar. 4-Chlorbenzotrifluorid hat hohe Toxizität für aquatische Organismen (Broecker 1991). Die niedrigsten aquatischen Effektkonzentrationen liegen für beide Stoffe bei 1-4 mg/L ( $EC_{50}$ , Daphnie). Für Benzotrifluorid wird ein  $EC_{50}$ -Wert bei Daphnien von 7-11  $\mu\text{g/L}$  (24h) genannt, für Fisch von 28 mg/L (24h) (Rhodia 2004).

Die akute Toxizität von Benzotrifluorid und 2-, 3- und 4-Chlorbenzotrifluorid sowie 3,4-Dichlorbenzotrifluorid im Test mit Säugern ist gering (Broecker 1991; BG Chemie 1993, 1997). In Untersuchungen zur chronischen Toxizität (Säuger) von 4-Chlorbenzotrifluorid und 3,4-Dichlorbenzotrifluorid ergaben 28- bzw. 90-d-Studien einen NOEL (no effect level) von 5-10 mg/kg KG, was auf hohe chronische Toxizität hinweist. Auf Grund der chemischen Strukturverwandtschaft ist ähnliche chronische Toxizität auch für die anderen Chlorbenzotrifluoride anzunehmen. (BG Chemie 1995, 1997). Angaben zur Kanzerogenität liegen nicht vor. Bei 4-Chlorbenzotrifluorid besteht Verdacht auf schwache gentoxische Wirkung (BG Chemie 1995).

Benzotrifluorid ist nach der EG-Richtlinie von 1991 als umweltgefährlich und als giftig für Wasserorganismen eingestuft. Benzotrifluorid ist in Wassergefährdungsklasse 1 (schwach wassergefährdend), 4-Chlorbenzotrifluorid ebenso wie 2,4-Chlorbenzotrifluorid in Wassergefährdungsklasse 2 (wassergefährdend) eingeordnet.

Benzotrifluorid und 4-Chlorbenzotrifluorid waren seinerzeit vom Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe in die Gruppe IV eingestuft worden, zu der Stoffe mit möglichem Gefährdungspotential gehören, das jedoch aufgrund der gegebenen Expositionssituation nur am Arbeitsplatz Bedeutung hat (BUA 1992).

## *3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte*

Es liegen keine Zielwerte vor.

## **IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends**

### **1. Benzotrifluoride im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1994-1996**

#### *1.1 Die Ergebnisse 1994-1996*

In den hessischen Fließgewässern lagen die Konzentrationen aller gemessenen

Benzotrifluoride 1994-96 fast ausnahmslos unterhalb der BG von 0,05 µg/L. Lediglich 1994 traten ein paar Befunde auf: Im Rhein (nördliche Landesgrenze) konnten alle chlorierten Benzotrifluoride mit Werten von 0,05-0,17 µg/L gefunden werden, das Vorprodukt Benzotrifluorid jedoch nicht. In Rodau, Lahn und Fulda trat 2,4/2,5-Dibenzotrifluorid im Bereich von 0,1-0,2 µg/L auf, in der Fulda außerdem noch 3,4-Dichlorbenzotrifluorid (0,3 µg/l).

### 1.2 Vergleichswerte

Ältere Vergleichsdaten aus dem Jahr 1983 (vgl. HLfU 1997) beziehen sich auf die Mainfahne im Rhein: Für Benzotrifluorid, Chlor- und Dichlorbenzotrifluorid lagen die Konzentrations-Mittelwerte bei 0,15-0,38 µg/L und die Maximalwerte bei 1,1-3,7 µg/L. Zwischen 1983 und 1994-1996 ist also ein deutlicher Rückgang der Werte im Rhein (und Main) zu verzeichnen.

## 2. Benzotrifluoride im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1994-1996

In den *kommunalen Kläranlagenabläufen* (n = 6-9) waren die Benzotrifluoride 1994-1996 fast nie nachweisbar (BG 0,05 µg/L, 1995 für 2,4/2,5-Dichlorbenzotrifluorid 0,1 µg/L). Lediglich 1994 konnte an drei Orten 3-Chlor- und 2,4/2,5-Dichlorbenzotrifluorid nachgewiesen werden (0,1-0,2 µg/L).

In den beprobten *industriellen Kläranlagenabläufen* (n = 3-6) ließen sich die Benzotrifluoride bei gleicher BG teilweise nachweisen. 1994 konnte die Mehrzahl der Benzotrifluoride im Ablauf der IKA I11 gemessen werden (0,05-1,4 µg/L). Daneben kamen 1994/95 noch einzelne Befunde im Ablauf von I12 und I13 vor (0,1-0,3 µg/L). 1996 wurden für alle gemessenen Substanzen in allen sechs untersuchten Abläufen Werte unterhalb von 0,05 µg/l erhalten.

## V. Bewertung

### 1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Zielwerte liegen für Benzotrifluorid und die Chlorbenzotrifluoride nicht vor.

### 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Der Vergleich mit den Befunden aus dem Rhein/Main für 1983 ergibt eine deutliche Reduktion der Gewässerkonzentration bis 1996. Aus späterer Zeit liegen keine Messdaten vor.

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Eine Bewertung anhand verfügbarer aquatischer Toxizitätsdaten ist nur für 4-Chlorbenzotrifluorid (bzw. Benzotrifluorid) möglich. Für diese Stoffe betrug die höchste Gewässerkonzentration 0,05 µg/L (bzw. <0,05 µg/L). Die o.g. niedrigste aquatische Wirkkonzentration liegt bei 1 mg/L; aufgrund des großen Abstands (Faktor 20.000) sind keine Schäden im aquatischen Bereich zu erwarten. Für die übrigen Benzotrifluoride (maximal gemessene Gewässerkonzentration von 0,2 µg/L) kann keine Bewertung erfolgen, da zu ihnen keine entsprechenden Toxizitätsdaten vorlagen.

**VI. Lit.**

- BG Chemie, Benzotrifluorid, Toxikologische Bewertung Nr. 75, Heidelberg 1993
- BG Chemie, m-Chlorbenzotrifluorid, Toxikologische Bewertung Nr. 89, Heidelberg 1997
- BG Chemie, o-Chlorbenzotrifluorid, Toxikologische Bewertung Nr. 88, Heidelberg 1990
- BG Chemie, p-Chlorbenzotrifluorid, Toxikologische Bewertung Nr. 272, Heidelberg 1995
- B. Broecker, Der Bereich Umweltgefährlichkeit – Eine kontroverse Betrachtung, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 3, 1991, S. 3-4
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Umweltrelevante Alte Stoffe III. Prioritätensetzung und eingestufte Stoffe der dritten Stoffliste, Weinheim [VCH] 1992
- Clariant 2004: Clariant GmbH, Frankfurt/M.-Griesheim, pers. Mittl. 2004
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooken, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- Rhodia 2004: Rhodia Organique, Lyon, Sicherheitsdatenblatt Trifluormethylbenzol, CAS-Nr. 98-08-8, Stand: 27.1.2004

## 6.14 Moschusverbindungen

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 89-96; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 40-43; HLUG 2003a (für 1999-2000), S. 70-83  
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 48a, 48b, 49, 50a, 50b, 50c, 51a und 51b

### ***I. Allgemeine Angaben***

Ab 1994 bis 2000 wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen entweder durchgehend oder zeitweilig fünf Nitromoschus-Verbindungen und sechs polyzyklische Moschusverbindungen untersucht. Es handelte sich dabei um:

Nitromoschus-Verbindungen: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Moschus Ambrette</li> <li>• Moschus Xylol</li> <li>• Moschus Keton</li> <li>• Moschus Tibeten</li> <li>• Moschus Mosken</li> </ul>	Polyzyklische Moschusverbindungen: <ul style="list-style-type: none"> <li>• HHCB (Galaxolide®)</li> <li>• AHTN (Tonalide®, Fixolide®)</li> <li>• DPMI (Cashmeran®)</li> <li>• ADBI (Celestolide®, Crysolide®)</li> <li>• AHMI (identisch mit AHDI, Phantolide®)</li> <li>• ATII (Traseolide®)</li> </ul>
--	--

Untersucht wurden Wasser- und Schwebstoffproben von Oberflächengewässern, Kläranlagenabläufe (Wasser) sowie Klärschlämme.

Bei den polyzyklischen und den Nitromoschus-Verbindungen handelt es sich um synthetische Substanzen, die als Duftstoffe u.a. in Waschmitteln und Kosmetika eingesetzt werden. Sie haben keine chemische Verwandtschaft mit natürlichem Moschus oder natürlichen Verbindungen mit moschusartigem Geruch. Quantitativ dominieren die polyzyklischen Moschusverbindungen und unter ihnen HHCB und AHTN.

Strukturell handelt es sich bei den Nitromoschus-Verbindungen um alkylierte Nitrobenzole mit zwei bzw. (Moschus Xylol) drei Nitrogruppen. Moschus Mosken stellt eine bicyclische Verbindung vom Dinitro-Indan-Typ dar. Die polyzyklischen Moschusverbindungen sind i.d.R. alkylierte, im wesentlichen methylosubstituierte Tetralin- bzw. Indan-Systeme ohne Nitro-Gruppen. Eine gewisse Ausnahme macht DPMI<sup>1</sup>, das keinen aromatischen Ring enthält.

Die synthetischen Moschusverbindungen sind schwer wasserlöslich, lipophil und nicht leicht biologisch abbaubar. Sie befinden sich im aquatischen Milieu jedoch zum größten Teil (zu ca. 90-95 Prozent) in der wässrigen Phase. Ihre aquatische Toxizität ist ausgeprägt; Moschus Xylol ist als krebbsverdächtig eingestuft. Die synthetischen Moschusverbindungen haben auf Grund ihres Einsatzes in Konsumprodukten heute ubiquitäre Verbreitung. In Kläranlagen reichern sie sich besonders im Klärschlamm an. Für vier Nitro- und polyzyklische Moschusverbindungen werden EU-Risk Assessments nach Altstoff-Verordnung durchgeführt. Zielwerte liegen nicht vor.

<sup>1</sup> DPMI: 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)indanon, CAS 33704-61-9.

**II. Verfügbare Messdaten**

<b>Übersicht 6.14.1: Moschusverbindungen – Messdaten 1994-2000</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe/ Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächengewässer</b> Wasser	Nitro- und polyzyklische Moschusverbindungen	1999	18 Oberflächengewässer, 19 Messwerte; 19 Oberflächengewässer, 20 Messwerte
		2000	
Schwebstoff	Moschus Xylol, Ambrette, Keton	1994-2000	8-17 Oberflächengewässer, 10-19 Messwerte; Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau 1995-2000
	HHCB, AHTN	1996-2000	
	Moschus Mosken, Tibe-ten; DPMI, ADBI, AHMI, ATII	2000	
<b>2. Kommunale Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	Nitro- und polyzyklische Moschusverbindungen	1999-2000	9 KKA
Klärschlamm	Moschus Xylol, Ambrette, Keton	1994-2000	8-11 KKA
	HHCB, AHTN	1996-2000	
	Moschus Mosken, Tibe-ten; DPMI, ADBI, AHMI, ATII	1999-2000	
Klärschlamm	Moschus Xylol, Ambrette, Keton; HHCB, AHTN	1996	6 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	Nitro- und polyzyklische Moschusverbindungen	2000	1 IKA
Klärschlamm	Moschus Xylol, Ambrette, Keton	1994-1998	4-6 IKA
	HHCB, AHTN	1996-1998	

**III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität****1. Allgemeine Angaben**

Nitromoschusverbindungen und polyzyklische Moschus-Duftstoffe werden in großem Maßstab als Duftstoffe für Waschmittel und Kosmetika eingesetzt. Die Industrie der Wasch- und Körperpflegemittel verwendet heute hauptsächlich polyzyklische Moschusverbindungen, deren Anteil am Gesamtverbrauch von Moschusverbindungen gegenwärtig bei 90 bis 95 Prozent liegen dürfte. Hier dominieren wiederum AHTN und HHCB. Einsatzbereiche sind Parfüms und Kosmetika, Seifen, Shampoos, Deodorants, Haarkonditionierer, Waschmittel, Haushaltsreinigungsmittel, Raumdeodorants u. ä. Konsumprodukte, aber auch Tabak, Pestizide und Fischnahrungsmittel (vgl. Rippen 2000). Mengenmäßig dominiert die Anwendung im Waschmittelbereich. In der Feinparfümerie werden Moschus-Duftstoffe zwar in höheren Konzentrationen, insgesamt aber in viel kleinerer Tonnage verarbeitet. Warenproben der Zeitschrift

Öko-Test deuten darauf hin, dass der Einsatz synthetischer Moschus-Duftstoffe in den letzten Jahren zurückgegangen ist. Angaben über den Gesamtverbrauch lagen jedoch nicht vor. Die Moschusverbindungen gelangen über die häuslichen Abwässer und Kläranlagenabläufe in die Oberflächengewässer.

Drei Nitromoschus-Verbindungen dürfen heute in der Bundesrepublik nicht mehr verwendet werden: *Moschus Ambrette* wurde durch eine EG-Richtlinie vom 1995 verboten und darf in Deutschland seit dem 1.7.1997 nicht mehr in Verkehr gebracht werden. *Moschus Mosken* und *Moschus Tibet* wurden durch die EU-Kommission 1998 verboten; in der Bundesrepublik ist ihr Verkauf seit dem 1.7.2000 untersagt.

Die drei verbotenen Nitromoschus-Verbindungen Moschus Ambrette, Moschus Tibet und Moschus Mosken wurden weder in Schwebstoffen noch in Oberflächenwasser, Kläranlagenabläufen und Klärschlamm oberhalb BG nachgewiesen. Dies gilt auch für die polyzyklische Moschus-Verbindung DPMI.<sup>2</sup> Auf diese vier Verbindungen wird im folgenden daher nicht näher eingegangen.

Die vier wichtigsten Moschus-Duftstoffe werden gegenwärtig nach 793/93/EWG einem EU-Risk Assessment unterzogen (Altstoffbewertung). Für Moschus Xylol und Moschus Keton (3. Prioritätenliste von 1997) liegen RA-Entwürfe vor (RA 2003a und 2003b). HHCB und AHTN gehören zur 4. Prioritätenliste von 2000. Moschus Xylol steht seit 1998 auf der Prioritätenliste der OSPAR Kommission.

Aktuellere Stoffübersichten zu Moschusverbindungen stammen u.a. von Wiegel et al. (2000), Mogensen et al. (2004), OSPAR (2004) und Rimkus et al. (2004).

## 2. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Zielwerte für Moschusverbindungen liegen nicht vor. Zur Bewertung können PNEC<sub>aqua</sub>-Werte herangezogen werden (vgl. van de Plassche/Balk 1997), was einem in der LA-WA diskutierten QN-Vorschlag entspricht.

### 1. Moschus Xylol

#### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Für das hauptsächlich in Waschmitteln und Weichspülern eingesetzte Moschus Xylol<sup>3</sup> hat der Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel (IKW) 1993 eine Verzichtserklärung abgegeben. Es fand in der Bundesrepublik jedoch auch bis und nach 2000 „in kleinen Mengen“ Verwendung (IKW 2002). Das RA beziffert den europäischen Verbrauch für 2000 auf rd. 67 Tonnen. Es ist unbekannt, wie sich dieser Verbrauch in Produkten nach Waschmitteln und Kosmetika aufteilt (RA 2003b).

<sup>2</sup> Zu berücksichtigen sind die Bestimmungsgrenzen für diese vier Moschusverbindungen. Sie betragen in Oberflächengewässern und kommunalen Kläranlagen-Abläufen (Wasser) 0,02 µg/L sowie bei industriellen Kläranlagenabläufen (Wasser) 0,2 µg/L. BG für Feststoffe in µg/kg TS: Moschus Ambrette im Schwebstoff 1-100, im Klärschlamm kommunal 9-65, im Klärschlamm industriell 2-61; Moschus Tibet im Schwebstoff 2-8, im KS komm. 5-29; Moschus Mosken im Schwebstoff 5-39, im KS komm. 12-153; DPMI im Schwebstoff 1-12, im KS komm. 3-24. Moschus Ambrette wurde im Jahr 2000 in wenigen Fällen in Aalfilet aus hessischen Oberflächengewässern in einer Konzentration von bis zu 0,034 mg/kg Fett nachgewiesen, Moschus Mosken in einem Fall mit 0,027 mg/kg Fett (ESWE 2003).

<sup>3</sup> Moschus Xylol: 5-*tert.*-Butyl-2,4,6-trinitro-*m*-xylol, CAS 81—15-2.



## 2. Stoffeigenschaften

Moschus Xylol ist mit 0,15 mg/L nur schwer wasserlöslich. Neuere Bestimmungen des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ergaben log  $K_{OW}$ -Werte zwischen 3,4 und 4,9. Der lipophile Stoff wird in Fisch stark angereichert (BCF-Werte bis zu 6.000) und in Humanproben (Frauenmilch, menschliches Fettgewebe, Blut) nachgewiesen. Es ist anzunehmen, dass die Hauptaufnahme dermal erfolgt.

Moschus Xylol findet sich hauptsächlich in der wässrigen Phase; der schwebstoffgebundene Anteil wurde mit 1-6 Prozent bestimmt (vgl. HLFU 1997). Moschus Xylol galt bis vor kurzem als nicht oder nur sehr schwer bioabbaubar (vgl. Tas et al. 1997). In den letzten Jahren wurde 2- und 4-Amino-Moschus-Xylol als Abbauprodukt im Abfluss von kommunalen Kläranlagen in hohen Konzentrationen nachgewiesen, was darauf hinweist, dass neben der Adsorption an Schlamm auch der Abbau der Substanz für ihre Elimination in der Kläranlage eine Rolle spielt. Insgesamt wird Moschus Xylol als nicht leicht biologisch abbaubar klassifiziert (RA 2003b).

Amino-Moschus-Xylol wurde ebenfalls in Wasserproben (Elbe) sowie in Sedimentproben gefunden, und zwar in deutlich höherer Konzentration als die Ausgangsverbindung. Auch in Fisch fanden sich im Vergleich zur Muttersubstanz meist höhere Konzentrationen an Amino-Moschus-Xylol. Hier dürfte die größere Wasserlöslichkeit und damit Bioverfügbarkeit der Abbauprodukte den etwas niedrigeren log  $K_{OW}$  (geringere Lipophilie) kompensieren. (Gatermann et al. 1998; Rimkus et al. 1999)

Aquatische Toxizität von Moschus Xylol: Für *Daphnia magna* wird ein 48h- $EC_{50}$ -Wert von >5,6 mg/L berichtet sowie ein 21d- $LC_{50}$ -Wert von 0,68 mg/L. Untere  $LC_{50}$ -Werte für Fisch liegen bei 1,2 mg/L (96h) bzw. 0,4 mg/L (14d) (Tas et al. 1997). Diese akuten Wirkwerte liegen oberhalb der Wasserlöslichkeit. Moschus Xylol ist seit 2002 nach 67/548/EWG (CMR-Arbeitsgruppe) als krebserzeugend, Kategorie 3 (R40: Verdacht auf krebserzeugende Wirkung), eingestuft. Insgesamt erfüllt Moschus Xylol die PBT-Kriterien (persistent, bioakkumulativ, toxisch; sh. RA 2003b).

Das RA leitet für Moschus Xylol einen  $PNEC_{aqua}$ -Wert von 1,1  $\mu\text{g/L}$ , für Sediment einen  $PNEC_{sed}$  von 18,3 mg/kg TS und für Kläranlagen einen relativ hohen  $PNEC_{STP}$  von 10,7 mg/L ab.

Ökotoxizität und Toxizität der Mono-Amino-Abbauprodukte von Moschus Xylol sind noch wenig erforscht, nach den bisher vorliegenden Daten jedoch deutlich höher als die von Moschus Xylol (Rimkus et al. 1999; Wiegel et al. 2000; RA 2003b). Für das toxischste der Abbauprodukte (4-Amino-Xylol [1-*tert.*-Butyl-3,5-dimethyl-4-amino-2,6-dinitrobenzol]) nimmt das RA einen  $PNEC_{aqua}$  von 0,4  $\mu\text{g/L}$  an. Für zwei Abbauprodukte (2-Amino-Moschus Xylol und 4-Amino-Xylol) wurde eine Bindung an den Östrogen-Rezeptor bei Fisch nachgewiesen, die bei der Ausgangsverbindung nicht auftritt (RA 2003b). Bei anaerober Schlammstabilisierung treten Nitro-Amino-Abbauprodukte im Klärschlamm auf (MUNLV 2004).

Der „Wissenschaftliche Ausschuss für kosmetische Mittel und für den Verbraucher bestimmte Non-Food-Erzeugnisse“ der EU-Kommission (SCCNFP) hat die zulässige Höchstkonzentration von Moschus Xylol in kosmetischen Fertigerzeugnissen auf 1,0

Prozent in Parfüm, 0,4 Prozent in Eau de Toilette und 0,03 Prozent in sonstigen Erzeugnissen bis zum Vorliegen des Risk Assessments beschränkt.<sup>4</sup>

## 2. Moschus Keton

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Moschus Keton<sup>5</sup> wird hauptsächlich in kosmetischen Produkten eingesetzt (Übersichten: Wiegel et al. 2000; RA 2003a). Das Importvolumen in die EU lag lt. RA zwischen 124 t/a (1992) und 35 t/a (2000) mit abnehmender Tendenz, also in gleicher Größenordnung wie bei Moschus Xylol. In der Bundesrepublik konnte Moschus Keton Anfang der 90er Jahre in 33 von 60 untersuchten Kosmetika im Konzentrationsbereich von 4-2.200 mg/kg nachgewiesen werden. Dazu gehörten Parfüms, Rasierwasser, Badepräparate, Shampoos und Lotionen (Sommer 1993).

### 2. Stoffeigenschaften

Moschus Keton ist mit 0,46 mg/L ebenfalls nur schwer wasserlöslich. Neuere Bestimmungen des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ergaben log  $K_{OW}$ -Werte zwischen 3,2 und 4,3, was auf deutliche Lipophilie hinweist. Moschus Keton wird, wenn auch nicht so stark wie Moschus Xylol, in Fisch und beim Menschen (Frauenmilch, menschliches Fettgewebe, Blut) angereichert. Auch hier ist anzunehmen, dass die Hauptaufnahme dermal erfolgt. Für Fisch wurde ein Biokonzentrationsfaktor von 1.380 festgestellt (RA 2003a). In Ruhrfischen lag die Konzentration Mitte der 90er Jahre unter 10 µg/kg Frischgewicht, aber in Forellen eines Bachs mit 50 Prozent Abwasseranteil über 200 µg/kg Frischgewicht (Ruhrverband 1995).

Die Tendenz zur Feststoffadsorption ist bei Moschus Keton (wie bei Moschus Xylol) schwach; der in Wasser gelöste Anteil wurde mit 95-97 Prozent ermittelt (Rimkus 1999; Brauch et al. 2001).

Moschus Keton wird im RA (2003a) als weder leicht biologisch noch inhärent abbaubar charakterisiert. Jedoch konnte anaerober Abbau von Moschus Keton beim Ausfaulen von Klärschlamm nachgewiesen werden (HLfU 1997, 1999; vgl. Tab. 6.14.5). Anaeroben Abbau in Kläranlagen zeigten auch Gatermann et al. (1998), die Zu- und Abläufe von Kläranlagen verglichen und eine Reduktion der Duftstoff-Konzentration um zwei Größenordnungen feststellten. Als Folge der Reduktion der Nitrogruppe tritt bei Moschus Keton wie auch bei Moschus Xylol ein Amino-Abbauprodukt (2-Amino-Moschus-Keton) im Abfluss von kommunalen Kläranlagen und in Wasserproben (Elbe) auf, auch hier (im Wasser) in deutlich höherer Konzentration als die Ausgangsverbindung. Die Konzentration des Amino-Abbauprodukts von Moschus Keton (2-Amino-Moschus-Keton) in Fisch ist jedoch, anders als im Fall von 2- und 4-Amino-Moschus-Xylol, wesentlich niedriger als die der Muttersubstanz (Rimkus et al. 1999). Die Moschus-Keton Konzentrationen in Fisch überstiegen i.d.R. die Konzentrationen an Moschus Xylol deutlich, trotz eines um den Faktor 3-4 niedrigeren Biokonzentrationsfaktors für Moschus Keton im Vergleich zu Moschus Xylol. Dies wird mit der freiwilligen Reduzierung des Einsatzes von Moschus Xylol seitens des IKW (1993) in Verbindung gebracht.

Aquatische Toxizität: Das RA gründet den vorgeschlagenen  $PNEC_{aqua}$ -Wert von 6,3 µg/L (ebenso TAS et al. 1997) auf einen 72h-Wachstumstest mit Algen (niedrigste Kon-

<sup>4</sup> Abl L 102, S. 19 ff. v. 18.4.2002.

<sup>5</sup> Moschus Keton: 4-*tert.*-Butyl-2,6-dimethyl-3,5-dinitroacetophenon, CAS 81-14-1.

zentration: NOEC 0,088 mg/L), einen 21d-Reproduktionstest mit *Daphnia magna* (NOEC 0,17 mg/L) und einen 21d-Test (Fisch). Der untere LC<sub>50</sub>-Wert für Fisch liegt bei >0,5 mg/L, die NOEC bei 0,063 mg/L. Die Werte für akute wie chronische Toxizität zeigen, dass Moschus Keton wie Moschus Xylol als toxisch zu werten ist. Für Sediment schlägt das RA einen PNEC<sub>SED</sub> von 0,5 mg/kg TS vor, für Kläranlagen von >3,9 mg/L.

Daten zur Kanzerogenität von Moschus Keton fehlen (trotz der Strukturähnlichkeit zu Moschus Xylol und des verbreiteten Einsatzes der Substanz in kosmetischen u.ä. Produkten). Es wird im RA nicht als PBT-Substanz bewertet, da zwar die Persistenz gegeben ist, der BCF aber unter 2.000 liegt und das Bioakkumulationskriterium damit nicht erfüllt wird. Das Toxizitäts-Kriterium bleibt offen; die von der CMR-Arbeitsgruppe wegen der Strukturähnlichkeit zu Moschus Xylol erwogene Einstufung nach 67/548/EWG als krebserzeugend, Kategorie 3 (R40: Verdacht auf krebserzeugende Wirkung) war bis zum Abschluss des RA noch nicht erfolgt, da noch weitergehende Prüfungen durchgeführt werden sollten.

Soweit ersichtlich liegen (fast) keine Angaben zu Ökotoxizität und Toxizität des Abbauprodukts 2-Amino-Moschus-Keton vor. Das RA (2003a) referiert eine Studie, der zufolge das Abbauprodukt im Gegensatz zu Moschus Keton bei Fisch und Amphibien an den Östrogen-Rezeptor bindet.

Der „Wissenschaftliche Ausschuss für kosmetische Mittel und für den Verbraucher bestimmte Non-Food-Erzeugnisse“ der EU-Kommission (SCCNFP) hat die zulässige Höchstkonzentration von Moschus Keton in kosmetischen Fertigerzeugnissen auf 1,4 Prozent in Parfum, auf 0,56 Prozent in Eau de Toilette und auf 0,042 Prozent in sonstigen Erzeugnissen bis zum Vorliegen des Risk Assessments beschränkt.<sup>6</sup>

### **3. HHCB/AHTN**

#### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Bei den polyzyklischen Moschusverbindungen, die die Nitromoschus-Duftstoffe weitestgehend ersetzt haben, stellen AHTN<sup>7</sup> und HHCB<sup>8</sup> die kommerziell entscheidenden Verbindungen dar. Ihr Verbrauchsanteil an der Gruppe wurde für 1995 auf annähernd 95 Prozent geschätzt, wovon drei Viertel auf HHCB entfallen (van de Plassche/Balk 1997). Für 2000 wird die Produktion von HHCB in Europa auf rd. 1.400 t und von AHTN auf knapp 350 t beziffert (nach Daten der International Fragrance Association in Kupper et al. 2004). Dies macht mehr als 98 Prozent der hier behandelten polyzyklischen Moschusverbindungen aus, mit einem HHCB-Anteil von 80 Prozent. Beide Moschus-Duftstoffe sind Bestandteile sehr vieler Waschmittel und Kosmetika, denen sie in relativ großen Mengen zugesetzt werden. Mitte der 90er Jahre wurden Gehalte in Vollwaschmitteln, Duschgelen und Weichspülern im Bereich von ca. 1-500 mg/kg gemessen, wobei die HHCB/AHTN-Relation ca 1:2 betrug (Eschke et al. 1995).

AHTN und HHCB sind heute ubiquitär verbreitet. Sie wurden u.a. in marinen Wasserproben aus der Deutschen Bucht in geringer Konzentration (ng/L-Bereich) nachgewiesen, ebenso in Regenwasser von Island (OSPAR 2004; Mogensen et al. 2004). Ihre Konzentration in Umweltproben liegt i.d.R. weit über der der Nitromoschus-

<sup>6</sup> AbI L 102, S. 19 ff. v. 18.4.2002.

<sup>7</sup> AHTN: 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetrahydro-naphthalen, CAS 1506-02-1.

<sup>8</sup> HHCB: 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[g]-2-benzopyran, CAS 1222-05-5.

Verbindungen und ist abhängig von der Entfernung zum Eintrag kommunaler Abwässer aus Kläranlagen (Übersicht: Rimkus 1999).

## 2. Stoffeigenschaften

Die Wasserlöslichkeit von AHTN wird mit 1,2 bis 10 mg/L angegeben, ist also mäßig (Mogensen et al. 2004; IUCLID 2000); für HHCB werden 1,65 mg/L genannt (Mogensen et al. 2004). AHTN und HHCB haben einen im Vergleich zu den Nitromoschus-Verbindungen deutlich höheren  $\log K_{OW}$  (5,8 bzw. 5,9; berechnete Werte liegen noch höher; vgl. Übersicht Wiegel et al. 2000), zeigen hohe Lipophilie und Persistenz. HHCB und AHTN sind inzwischen auch in Frauenmilch und Humanfett nachgewiesen worden (Eschke et al. 1995). Die HHCB- und AHTN-Werte in Fisch sind hoch: Heberer/These (2001) fanden mittlere Konzentrationen für HHCB von 0,51 mg/kg Frischgewicht und für AHTN von 0,20 mg/kg Frischgewicht; im Fett lagen die Werte um das 20- bzw. 10-fache höher. In einem Gewässer mit 50 Prozent Abwasseranteil in NRW wurde in Forellen ein Gehalt von 3 mg/kg TS HHCB und 2,5 mg/kg TS AHTN gemessen (Ruhrverband 1995). Die Konzentrationen in Biota sind jedoch geringer als angesichts des  $\log K_{OW}$  zu erwarten wäre; gemessene BCF-Werte liegen je nach Fisch-Spezies zwischen 620 und 56.000 für HHCB bzw. 600 und 40.000 L/kg für AHTN (Übersicht bei Wiegel et al. 2000). Es wird daher ein artspezifischer Metabolismus von HHCB und AHTN vermutet (Übersicht: Rimkus 1999).

Die Tendenz zur Feststoffadsorption ist bei AHTN und HHCB etwas größer als bei den Nitromoschus-Verbindungen. Der in Wasser gelöste Anteil wurde mit 83 Prozent resp. 92 Prozent (AHTN) bzw. 92 Prozent und 93 Prozent (HHCB) angegeben (Rimkus 1999; Brauch et al. 2001).

AHTN und HHCB sind in Standardtests nicht leicht biologisch abbaubar, jedoch potentiell (inhärent) abbaubar nach Adaptation (EPFL o.J.; OSPAR 2004). Eindeutige Hinweise auf anaeroben Abbau (Faulschlamm), wie bei Moschus Keton, liegen nicht vor (HLfU 1997 und Tab. 6.14.5).

Aquatische Toxizität: Beide Stoffe haben eine vergleichbar hohe aquatische Toxizität. Für Algen werden 72h-EC<sub>50</sub>-Werte (Biomasse) von 0,475-0,84 mg/L (AHTN) bzw. 0,723 mg/L (HHCB) berichtet. Für die Daphnien-Toxizität liegen die niedrigsten EC<sub>50</sub>-Werte (21d, Reproduktion) bei 0,196 (AHTN) bzw. 0,282 mg/L (HHCB). Für Fisch liegen die niedrigsten LC<sub>50</sub>-Werte (32 d) zwischen 0,1 mg/L (AHTN) und >0,140 mg/L (HHCB). Als PNEC<sub>aqua</sub>-Werte werden auf Basis dieser Daten 3,5 µg/L (AHTN) bzw. 6,8 µg/L (HHCB) vorgeschlagen (van de Plassche/Balk 1997). Diese Werte entsprechen Schwebstoffkonzentrationen von 19 mg/kg TS AHTN und 26 mg/kg TS HHCB.

Deutlich niedrigere Wirkkonzentrationen fand eine skandinavische Arbeitsgruppe bei Larven der marinen planktischen Copepoden *Acartia tonsa* und *Nitocra spinipes* (Wollenberger et al. 2003; Breitholz et al. 2003). Während bei *A. tonsa* die 48h-LC<sub>50</sub>-Werte für die adulten Tiere mit 2,5 mg/L (AHTN) bzw. 0,47 mg/L (HHCB) bestimmt wurden, ergaben sich als 5d-EC<sub>50</sub>-Werte (Larvalentwicklung) 26 µg/L (AHTN) bzw. 59 µg/L (HHCB). Die Larven waren also um das Zehn- bis Hundertfache sensibler als die adulten Tiere. Bei *N. spinipes* zeigte AHTN keine vergleichbare Wirkung. HHCB beeinträchtigte dagegen ab 20 µg/L die Larvalentwicklung; der 96h-LC<sub>50</sub>-Wert für die adulten Tiere war mit 1,9 mg/L etwa hundertfach größer. Bei *N. spinipes* vermuten die Autoren einen pharmakologischen, keinen über Steroid-Rezeptoren vermittelten endokrinen Effekt.

Diese bei marinen Organismen beobachteten Effekte sind grundsätzlich auch für den Süßwasserbereich von Belang, weil sie auf eine deutlich höhere Sensibilität von Larvenstadien verweisen. Die marinen Konzentrationen an Moschusverbindungen liegen weit unter den genannten Wirkkonzentrationen. Aus Oberflächengewässern werden aber HHCB- und AHTN-Konzentrationen berichtet, die bis in die Größenordnung der niedrigsten für Copepoden-Larven relevanten Wirkwerte reichen (Heberer et al. 1999 geben für Berliner Gewässer maximale HHCB-Konzentrationen von 12,5 und AHTN-Konzentrationen von 6,8 µg/L an).

Der „Wissenschaftliche Ausschuss für kosmetische Mittel und für den Verbraucher bestimmte Non-Food-Erzeugnisse“ der EU-Kommission (SCCNFP) hat die zulässige Höchstkonzentration von AHTN in kosmetischen Fertigerzeugnissen auf 12 Prozent der Duft-Verbindung bis zum Vorliegen des Risk Assessments beschränkt. Für HHCB wurde keinerlei Begrenzung empfohlen (SCCNFP 2002).

#### **4. ADBI/AHMI/ATII**

##### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Die drei Polyzyklen ADBI<sup>9</sup>, AHMI<sup>10</sup> (andere Abkürzung: AHDI) und ATII<sup>11</sup> spielen mengenmäßig im Vergleich zu HHCB und AHTN eine marginale Rolle. Für 2000 wurde die europäische Produktion mit weniger als 20 t angegeben, was weniger als 2 Prozent der Polyzyklen insgesamt ausmacht (nach Daten der International Fragrance Association in Kupper et al. 2004).

##### *2. Stoffeigenschaften*

Die Wasserlöslichkeit von ADBI (0,22 mg/L), AHMI (0,25 mg/L) und ATII (0,09 mg/L) ist noch niedriger als die der anderen Moschusverbindungen (Mogensen et al. 2004). Die Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten betragen für ADBI 5,4 bzw. 5,9, für AHMI 5,8 und für ATII 6,3 (Eschke, nach Rimkus 1999; Eschke 2002; Mogensen et al. 2004) und haben damit etwa die gleiche Größenordnung wie die Werte für HHCB/AHTN. Bioakkumulation: Heberer/These (2001) berichten für Fisch von mit kommunalen Abwässern kontaminierten Standorten Berlins mittlere Konzentrationswerte für ADBI, AHMI und ATII zwischen 0,003 und 0,019 mg/kg Frischgewicht (Konzentration im Fett um Faktor 10 höher). Die Gehalte liegen mithin um das zehnfache bis hundertfache unter jenen, die in der gleichen Untersuchung für AHTN bzw. HHCB gefunden wurden.

ADBI ist nicht inhärent biologisch abbaubar; AHMI erwies sich ebenfalls als nicht mineralisierbar im Standardtest (BODIS-Test nach ISO 10708). Zum Abbau von ATII lagen keine Angaben vor. (EPFL o.J.; OSPAR 2004)

Letzteres gilt auch für Toxizität und Öko-Toxizität der drei Verbindungen. Wollenberger et al. (2003) bestimmten für ADBI den 48h-LC<sub>50</sub>-Wert für den marinen Copepoden *Acartia tonsa* mit 0,71 mg/L und einen 5d-EC<sub>50</sub>-Wert (Larvalentwicklung) von 0,160 mg/L. Für *Nitocra spinipes* nennen Breitholz et al. (2003) einen 96h-LC<sub>50</sub>-Wert von  $\geq 2$  mg/L ADBI. Die Larvalentwicklung wurde ab einer Konzentration von 0,1 mg/L ADBI signifikant gestört. Die für Copepoden-Larven schädlichen Wirkschwellen lie-

<sup>9</sup> ADBI: 4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-tert.-butyldihydroinden, CAS 13171-00-1.

<sup>10</sup> AHMI: 6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl-dihydroinden, CAS 15323-35-0.

<sup>11</sup> ATII: 5-Acetyl-1,1,2,5-tetramethyl-3-isopropyl-dihydroinden, CAS 68140-48-7.

gen bei ADBI im Vergleich zu AHTN und HHCB also nur wenig höher. ADBI ist demnach ebenfalls ausgesprochen ökotoxisch.

Auch die geringvolumigen polyzyklischen Moschusverbindungen sind ubiquitär verbreitet. ADBI wird z.B. in Fuchsleber von Spitzbergen oder in Muschelproben von Island nachgewiesen (Mogensen et al. 2004). OSPAR (2004) geht davon aus, dass ADBI, AHMI und ATII wie AHTN und HHCB die PBT-Kriterien nicht erfüllen.

#### ***IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends***

##### ***1. Moschusverbindungen im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1999-2000***

###### *1.1 Nitromoschus-Verbindungen*

Moschus Xylol, Moschus Ambrette, Moschus Tibeten und Moschus Mosken waren 1999/2000 oberhalb der BG von 0,02 µg/L in den hessischen Oberflächengewässern nicht nachweisbar. Moschus Keton konnte 1999 nicht nachgewiesen werden. 2000 enthielten vier von 20 Wasserproben (Modau, Schwarzbach, Rodau, Dill) Gehalte von 0,03-0,04 µg/L.

###### *1.2 Polyzyklische Moschusverbindungen*

Oberhalb 0,02 µg/L nicht nachweisbar waren ADBI, DPMI und ATII. AHMI wurde nur einmal mit 0,03 µg/L im Schwarzbach gefunden. Stets nachgewiesen wurden dagegen AHTN und HHCB:

- AHTN mit Werten von 0,02-0,22 µg/L; drei Proben lagen 2000 unter der BG von 0,02 µg/L. Die Medianwerte betragen 0,06 und 0,07 µg/L.
- HHCB: Gehalte von 0,03-0,55 µg/L; Medianwerte: 0,22 und 0,16 µg/L.

###### *1.3 Vergleichswerte*

In acht thüringischen Flüssen lagen 2000 die Werte für Moschus Xylol stets, für Moschus Keton fast immer unter 0,01 µg/L, für HHCB zwischen <0,01-0,86 µg/L und für AHTN zwischen <0,01 und 0,36 µg/L. ADBI war oberhalb 0,01 µg/L nicht nachweisbar; ATII und AHMI wurden gelegentlich mit bis zu 0,11 µg/L gefunden (Thüringer LA für Umwelt 2002).

In Mosel und Saar wurde Moschus Xylol 1999-2001 mit <0,01-0,21 µg/L nachgewiesen. Die Konzentrationen an Moschus Keton betragen im gleichen Zeitraum in Mosel, Nahe, Saar und Lahn zwischen 0,01 und 0,037 µg/L (LA für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz 2002).

Für z.T. abwasserreiche Berliner Oberflächengewässer (1996) werden Gehalte an Moschus Keton von 0,01-0,23 µg/L, an HHCB von 0,2-12,5 µg/L und an AHTN von 0,3-6,8 µg/L genannt (Heberer et al. 1999). In Elbe, Saale und Mulde traten 1996/97 HHCB-Konzentrationen von 0,029-0,61 µg/L und AHTN-Gehalte von 0,024-0,33 µg/L auf (Wiegel et al. 2000).

Die hessischen Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die meisten Vergleichswerte aus anderen Bundesländern und unter den aus großstädtisch geprägten (abwasserreichen) Gewässern Berlins berichteten Konzentrationen.

## 2. Moschusverbindungen im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 1994-2000

Die Ergebnisse der Schwebstoffuntersuchungen 1994-2000 auf Moschusverbindungen sind in Tab. 6.14.1 und 6.14.1 zusammengefasst.

### 2.1 Nitromoschus-Verbindungen

Nicht nachweisbar oberhalb der jeweiligen, z.T. recht unterschiedlichen BG waren Moschus Ambrette, Moschus Mosken und Moschus Tibeten.

Moschus Xylol wurde in 20 Prozent der Messproben mit Werten von 2-14 µg/kg TS gefunden, sonst unterhalb der BG (1-11 µg/kg TS).

In rd. zwei Drittel der Proben war Moschus Keton nachweisbar; allerdings sind die Werte der Jahre 1994-1996 ev. bis zum Zweifachen überhöht. Die Maximalwerte erreichten 1994-1996 101-454 µg/kg TS, 1997-2000 dagegen 56-120 µg/kg TS. Medianwerte 1995/1996: 7-23 µg/kg TS, 1997-2000: 7-10,4 µg/kg TS. Bei Moschus Keton traten erhöhte Werte (>50 µg/kg TS) regelmäßig im Schwarzbach und in der Rodau auf, sonst jeweils einmal als Ausreißer in Nidda und Werra. In Weschnitz, Kinzig, Lahn, Dill und Diemel wurden Werte zwischen <BG und ca. 20 µg/kg TS gemessen. In Rhein und Main waren die Befunde meist <BG.

Der Unterschied in den Konzentrationen von Moschus Xylol und Moschus Keton im Schwebstoff ist auffällig. Er kann mit der „Verzichterklärung“ von 1993 und dem dadurch bedingten geringeren Einsatz von Moschus Xylol erklärt werden. Ein Trend ist bei den 1994 einsetzenden Moschus Xylol-Messungen in den Oberflächengewässern nicht zu erkennen, ebenso wenig bei Moschus Keton, wobei auch die erwähnte Unsicherheit in der Analytik zu berücksichtigen ist.

**Tab. 6.14.1: Moschusverbindungen im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2000, µg/kg TS**

Parameter	Jahre	BG <sup>1</sup>	n	n >BG	Werte	Median
Moschus Xylol	1994-2000	1-11	103	21	<BG-14	-
Moschus Keton <sup>2</sup>	1994-2000	1-14	103	66	<BG-454	7-23
Moschus Ambrette	1994-2000	1-25; 1999: 3-100	103	-	<BG	-
Moschus Mosken	2000	5-39	17	-	<BG	-
Moschus Tibeten	2000	2-5	17	-	<BG	-
DPMI	2000	1-3	17	-	<BG	-
ADBI	2000	1	17	16	<BG-21	7,6
AHMI	2000	1	17	16	<BG-66	13,5
ATII	2000	1	17	17	3-67	18,3
HHCB	1996-2000	1-10	80	80	22-4.405	221-492
AHTN	1996-2000	1-10	80	80	19-3.674	176-493

<sup>1</sup> Die BG schwankte i.d.R.; hier werden nur kleinster und größter Wert aus allen Messjahren genannt.

<sup>2</sup> Werte 1994-1996 ev. um Faktor 2 zu hoch.

In der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau (Beprobung z.T. nur für 1995/1996; 1995-2000 durchgehend nur Geräthsbach) ergaben sich etwas höhere Belastungswerte: für Moschus Xylol <2-53 µg/kg TS, für Moschus Keton 7-482 µg/kg TS. Bei Geräthsbach sowie Bieber/Rodau (1995-1998) zeigt sich eine Abnahme der Moschus Keton-Gehalte; die Daten für Moschus-Xylol sind nicht ganz eindeutig, gehen aber in die gleiche Richtung. Die Sediment-Gehalte an Moschus Keton im Ge-

räthsbach waren 1997-1999 relativ niedrig (zwischen 7 und 16 µg/kg TS), was eine Folge anaeroben Abbaus sein könnte.

### 2.2 Polyzyklische Moschusverbindungen

Von den Polyzyklen wurde nur DPML nicht nachgewiesen; alle anderen Moschusverbindungen kamen faktisch in jeder Probe vor.

ADBI, AHMI und ATII – die kleinvolumigen, mengenmäßig nachgeordneten polyzyklischen Moschusverbindungen – treten 2000 mit Medianwerten von 8-18 µg/kg TS auf. Die Medianwerte für die beiden großvolumigen Verbindungen HHCB und AHTN im gleichen Jahr betragen 244 bzw. 195 µg/kg TS – also mindestens das Zehnfache. Die Medianwerte für HHCB liegen im Durchschnitt der fünf Beprobungsjahre bei 312, die für AHTN bei 274 µg/kg TS.

Nimmt man die o.a. europäischen Produktions- bzw. Verwendungsziffern für 2000 von 20 t (ADBI, AHMI, ATII) zu 350 t AHTN und 1.400 t HHCB als Bezugspunkt, so entsprechen die Relationen der Schwebstoffkonzentrationen jenen der Einsatzmengen nicht ganz: Die vorgefundenen ADBI-, AHMI- und ATII-Konzentrationen sind vergleichsweise hoch; der Gehalt an AHTN ist fast so hoch wie der von HHCB. Dies könnte einmal mit unterschiedlichem Adaptation-/Abbauverhalten in Kläranlagen in Zusammenhang gebracht werden – überdurchschnittlicher Abbau der mengenmäßig dominierenden Verbindungen HHCB und AHTN. Für den vergleichsweise hohen AHTN-Gehalt dürfte die größere Feststoff-Affinität von AHTN ausschlaggebend sein (vgl. Rimkus 1999).

Hohe Konzentrationen von mehr als 1 mg/kg TS wurden für HHCB und AHTN regelmäßig in Schwarzbach und Rodau gemessen, 1999/2000 jedoch meist unter 1 mg/kg TS. Weschnitz, Modau und Nidda weisen Werte bis zu 850 µg/kg TS auf, im Fall von AHTN auch die Lahn; bei den anderen Gewässern reichen die Werte bis etwa 400 µg/kg TS. Rhein, Main und Diemel liegen am unteren Ende. Insgesamt zeigt sich eine deutliche Korrelation mit dem Abwassergehalt der Gewässer.

**Tab. 6.14.2: HHCB und AHTN im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer: Vergleich 1996-1998 und 1999/2000 (µg/kg TS und Prozent)**

Gewässer	HHCB			AHTN		
	MW 1996-1998 (µg/kg TS)	MW 1999/2000 (µg/kg TS)	1999/2000: 1996-1998 %	MW 1996-1998 (µg/kg TS)	MW 1999/2000 (µg/kg TS)	1999/2000: 1996-1998 %
Schwarzbach	1.972	676	34	2.206	674	31
Rodau	1.919	747	39	2.504	706	28
Weschnitz	631	303	48	706	251	36
Modau	564	199	35	618	198	32
Nidda	476	183	38	555	156	28
Lahn	511	171	33	390	155	40
Dill	347	236	68	303	225	74
Kinzig	310	248	80	309	176	57
Werra	218	65	30	197	51	26
Main/Bischofsheim	144	70	49	191	95	50
Fulda	161	105	65	166	80	48

Aussagen zum Belastungstrend sind bei den Nitromoschus-Verbindungen nicht möglich, da z.T. nicht genug positive Werte vorliegen und z.T. die analytischen Unsicherheiten bei den Werten der Jahre 1995-1997 Aussagen unsicher machen. Dagegen



liegen für die beiden mengenmäßig relevanten polyzyklischen Moschusverbindungen AHTN und HHCB genügend Daten für eine Trendüberprüfung vor (Tab. 6.14.2).

Die mittleren HHCB- bzw. AHTN-Konzentrationen der Jahre 1996-1998 können mit den mittleren Konzentrationen für 1999/2000 bei 11 Gewässern verglichen werden, die durchgehend beprobt wurden. Die Gewässer sind nach absteigender Belastung angeordnet. Dabei zeigt sich:

- Die mittleren Werte für 1999/2000 sind stets niedriger als die Mittelwerte für 1996-1998; sie machen zwischen 28 und 80 Prozent der Ausgangswerte aus (durchschnittliche Minderung bei HHCB auf 41, bei AHTN auf 34 Prozent). Bei 8 der 11 Gewässer waren die Durchschnittskonzentrationen 1999/2000 maximal halb so hoch wie 1996-1998.
- Hohe AHTN- und HHCB-Konzentrationen zeigen auch sonst stärker belastete, abwasserreichere Gewässer.
- Die Verminderung ist bei den Gewässern mit hohen Ausgangsbelastungen i.d.R. ausgeprägter als bei den schon 1996-1998 weniger stark belasteten Gewässern.

Die Daten zeigen einen Rückgang der HHCB- und AHTN-Konzentrationen zwischen 1996 und 2000.

Die Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau bestätigt den Zusammenhang mit dem Abwassergehalt der Gewässer. Es wurden hohe HHCB-Konzentrationen zwischen 0,9 und 13,7 mg/kg TS gemessen sowie ähnlich hohe AHTN-Konzentrationen zwischen 0,5 und 12,7 mg/kg TS.

Im abwasserreichen Geräthsbach – dem einzigen bei der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau 1996-2000 durchgehend beprobten Gewässer – gingen die AHTN- und HHCB-Konzentrationen kontinuierlich zurück: AHTN von 9,9 (1996) auf 1,7 mg/kg TS (2000), HHCB von 9,6 auf 1,6 mg/kg TS. Auch im Sediment des Geräthsbachs nahmen beide Verbindungen zwischen 1997 und 1999 ab (HHCB von 4,9 auf 0,6 mg/kg TS, AHTN von 4,8 auf 0,7 mg/kg TS). Hier ist also ebenfalls ein rückläufiger Trend zu erkennen.

Mit 35 µg/kg TS (ADBI), 120-160 µg/kg TS (AHMI) und 114-157 µg/kg TS (ATII) wurden im Geräthsbach 1999/2000 um das Fünf- bis Zehnfache höhere Schwebstoff-Gehalte gemessen als in den anderen hessischen Oberflächengewässern. Die Sedimentkonzentrationen lagen zwischen 10 (ADBI) und 30-33 µg/kg TS (AHMI, ATII).

### 2.3 Vergleichswerte

*Nitromoschus-Verbindungen:* In Donau, Rhein und Neckar lagen die Mittelwerte der Konzentrationen von Moschus Xylol im Schwebstoff 1994/1995 bei <2-5 µg/kg TS, die 90-Perzentile bei <2-11,6 µg/kg TS. 1997-1999 war Moschus Xylol bei einer BG von 10 µg/kg TS in den gleichen Flüssen nicht nachweisbar. Moschus Keton wurde 1994 in Schwebstoff der Ruhr/Essen (Filterrückspülschlämme) mit 18 µg/kg TS bestimmt, in der Elbe bei Magdeburg 1996 mit 2-22 µg/kg TS (Median: 6 µg/kg TS). Die Messungen in Donau, Rhein und Neckar ergaben 1997-1999 bei 10 von 117 Proben Werte oberhalb der BG von 10 µg/kg TS (Maximum: 46 µg/kg TS). Diese Werte entsprechen den hessischen Befunden, wenn man die kleinen abwasserreichen Gewässern (Schwarzbach, Geräthsbach, Rodau), in denen deutlich höhere Maxima gemessen wurden, außer Betracht lässt.

Für die *Polyzyklen* können folgende Vergleichsdaten angeführt werden: Im Schwebstoff der Elbe bei Magdeburg wurde 1996 durchschnittlich 500 µg/kg TS HHCB und 400 µg/kg TS AHTN gemessen. Die Median-Werte lagen in Hessen 1996 mit jeweils etwa 490 µg/kg TS in der gleichen Dimension, ohne die kleinen, stark belasteten Gewässer jedoch deutlich niedriger. In Schwebstoffproben aus Rhein, Neckar und Donau von 1997-1999 wurden HHCB und AHTN fast immer nachgewiesen; die Höchstkonzentrationen lagen bei 313 (HHCB) bzw. 199 µg/kg TS (AHTN). Auch dies passt mit den hessischen Werten zusammen, wenn die kleinen abwasserreichen Gewässer ausgeschlossen werden.

ADBI und AHMI wurden in Rhein, Neckar und Donau 1997-1999 nicht nachgewiesen (BG 5 µg/kg TS), ATII in etwa der Hälfte der Messproben mit Werten von 5-38 µg/kg TS (Hessen 2000: 3-67 µg/kg TS). (Angaben nach HLFU 1997 und HLU 2003a)

### 3. Moschusverbindungen im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 1999-2000

Moschusverbindungen wurde bei *industriellen Kläranlagen* im Ablauf-Wasser nur 2000 in der IKA I11 analysiert. Bei einer BG von 0,2 µg/L wurde keine Moschusverbindung gefunden.

Anders bei den 1999 und 2000 untersuchten *kommunalen Kläranlagen* (vgl. Tab. 6.14.3).

#### 3.1 Nitromoschus-Verbindungen

In den kommunalen Kläranlagen war bei einer BG von 0,02 µg/L nur Moschus Keton nachweisbar. Es trat in allen 9 KKA auf, die Spanne reichte von 0,02-0,13 µg/L, die Mittelwerte betragen 0,06 bzw. 0,07 µg/L. Im Wasser der Oberflächengewässer war ebenfalls nur Moschus Keton – und dies nur in wenigen Fällen – nachweisbar.

#### 3.2 Polyzyklische Moschusverbindungen

In den Abläufen der KKA wurden DPMI und ATII nicht nachgewiesen (BG ebenfalls 0,02 µg/L).

Parameter	n >BG	Werte	Mittelwerte
Moschus Xylol	-	<0,02	-
Moschus Ambrette	-	<0,02	-
Moschus Mosken	-	<0,02	-
Moschus Tabeten	-	<0,02	-
Moschus Keton	9	0,02-0,13	0,06/0,07
DPMI	-	<0,02	-
ADBI	7/6	<0,02-0,06	0,02/0,035
AHMI	9	0,02-0,09	0,07/0,05
ATII	-	<0,02	-
HHCB	9	0,47-1,9	1,36/0,85
AHTN	9	0,23-1,5	0,48/0,52

ADBI und AHMI traten meistens (ADBI) bzw. stets auf. Die Mittelwerte lagen bei 0,02-0,035 µg/L bzw. 0,07 und 0,05 µg/L (AHMI). Die HHCB- und AHTN-Werte lagen

mit Maxima bis knapp 2 µg/L um eine Größenordnung über denen der anderen Moschusverbindungen: Die Mittelwerte erreichten um 0,5 µg/L (AHTN) bzw. 0,9-1,4 µg/L (HHCB).

Im Wasser der Oberflächengewässer waren faktisch nur AHTN und HHCB nachweisbar (Konzentrationen um den Faktor 10 bzw. 6 geringer).

### 3.3 Vergleichswerte

Bei 25 kommunalen Kläranlagen im Ruhr-Einzugsgebiet wurden in der ersten Hälfte der 90er Jahre mit durchschnittlich 0,12 µg/L (Moschus-Xylol) bzw. 0,63 µg/L (Moschus Keton) vergleichsweise höhere Gehalte im Ablauf gemessen. Bei 7 KKA im Rheineinzugsgebiet lagen zu diesem Zeitpunkt die durchschnittlichen HHCB-Konzentrationen bei 1,1 µg/L, die AHTN-Konzentrationen bei 1,4 µg/L (vgl. HLfU 1997), was etwa den jüngeren hessischen Befunden entspricht. Bei zwei KKA in NRW wurden 2002/2003 folgende Medianwerte bestimmt: HHCB mit 1,0-1,3 µg/L, AHTN mit 0,24 µg/L und Moschus Keton mit 0,035 µg/L (MUNLV 2004). Aus Ostdeutschland werden für 1999 HHCB-Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen von 2,5-5,7 µg/L und AHTN-Konzentrationen von 0,53-0,61 µg/L (KKA Raum Leipzig) bzw. 3,1-8,1 µg/L für HHCB und 1,2-2,6 µg/L für AHTN (4 KKA aus Sachsen-Anhalt) berichtet (Wiegel et al. 2000), also Werte, die größer als die hessischen sind. Dies gilt auch für die von Heberer/These (2001) gemessenen Konzentrationen bei Berliner Kläranlagen (mittlere Konzentrationen von 7,6 µg/L HHCB und 2,6 µg/L AHTN). Abläufe industrieller Kläranlagen enthielten HHCB und AHTN nur in sehr geringer Konzentration von 0,06-0,22 µg/L (Wiegel et al. 2000).

## 4. Moschusverbindungen im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen 1994-2000

Bei den Klärschlammwerten ist die schwankende und z.T. recht hohe BG zu beachten.

### 4.1 Kommunale Klärschlämme

Wie aus Tab. 6.14.4. ersichtlich, wurden in den kommunalen Klärschlämmen eine Reihe von Moschusverbindungen nicht oder nur geringfügig (in Einzelfällen) nachgewiesen.

Parameter und Probenahmejahre	BG	Zahl der Messwerte	Messwerte >BG	Spanne	Mittelwerte
Moschus Xylol 1994-2000	2-30	64	2	<BG-114	-
Moschus Keton 1994-2000 <sup>1</sup>	2-39	64	24	<BG-232; <sup>2</sup> 100-1.009 <sup>3</sup>	1999:101 <sup>4</sup> 2000: 179 <sup>4</sup>
Moschus Ambrette 1994-2000	8-65	64	-	-	-
Moschus Mosken 1999-2000	12-153	18	-	-	-
Moschus Tibeten 1999-2000	5-29	18	-	-	-
DPMI 1999-2000	3-24	18	-	-	-
ADBI 1999-2000	3	18	18	101-251	191/157
AHMI 1999-2000	3	18	18	202-624	493/322
ATII 1999-2000	10	18	18	382-980	714/488
HHCB 1996-2000	10	45	45	4.254-22.288	6.822-16.930
AHTN 1996-2000	10	45	45	2.844-20.107	4.392-15.450

<sup>1</sup> Werte 1994-1996 ev. um Faktor 2 zu hoch; <sup>2</sup> KKA Ffm-Niederrad und Ffm-Sindlingen: nicht ausgefäulte Schlämme; <sup>3</sup> ausgefäulte Schlämme; <sup>4</sup> nicht ausgefäulte Schlämme

Dies sind Moschus Xylol, Moschus Ambrette, Moschus Mosken und Moschus Tiben sowie DPML. Moschus Keton wurde in über einem Drittel der Proben, die anderen (polyzyklischen) Moschusverbindungen in allen Proben gefunden. Die Moschus Keton-Gehalte der Klärschlämme reichen i.d.R. von <BG bis rd. 230 µg/kg TS. Eine Ausnahme machen die nicht ausgefaulten Rohschlämme der KKA Frankfurt/M.-Niederrad und -Sindlingen mit 100 und 1.000 µg/kg TS.

ADBI, AHMI und ATII können in den kommunalen Klärschlämmen mit dreistelligen µg/kg TS-Gehalten nachgewiesen werden, die HHCB- und AHTN-Gehalte liegen um eine bzw. zwei Potenzen höher (Tab. 6.14.4). Bei HHCB und AHTN nehmen die jährlichen Mittelwerte von 1996 bis 2000 kontinuierlich ab. Sie betragen bei HHCB 1996 rd. 17, 2000 rd. 7 mg/kg TS, bei AHTN 15,5 bzw. 4,4 mg/kg TS. Vergleicht man wie bei den Schwebstoffen der Oberflächengewässer die Jahre 1999/2000 mit den Mittelwerten für 1996-1998, so ergibt sich für AHTN eine durchschnittliche Reduktion auf 44 Prozent, für HHCB auf 50 Prozent. Die Reduktion ist hier etwas schwächer als bei den Schwebstoffen.

Eine Trendangabe für Moschus Keton im nicht ausgefaulten Schlamm (hier liegen durchgehend positive Befunde von 1994 bis 2000 vor) ist wegen der Unsicherheit der Analytik bei den älteren Werten nicht möglich.

In Tab. 6.14.5 werden die Moschusgehalte ausgefaulten und nichtausgefaulten Klärschlämme aus sechs hessischen KKA von 1996 gegenübergestellt. Im ausgefaulten Schlamm sind die Nitromoschuswerte i.d.R. gleich hoch wie im nicht ausgefaulten Rohschlamm; bei Moschus Keton finden sich im Faulschlamm dagegen regelmäßig deutlich niedrigere Werte, was auf anaeroben Abbau des adsorbierten Moschus Keton beim Ausfaulen verweist. Für HHCB und AHTN sind die Ergebnisse widersprüchlich: Bei drei KKA weisen die Faulschlämme geringere, bei drei anderen höhere Gehalte auf als die Rohschlämme.

Parameter	Rohschlamm (nicht ausgefault)	Faulschlamm	Faulschlamm/Rohschlamm
Moschus Xylol	<5-27 (n=5); 27	<5-23	ca. 1
Moschus Ambrette	<9-34	<9-34	ca. 1
Moschus Keton	<8; 84-467 (n=5)	<3-39	<1
HHCB	a) 18.197-20.404 (n=3)	14.112-17.581	<1
	b) 11.603-16.029 (n=3)	18.991-21.626	>1
AHTN	a) 15.325-20.817 (n=3)	14.347-16.178	<1
	b) 3.567-13.387 (n=3)	14.282-20.107	>1

a) KKA Kassel, Fulda, Wiesbaden ; b) KKA Limburg, Hanau, Darmstadt

#### 4.2 Industrielle Klärschlämme

Bei den *industriellen Kläranlagen* wurde Nitromoschusverbindungen nicht bzw. nur in wenigen Fällen nachgewiesen (Moschus Keton); HHCB und AHTN traten regelmäßig mit maximal 180 µg/kg TS auf, d.h. Konzentrationen, die weit geringer sind als jene der KKA (vgl. Tab. 6.14.6).

**Tab. 6.14.6: Moschusverbindungen im Klärschlamm hessischer industrieller Kläranlagen 1994-1998, µg/kg TS (n = 4-6)**

Parameter und Probenahmejahre	BG	Zahl der Messwerte	Messwerte >BG	Spanne
Moschus Xylol 1994-1998	2-22	28	-	-
Moschus Ambrette 1994-1998	2-61	28	-	-
Moschus Keton 1994-1998	2-47	28	3	<BG; 14-91
HHCB 1996-1998	10-14	18	16	<BG; 16-180
AHTN 1996-1998	10	18	16	<BG; 12-188

#### 4.3 Vergleichswerte

In Klärschlammproben aus dem Jahr 2000 von drei Berliner Kläranlagen stellten Heberer/These (2001) Durchschnittsbelastungen von 8,26 (HHCB), 3,56 (AHTN), 0,5 (AHMI), 0,13 (ATII) und 0,26 (ADBI) mg/kg TS fest.

Böhmer et al. (2002) fanden in Belebtschlamm kommunaler Kläranlagen aus den Jahren 2000/2001 HHCB und AHTN in Konzentrationen von 2,7-14,4 (HHCB) bzw. 0,8-4,7 (AHTN) mg/kg TS (Werte im Winter etwas höher als im Sommer). Beide Substanzen machten 95 Prozent am Gesamtgehalt an polyzyklischen Moschus-Verbindungen aus; auf ADBI, ATII und AHMI entfielen rd. 5 Prozent. Deren Konzentrationen erreichten 0,03-0,18 (ADBI), 0,03-0,46 (ATII) bzw. 0,08-0,31 (AHMI) mg/kg TS. Auch hier waren die Winterwerte etwas höher als die Sommerwerte. Ein Vergleich von Belebtschlamm und entwässertem ausgefaultem Schlamm ergab, dass während der Schlammfäulung polyzyklische Moschus-Verbindungen nicht abgebaut werden. In kommunalem Klärschlamm aus Köln lag der HHCB-Gehalt bei 14 mg/kg TS, der AHTN-Gehalt bei 2,3 mg/kg TS. Moschus Xylol wurde nicht gefunden (<6 µg/kgTS), obwohl die Zulaufkonzentration bei einer angenommenen Eliminationsrate von 92 Prozent 90 µg/kg TS hätte erwarten lassen. Die Autoren vermuten Abbau zu (toxischeren) Nitroamino-Verbindungen (MUNLV 2004).

Die angeführten Vergleichswerte aus den Jahren 2000/2001 entsprechen den in Tab. 6.14.4 zusammengestellten hessischen Befunden, wobei zu beachten ist, dass die in den hessischen Klärschlämmen gefundenen, höheren Spitzenbelastungen aus den älteren Proben der Jahre 1996-1998 stammen.

#### 5. Moschusverbindungen in Fisch aus hessischen Oberflächengewässern 1999/2000

In Fisch (Aalfilet) aus hessischen Oberflächengewässern wurden Moschus Xylol, Moschus Keton sowie HHCB und AHTN 1999 und 2000 häufig bis regelmäßig nachgewiesen (ESWE 2003; n=37, vgl. Tab. 6.14.7).

**Tab. 6.14.7: Moschusverbindungen in Fisch (Aalfilet) aus hessischen Oberflächengewässern 1999/2000 (mg/kg Fett; n=37)**

Parameter	Moschusgehalt im Filet in mg/kg Fett	Anteil der Proben >BG in %
Moschus Xylol	<0,02/0,04 - 0,13	54
Moschus Keton	<0,02/0,04 - 0,54	65
HHCB	0,04 - 1,7	97
AHTN	<0,04 - 3,1	97
ATII, AHMI	<0,02/0,04 - 0,5	22
ADBI	nn	-

Die Konzentrationen reichten bei den Nitromoschus-Verbindungen bis 0,13 (Moschus Xylol) bzw. 0,54 mg/kg Fett (Moschus Keton). HHCB und AHTN fanden sich in höheren Konzentrationen bis 1,7 (AHTN) bzw. 3,1 mg/kg Fett (HHCB).

ATII und AHMI wurden seltener und in geringerer Konzentration gefunden, ADBI dagegen nicht.

*Vergleichswerte:* Im Muskelfleisch von Fischen (Aal) aus der Elbe wurden 1997-1999 Konzentrationen zwischen 5 und 350 µg/kg Fett für Moschus Xylol und <5-102 µg/kg Fett für Moschus Keton bestimmt (Wiegel et al. 2000). Rimkus (1999) nennt für Aal aus der Elbe (n=5) einen Gehalt an Moschus Xylol von 10-70 µg/kg Fett und einen Gehalt an Moschus Keton von 10-30 µg/kg Fett. Vergleichbare Werte von 1997 für Moschus Xylol aus der Mulde lagen bei 10-47, aus der Saale bei 5-48 und aus der Schwarzen Elster bei <10 µg/kg Fett; für Moschus Keton betragen sie in Fisch aus der Mulde <10-19, aus der Saale <5-43 und aus der Schwarzen Elster <10 µg/kg Fett (Wiegel et al. 2000).

Bei den Polyzyklen fand Rimkus (1999) in Elb-Aal (n=5) AHTN mit 40-120 µg/kg Fett, HHCB mit 30-90 µg/kg Fett. Im Fett von Fischen, die in 1996-1998 in abwasserbelasteten Gewässern Berlins gefangen wurden, bestimmten Heberer/These (2001) Durchschnittskonzentrationen für HHCB mit 11,2 und für AHTN mit 2,69 mg/kg Fett sowie für ADBI mit 0,096, für ATII mit 0,171 und für AHMI mit 0,114 mg/kg Fett.

Insgesamt gesehen liegen die hessischen Werte weitgehend in der gleichen Größenordnung wie die angeführten Vergleichswerte.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Für Moschusverbindungen liegen keine Zielwerte vor. Für AHTN und HHCB können die im RIVM-Report (van de Plassche/Balk 1997) aus den o. a.  $PNEC_{\text{aqua}}$ -Werten abgeleiteten Qualitätskriterien von 3,5 µg/l (AHTN) und 6,8 µg/L (HHCB) herangezogen werden, die Schwebstoffkonzentrationen von 19 mg/kg TS (AHTN) und 26 mg/kg TS (HHCB) entsprechen. Zum Schutz benthischer Lebensgemeinschaften sollte ein zusätzlicher Sicherheitsfaktor 10 berücksichtigt werden; die QN-Vorschläge betragen dann 0,35 bzw. 0,7 µg/L (so auch im Rahmen einer UBA/LAWA-Studie vorgeschlagen).

### *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Trendaussagen sind bei den *Wasserproben* aus hessischen Oberflächengewässern nicht möglich, da nur Daten für zwei Jahre vorliegen. Die hessischen Werte haben die gleiche Größenordnung wie die meisten Vergleichswerte aus anderen Bundesländern, liegen aber unter den Moschus-Gehalten in den großstädtisch geprägten, abwasserreicheren Berliner Gewässern.

Bei den *Schwebstoffuntersuchungen* können Trendaussagen für die Nitromoschus-Verbindungen nicht gemacht werden, wohl aber für die beiden mengenmäßig relevanten polyzyklischen Moschusduftstoffe HHCB und AHTN. Hier zeigt der Vergleich bei elf 1996-2000 kontinuierlich beprobten Gewässern einen deutlichen Konzentrationsrückgang; die Mittelwerte für 1999/2000 liegen im Schnitt deutlich unter 50 Prozent der Mittelwerte für 1996-1998 (AHTN: 34 Prozent; HHCB: 41 Prozent). Die Re-

duktion ist bei stärker belasteten, abwasserreichen Gewässern ausgeprägter als bei den weniger belasteten Gewässern. Dieser Trend zeigt sich ebenfalls bei dem abwasserreichen Geräthsbach (Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau) für AHTN wie HHCB, aber auch für Moschus Keton. Die hessischen Schwebstoffwerte sind gegenüber Vergleichswerten aus anderen Bundesländern nicht auffällig, wenn nach Größe und Abwasserbelastung ähnliche Gewässer betrachtet werden.

Bei den *kommunalen Kläranlagenabläufen (Wasser)* war von den Nitromoschus-Verbindungen nur Moschus Keton nachweisbar, von den Polyzyklen ADBI, AHMI; HHCB und AHTN. Da nur Daten für zwei Jahre verfügbar sind, kann über einen Trend nichts gesagt werden. Die Konzentrationen waren gegenüber (z.T. allerdings etwas älteren) Vergleichsdaten aus anderen Bundesländern eher niedrig.

*Kommunale Klärschlämme:* Der für die Schwebstoffwerte der Oberflächengewässer konstatierte abnehmende Trend bei HHCB und AHTN kann auch beim Klärschlamm beobachtet werden und ist hier nur wenig schwächer ausgeprägt: Abnahme bei HHCB auf etwa 50 Prozent, bei AHTN auf 44 Prozent (jeweils Durchschnitt 1999/2000 zu 1996-1998). Für die anderen Moschusduftstoffe im Klärschlamm sind Trendaussagen nicht möglich (z.T. nicht nachgewiesen, z.T. zu wenige Werte, z.T. – Moschus Keton – unsichere Analytik bei den älteren Werten). Die Vergleichswerte aus anderen Bundesländern entsprechen den hessischen kommunalen Klärschlammbelastungen mit Moschusverbindungen ziemlich genau.

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Kommunale Kläranlagen stellen einen Eintragspfad für synthetische Moschusverbindungen in Oberflächengewässer dar; ihre Ablaufkonzentrationen sind wesentlich höher als die der untersuchten industriellen KA (Konsumprodukte).

Für Moschusverbindungen gibt es keine verbindlichen Zielwerte für das aquatische Milieu. Die Bewertung ist daher auf den Vergleich mit ökotoxikologischen Daten bzw. PNEC-Werten und die daraus abgeleiteten, o.a. QN-Vorschläge für AHTN und HHCB angewiesen. Zugleich ist zu berücksichtigen, dass auf Grund des o.a. Schwebstoff-Wasser-Verteilungsgleichgewichts die im Schwebstoff enthaltene Menge an Moschusverbindungen nur einen untergeordneten Anteil der in der Gesamtwasserprobe enthaltenen Moschusverbindungen ausmacht. Die Schwebstoffwerte sind, soweit entsprechende Daten verfügbar sind, für die Trendbeurteilung wichtig; sie zeigen für die quantitativ entscheidenden polyzyklischen Verbindungen AHTN und HHCB in Oberflächengewässern und im Klärschlamm einen vergleichbaren Trend zu niedrigeren Konzentrationen. Diese Aussage steht natürlich unter dem Vorbehalt des niedrigen Anteils der schwebstoffgebundenen Moschusverbindungen am Gesamtgehalt der Oberflächenwässer.

Die Konzentrationsbewertung erfolgt anhand der Moschus-Konzentrationen in der wässrigen Phase (Tab. 6.14.8).

Die Konzentrationen im Oberflächenwasser liegen generell unter den PNEC-Werten: Der Abstand beträgt bei den Nitromoschus-Verbindungen zwei Größenordnungen. Bei AHTN und HHCB beträgt er für die Spitzenwerte nur eine Größenordnung. Die Spitzenwerte bewegen sich damit in der Größenordnung der QN-Vorschläge von 0,4 (AHTN) bzw. 0,7 (HHCB) µg/L.

**Tab. 6.14.8: Vergleich von PNEC<sub>aqua</sub>-Werten für Moschusverbindungen und Moschus-Konzentrationen im Wasser von Oberflächengewässern und Kläranlagenabläufen (µg/L)**

Parameter	PNEC <sub>aqua</sub> (µg/L)	Konzentration (µg/L) in	
		Oberflächengewässern	Ablaufwasser von kommunalen Kläranlagen
Moschus Xylol	1,1	<0,02	<0,02
Moschus Keton	6,3	<0,02-0,04	0,02-0,13
AHTN	3,5	<0,02-0,22	0,23-1,5
HHCB	6,8	0,03-0,55	0,47-1,9
ADBI,	-	<0,02	<0,02-0,06
DPMI, ATII	-	<0,02	<0,02
AHMI	-	<0,02-0,03	0,02-0,09

Im Ablaufwasser der kommunalen Kläranlagen wurden maximale Konzentrationen an Moschusverbindungen erreicht, die im Fall von AHTN und HHCB in der Größenordnung der PNEC-Werte und damit oberhalb der angeführten QN-Vorschläge für Oberflächengewässer liegen. Insgesamt sind die in den Oberflächengewässern vorgefundenen AHTN- und HHCB-Konzentrationen daher nicht als unproblematisch anzusehen.

Für die geringvolumigen polyzyklischen Moschusverbindungen liegen keine PNEC-Werte vor. Die (relativ wenigen) verfügbaren ökotoxikologischen Daten verweisen auf eine ähnliches Toxizitätspotential wie bei AHTN und HHCB, so dass anzunehmen ist, dass zwischen Wirkwerten und den niedrigeren Gewässerkonzentrationen ein Abstand von wenigstens zwei Größenordnungen gegeben ist. Bei ADBI beträgt der Abstand zwischen den niedrigsten Wirkwerten für Copepoden-Larven (100-160 µg/L) und der höchsten Ablaufkonzentration bei kommunalen Kläranlagen (0,06 µg/L) mehr als drei Größenordnungen.

Die vorliegenden Fisch-Daten zeigen die Bioverfügbarkeit sowohl von Nitromoschus-Verbindungen wie von polyzyklischen Moschusverbindungen in den Oberflächengewässern. Dies gilt auch für die vom Mengeneinsatz her untergeordneten Verbindungen ATII und AHMI. Auch dies ist ein Hinweis darauf, dass diese sich durch Persistenz, hohe Lipophilie, Akkumulationsfähigkeit und toxisches Potential – incl. Abbauprodukte mit höherer Toxizität und niedrigerem PNEC, vgl. 4-Amino-Xylol – auszeichnenden synthetischen Verbindungen durch weniger problematische Duftstoffe ersetzt werden sollten.

## VI. Lit.

- W. Böhmer et al., Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden. Bd. I: Screening-Untersuchungen Klärschlamm (Vorhabenteil A), Fraunhofer-Institut für Molekulare Biologie und Angewandte Oekologie (UBA F&E-Vorhaben 29971237), Schmallenberg 2002
- H.-J. Brauch et al., Untersuchungen zum Vorkommen von Xenobiotika in Schwebstoffen und Sedimenten Baden-Württembergs. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrg.), Oberirdische Gewässer, Gewässerökologie Bd. 67, Karlsruhe 2001
- M. Breitholz et al., Effects of four synthetic musks on the life cycle of the harpacticoid copepod *Nitocra spinipes*, in: Aquatic Toxicology 63, 2003, S. 103-118



- EPFL (Swiss Federal Institute of Technology Lausanne), Projekt SEA (Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungsanlagen), Stoffdatenblätter HHCB, AHTN, ADBI, AHMI, AITI, o.J.
- H. D. Eschke et al., Organische Xenobiotika und Schwermetalle in Fischen aus dem Einzugsgebiet der Ruhr, in: Ruhrwassergüte 1994, Ruhrverband (Hrg.), Essen, S. 62-68
- H. D. Eschke et al., Nachweis und Quantifizierung von polycyclischen Moschus-Duftstoffen mittels Ion-Trap GC/MS/MS in Humanfett und Muttermilch, in: Deutsche Lebensmittel-Rundschau 91, 1995, S. 375-379
- H. D. Eschke, Ruhr-Verband/Essen, pers. Mitt. 2002
- ESWE (ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie, Wiesbaden), Schadstoffe in Fischen hessischer Fließgewässer, unveröff. Daten des HLUG, Wiesbaden 2003
- R. Gatermann et al., Occurrence of Musk Xylene and Musk Ketone Metabolites in the Aquatic Environment, in: Chemosphere 36, 1998, S. 2535-2547
- Th. Heberer et al., Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin, Part III: Determination of synthetic musks in Berlin surface water applying solid-phase microextraction (SPME), in: Acta Hydrochim. Hydrobiol. 27, 1999, S. 150-156
- Th. Heberer/A. These, Distribution and Fate of Polycyclic Musk Compounds in the Aquatic Environment in Berlin, Germany, MS, 2001 (Vortrag Wasserchem. Ges., Bad Wildungen 2001)
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HlfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analyseergebnisse, HLUG [Wiesbaden 2003]
- IKW (Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V.), Frankfurt/M., Dr. Strömer, pers. Mitt. 2002
- IUCLID 2000: IUCLID Dataset 1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,6,8,8,-hexamethyl-2-naphthyl)ethan-1-one, CAS-No. 1506-02-1, 18-2-2000, Europeans Chemical Bureau
- T. Kupper et al., Concentrations and specific loads of polycyclic musks in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland, in : Chemosphere 54, 2004, S. 1111-1120

- Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz, Mainz, Messdaten, schriftl. Mitt. an das HLUG, 2002
- B. B. Mogensen et al., Musk Compounds in the Nordic environment, TemaNord 2004 :503, Kopenhagen 2004
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- OSPAR Commission, Musk xylene and other musks, Hazardous Substances Series, 2004
- E. J. van de Plassche/F. Balk, Environmental risk assessment of the polycyclic musks AHTN and HHVB according to the EU-TGD. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven/NL, 1997, report no. 601503008
- RA 2003a: European Union Risk Assessment Report Musk Ketone, CAS-No.: 81-14-1, Final Draft June 2003
- RA 2003b: European Union Risk Assessment Report Musk Xylene, CAS-No.: 81-15-2, Final Draft June 2003
- G. G. Rimkus, Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment, in: Toxicology Letters 111, 1999, S. 37-56
- G. G. Rimkus, R. Gatermann, H. Hühnerfuss, Musk xylene and musk ketone amino metabolites in the aquatic environment, in: Toxicology Letters 111, 1999, S. 5-15
- G. G. Rimkus et al., Synthetic Musk Fragrances in the Environment. The Handbook of the Environmental Chemistry Vol. 3-X, Berlin u.a. [Springer] 2004
- G. Rippen, Handbuch der Umweltchemikalien, 52. Erg. Lieferung, 2000
- Ruhrverband (Hrg.), Ruhrwassergüte 1994, Essen [Eigenverlag Ruhrverband] 1995
- SCCNFP, Opinion of The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for Consumers concerning 6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetraline (AHTN), v. 17. September 2002; Opinion of The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for Consumers concerning Hexahydro-hexamethyl-cyclopenta-2-benzopyran (HHCB), v. 17. September 2002 (siehe [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sccp/out176\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sccp/out176_en.pdf) bzw. [.../out179\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sccp/out179_en.pdf))
- C. Sommer, Gaschromatographische Bestimmung von Nitromoschusverbindungen in Kosmetika und Waschmitteln, in: Deutsche Lebensmittel-Rundschau 89, 1993, S. 108-111
- J. W. Task et al., Environmental Risk Assessment of Musk Ketone and Musk Xylene in the Netherlands in Accordance with the EU-TGD, in: Chemosphere 35, 1997, S. 2973-3002
- Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie, Jena, Messdaten, schriftl. Mitt. an das HLUG, 2002
- S. Wiegel et al., Synthetische Moschus-Duftstoffe in der Elbe, ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2000
- M. Winkler et al., Fate of artificial Musk fragrance associated with suspended particulate matter (SPM) from the river Elbe (Germany) in comparison to other organic contaminants, in: Chemosphere 37, 1998, S. 1139-1156
- L. Wollenberger et al., Inhibition of larval development of the marine copepod *Acartia tonsa* by four synthetic musk substances, in: Sci. Total Environ. 305, 2003, S. 53-64

## 6.15 Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1992), S. 121-123  
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 79-80

### I. Allgemeine Angaben

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurden 1991 und 1992 folgende aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffe im Wasser hessischer Oberflächengewässer sowie im Ablauf (Wasser) kommunaler Kläranlagen untersucht (in Klammern: oft gebrauchte Synonyme sowie Abkürzungen):

Dichlormethan (Methylenchlorid)	Trichlormethan (Chloroform)	Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)
1,2-Dichlorethan (Ethylenchlorid)	1,1,1-Trichlorethan	Trichlorethen (Trichlorethylen)
Tetrachlorethen (Perchloräthylen)		

Die untersuchten aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffe besitzen Siedepunkte zwischen 40° und 120° C und rechnen damit zu den leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) bzw., da es sich ausnahmslos um chlorierte Verbindungen handelt, zu den leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW).

Die hier zu behandelnden Chlormethane, -ethane und -ethene aus der Gruppe der LHKW sind di- bis tetrachlorierte Aliphate. Sie sind recht gut wasserlöslich und in abgestuftem Maße für aquatische Organismen toxisch. Alle Verbindungen bis auf 1,1,1-Trichlorethan haben bei Säugern mutagene und kanzerogene Wirkung. Sie stellen u.a. industrielle Zwischenprodukte dar, wurden und werden z.T. noch als Löse-, Entfettungs- und Extraktionsmittel verwendet und spielten eine bedeutende Rolle in der Oberflächenreinigung der Metall- und Elektroindustrie sowie bei chemischen Reinigungen.

Dichlormethan, Trichlormethan und 1,2-Dichlorethan sind prioritäre Stoffe der WRRL. Für sämtliche LHKW bestehen Qualitätsziele nach 76/464/EWG für die Wasserphase, für alle mit Ausnahme von Dichlormethan und 1,1,1-Trichlorethan auch Qualitätsnormen entspr. WRRL (vgl. Übersicht 6.07.2). Zur Stoff-Regulierung sh. weiter unten.

Die LHKW wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen in Hessen schon ab 1985 gemessen (vgl. Kröber/Häckl 1990). Die 1991 und 1992 durchgeführten Messungen wurden in den Folgejahren nicht mehr weitergeführt, da nur relativ wenig positive Befunde auftraten. Aktuelle Messdaten zu LHKW in Oberflächengewässern liegen aus den Messprogrammen nach WRRL und 76/464/EWG vor (s.u.).

## II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.15.1: Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe – Messdaten 1991/92</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- Gewässer:</b> Wasser	Dichlormethan, Trichlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan	1991/1992	3 bzw. 9 Gewässer mit 10 bzw. 15 Messstellen
	Tetrachlormethan, 1,2- Dichlorethan	1992	9 Gewässer mit 15 Mess- stellen
<b>2. Kommunale Kläranlagen:</b> Ablauf/Zulauf (Wasser)	Dichlormethan, Trichlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan	1991/1992	1991 2 KKA, 1992 12 KKA. Bei 2 KKA auch Beprobung des Zulaufs.
	Tetrachlormethan, 1,2- Dichlorethan	1992	12 KKA. Bei 2 KKA auch Beprobung des Zulaufs.

Zum aktuellen Vergleich können Messwerte für 2001 aus dem hessischen Messprogramm nach §3 der Qualitätsziel-Verordnung und Art. 7 der Richtlinie 76/464/EWG herangezogen werden.

## III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Die LHKW waren in der Vergangenheit gängige, vielfach benutzte Lösungs- und Extraktionsmittel (Metalloberflächenreinigung, Entfettung, Entlackung, Chemischreinigungs- und Textilausrüstungsanlagen, Extraktionsanlagen der pharmazeutischen Industrie u.a.). Daneben werden sie auch als Ausgangsstoff und Zwischenprodukte bei industriellen Synthesen verwendet. Seit den 90er Jahren greifen jedoch eine Reihe von Anwendungsverböten und Substitutionsgeböten (BGFE 2000; Hertlein et al. 2000). In der Metalloberflächenreinigung sind nach dem Verbot von 1,1,1-Trichlorethan gem. FCKW-Halon-Verbotsverordnung (1991) und der endgültigen Produktionseinstellung in Europa (1995), dem Verbot der offenen Anwendung von CKW (Dichlormethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen) und dem sukzessiven Wegfall von Sonderregelungen für Klein- und Altanlagen lt. 2. BImSchV nur noch Dichlormethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen in geschlossenen Anlagen zugelassen, in Textilreinigungsanlagen nur noch Tetrachlorethen. Als Lösemittelbestandteile in Lacken und Farben spielen CKW keine wesentliche Rolle mehr, in Klebstoffen nur noch in Randbereichen für industrielle Verwendungen (Trichlorethen und Dichlormethan). In technischen Aerosolen und Abbeizern findet Dichlormethan dagegen noch Verwendung. Für Extraktion von Fetten aus Tier- und Pflanzenteilen dürfen nach der 2.BImSchV nur noch Tetrachlorethen und Dichlormethan verwendet werden.

Der Absatz von chlorierten Lösemitteln (Dichlormethan, Tri- und Tetrachlorethen; Neeware) ist seit Mitte der 90er Jahre rückläufig (europäische Ebene 2000 zusammen 291.000 Tonnen; ECSA 2001). 1,1,1-Trichlorethan durfte ab 1995 nicht mehr eingesetzt werden. Die Neueinstufung von Trichlorethen als krebserzeugend (EG-Kategorie 3) im Jahr 2001 hat zu einem weiteren Absatzrückgang geführt. Dichlormethan stellt gegenwärtig mit rd. 60 Prozent das Hauptprodukt dar (ECSA 2004).

Die Eintragswege der LHKW in Fließgewässer setzen sich grundsätzlich zusammen aus industriellem und häuslichem Abwasser, Altlasten und Ausregnen aus der Atmosphäre. Pro Stoff liegen recht unterschiedliche Muster bezüglich der Eintragspfade vor. *Dichlormethan* gelangte in der Vergangenheit hauptsächlich durch die private und gewerbliche Anwendung von Produkten, die als Wasch- und Reinigungsmittel gelten, in die Gewässer (BLAU 1995). Eine Bilanzierung für das Rheineinzugsgebiet 1985 (Haberer 1991) ergab folgende Eintragswege: Die industrielle Herkunft betrug bei *Chloroform* 83 Prozent, bei *Tetrachlormethan* 70 Prozent und bei *1,2-Dichlorethan* 98 Prozent. *1,1,1-Trichlorethan* stammte zu je ca. einem Drittel aus industriellen, kommunalen und diffusen Einleitungen. Bei *Trichlorethen* und *Tetrachlorethen* stellten die kommunalen und diffusen Einleitungen die Haupteinträge dar.

Die deutliche Minderung des LHKW-Einsatzes zeigt sich auch in der heute nur noch relativ kleinen Zahl der Einleitungsgenehmigungen. Für die gesamte Bundesrepublik führt die entsprechende Übersicht des Umweltbundesamtes (UBA 2003) je eine Direkteinleitungsgenehmigung in Oberflächengewässer für Tetrachlormethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen auf (alle in die Elbe), 31 Direkteinleitungsgenehmigungen für Trichlormethan (darunter 4 in den Rhein) und 10 Direkteinleitungsgenehmigungen für 1,2 Dichlorethan (davon 8 in den Rhein). Ableitungsgenehmigungen in die Kanalisation (Indirekteinleitung) gibt es je eine für Trichlorethen und Tetrachlorethen, drei für 1,2-Dichlorethan und 10 für Trichlormethan (ebenfalls gesamtes Bundesgebiet).

Insgesamt sind die LHKW-Konzentrationen in Oberflächengewässern seit den achtziger Jahren bis Mitte der 90er Jahre bereits erheblich zurückgegangen (Brauch/Jülich 1996). Dies zeigt sich auch an den Einträgen aus Punktquellen in den Rhein (vgl. Tab. 6.15.1).

Parameter	1985	1992	1996
Trichlormethan	104.000	9.192	2.834
Tetrachlormethan	18.750	92	k.A.
1,2-Dichlorethan	49.500	941	k.A.
Trichlorethen	20.590	777	k.A.
Tetrachlorethen	26.750	1.226	k.A.

Ergebnis des Aktionsprogramms Rhein, deutsche Beiträge zum Inventar. Quelle: UBA 2003.

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität:

Zu den LHKW bzw. LCKW liegt eine umfangreiche Literatur vor (zu allen hier besprochenen LCKW sind z.B. BUA-Monographien erschienen). Übers. 6.15.2 enthält ausgewählte Stoffdaten zu physikalisch-chemischen Eigenschaften, Ökotoxizität/Toxizität und Abbaubarkeit von LCKW.

Die leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe sind recht gut wasserlöslich, wobei die Löslichkeit mit steigendem Chlorierungsgrad abnimmt. Die Dampfdrücke liegen zwischen 1,9 (Tetrachlorethen) und 48 kPa (Dichlormethan), sind also hoch („leichtflüchtige“ Verbindungen). Die LCKW gasen daher relativ rasch aus Oberflächengewässern aus.

Eine Bioakkumulation ist angesichts der niedrigen  $\log K_{ow}$  nicht zu erwarten. Alle Verbindungen sind biologisch nicht leicht abbaubar. Die aquatische Toxizität – hier bezogen auf Daphnien und Fische – ist unterschiedliche ausgeprägt: Der  $EC_{50}$  (24h) für Daphnien reicht von 17 mg/L (Trichlorethen) bis 2,3 g (Dichlormethan), der  $LC_{50}$ -Wert

bei Fischen (48h) von 13-95 (Tetrachlormethan) bis 528 mg/L (Dichlormethan). Alle hier behandelten LCKW sind schädlich bzw. giftig für aquatische Organismen. Ihre abgestufte Toxizität schlägt sich in unterschiedlich strengen Grenzwerten für das Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaften“ nieder (vgl. Übers. 16.1.5.3).

Die hohe Flüchtigkeit relativiert die (akute) aquatische Toxizität der LCKW in Oberflächengewässern etwas, insofern wegen der Ausgasung keine längerfristige Exposition zu erwarten ist. Die LCKW sind generell in die Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) eingeordnet, Dichlormethan in WGK 2 (wassergefährdend).

<b>Übersicht 6.15.2: Aliphatische HKW – ausgewählte Stoffdaten</b>					
Parameter	Wasserlöslichkeit	log K <sub>ow</sub>	Ökotoxikologie	Mutagenität/ Kanzerogenität	Abbaubarkeit
Dichlormethan	13,2 g/L	1,5 (ber.)	Daphnia: EC <sub>50</sub> 2.270 mg/L (24h); Fisch: LC <sub>50</sub> 528 mg/L (48h); 220 mg/L (96h)	Hinweise auf mutagene Wirkung; begründeter Verdacht auf kanzerogene Wirkung im Tierexp. EG K.3, MAK: 3B	biologisch nicht leicht abbaubar
Trichlormethan	8,2 g/L	2,02	Daphnia: EC <sub>50</sub> 290 mg/L (24h), 29 mg/L (96h); Fisch: LC <sub>50</sub> 162-191 mg/L (48h); 18 mg/L (96h)	vermutlich nicht mutagen; im Tierexp. kanzerogen. EG K 3, MAK: 4	biologisch nicht leicht abbaubar
Tetrachlormethan	785 mg/L	2,5 (ber.)	Daphnia: EC <sub>50</sub> 721 mg/L (24h); Fisch: LC <sub>50</sub> 13-95 mg/L (48h); 27 mg/L (96h)	Keine Hinweise auf mutagene Wirkung; im Tierexp. kanzerogen. EG K 3, MAK: 4	biologisch nicht leicht abbaubar
1,2-Dichlorethan	8,9 g/L	1,7 (ber.), 1,48	Daphnia: EC <sub>50</sub> 160-220 mg/L (48h); Fisch: LC <sub>50</sub> 118 mg/L (48h); 430 mg/L (96h)	Mutagen; im Tierexp. kanzerogen. EG K 2, MAK: 2	biologisch nicht leicht abbaubar
1,1,1-Trichlorethan	950 mg/L	2,43	Daphnia: EC <sub>50</sub> 57,6/59,6 mg/L (48h); Fisch: LC <sub>50</sub> 105 mg/L (96h)	Vermutlich nicht mutagen, nicht kanzerogen.	biologisch nicht leicht abbaubar
Trichlorethen	1 g/L	2,3-3,0	Daphnia: EC <sub>50</sub> 17 mg/L (24h); Fisch: LC <sub>50</sub> 182 mg/L (48h); 42 mg/L (48h)	Krebserzeugend EG K 2, MAK: 1	biologisch nicht leicht abbaubar
Tetrachlorethen	150 mg/L	2,7-2,95 (ber.)	Daphnia: EC <sub>50</sub> 147 mg/L (24h), 18-147 mg/L (48h); Fisch: LC <sub>50</sub> 15,9 mg/L (48h); 5,8 mg/L (96h)	Hinweise auf mutagenes Potential; Anhaltspunkte für kanzerogenes Potential. EG K 3, MAK: 3B	biologisch nicht leicht abbaubar

(ber.): berechnet. Zusammengestellt nach Koch 1995, UBA 1996, BGFE 2000, Applied Biosystems 2002, DFG 2004.

Die LCKW haben ein unterschiedliches mutagenes und kanzerogenes Potential. Henschler (1994) weist in seiner Übersichtsmonographie für alle hier in Rede stehenden chlorierten Methan-, Ethan- und Ethenderivate mit Ausnahme von 1,1,1-

Trichlorethan mutagene und kanzerogene Potenz nach, die eindeutig, insgesamt aber relativ schwach ausgeprägt ist und sich in den verschiedenen Testsystemen z.T. stark variierend darstellt. Bei 1,1,1-Trichlorethan, dessen ansonsten nicht-mutagene und nicht-kanzerogene Wirkung bei Säugern aus dem Abbaumechanismus erklärt werden kann, wird allerdings eine gentoxische Wirkung im Zelltransformationstest festgestellt.

Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan und Tetrachlorethen sind nach Richtlinie 67/548/EWG als „Stoffe, die wegen möglicher krebserzeugender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben...“, eingestuft (EG-Kategorie 3), 1,2-Dichlorethan sowie Trichlorethen seit 2001 in EG-Kategorie 2 („Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten...“). Trichlorethen wurde von der MAK-Kommission in die Krebskategorie 1 („Stoffe, die beim Menschen Krebs erzeugen...“) eingeordnet. Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorethen sind nach 91/155/EWG als umweltgefährlich eingestuft.

Insgesamt folgt aus den stofflichen Eigenschaften der LHKW (Wasserlöslichkeit, Ausgasungsverhalten; Toxizität), dass sie primär ein Problem für die Arbeitsumwelt (Inhalation, dermale Resorption) und für die Boden-/Grundwasserbelastung (vgl. Michels et al. 2001) darstellen, weniger für Oberflächengewässer.

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

<b>Übersicht 6.15.3: Aliphatische HKW – Bewertungsgrundlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte : QZ/QN/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	Dichlormethan	10 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL; LAWA (A)
		20 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		1 µg/L	LAWA (T)
	Trichlormethan	12 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
		2,5 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		0,8 µg/L	LAWA (A); IKSE (A)
		0,6 µg/L	IKSR (A)
		1 µg/L	LAWA (T); IKSE (T,F,B)
	Tetrachlormethan	12 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		7 µg/L	LAWA (A)
		3 µg/L	LAWA (T)
		1 µg/L	IKSE (A,T,F,B); IKSR (T,A)
	1,2-Dichlorethan	10 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		2 µg/L	LAWA (A)
		1 µg/L	LAWA (T), IKSR (T), IKSE (A, T, F, B)
	1,1,1-Trichlorethan	10 µg/L	76/464/EWG
		100 µg/L	LAWA (A)
		1 µg/L	LAWA (T); IKSR (T)
	Trichlorethen	10 µg/L	76/464 EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		20 µg/L	LAWA (A)
		1 µg/L	LAWA (T); IKSE (A,T,F,B); IKSR (T)
Tetrachlorethen	10 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008	
	40 µg/L	LAWA (A)	
	1 µg/L	LAWA (T); IKSE (A,T); IKSR (T)	

(A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (B) Schutzgut Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen; (F): Schutzgut Fischerei; (T): Schutzgut Trinkwasserversorgung.

Für sämtliche LHKW bestehen Qualitätsziele nach 76/464/EWG für die Wasserphase und (mit Ausnahme von 1,1,1-Trichlorethan) Qualitätsnormen nach WRRL in gleicher Höhe. Die UQN nach WRRL von 2008 entsprechen i.d.R. diesen Werten, sind bei Trichlormethan dagegen deutlich niedriger, bei Dichlormethan höher als diese Zielwerte (vgl. Übersicht 6.07.2). Dazu kommen zahlreiche weitere Zielvorgaben von LAWA und Flussgebietsgemeinschaften.

Die für LHKW bestehenden Normvorschläge für Klärschlämme (Schnaak 1991; LUFA Hameln 1997) werden hier nicht aufgeführt, da im Rahmen der Orientierenden Messungen keine Klärschlämme beprobt wurden.

#### **IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends**

##### **1. Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1991/1992 und 2001**

###### *1.1 Die Ergebnisse 1991/1992*

1991 wurden drei Gewässer (Rhein, Main, Rodau) an insgesamt 10 Messstellen beprobt (BG zwischen 0,2 und 1 µg/L, für Dichlormethan 5 µg/L). Dabei wurden LHKW in einer Reihe von Fällen nachgewiesen: In zwei Rheinproben konnten geringe Mengen an Chloroform (0,8 µg/L) festgestellt werden. In Main, Rhein und Rodau wurden Tri- und Tetrachlorethen sowie 1,1,1-Trichlorethan mit Werten von 0,2-7 µg/L gemessen. Ein höherer Einzelfund von 5,1 µg/L Dichlormethan im Rhein 1991 bei einer Bestimmungsgrenze von 5 µg/L *kann* vorgetäuscht sein.

Parameter	Messjahre	Zahl der Messwerte 1991/1992	Anzahl Messwerte >BG 1991/1992	BG (µg/L) 1991/1992
Dichlormethan	1991/1992	10/15	1/0	5/1
Trichlormethan	1991/1992	10/15	2/1	0,5/0,05
Tetrachlormethan	1992	15	0	0,05
1,2-Dichlorethan	1992	15	0	1
1,1,1-Trichlorethan	1991/1992	10/15	7/0	0,2/0,05
Trichlorethen	1991/1992	10/15	4/1	0,2/0,05
Tetrachlorethen	1991/1992	10/15	9/4	0,2/0,05

Insgesamt war die Zahl positiver Befunde (Messwerte >BG) jedoch gering: Dichlormethan: 1 von 10; Trichlormethan: 2 von 10, Trichlorethen: 4 von 10. Nur bei Tetrachlorethen (9 von 10) und 1,1,1-Trichlorethan (7 von 10) gab es 1991 häufig positive Nachweise.

1992 (neun Gewässer mit 15 Messstellen) waren die sieben untersuchten LHKW in den hessischen Fließgewässern fast nirgends nachweisbar (bei einer niedrigeren BG von 0,05-1 µg/L je nach Substanz); lediglich in Main und Rodau traten Tetrachlorethen und in einer Rheinprobe Trichlormethan und -ethen im Bereich von 0,1-1,3 µg/L auf.

###### *1.2 Zielwertüberschreitungen*

Die seinerzeit gültigen Zielvorgaben für aquatische Lebensgemeinschaften der LAWA (vgl. Übers. 6.15.3) wurden in keinem Fall überschritten. Die im Vergleich zu den LAWA-Zielvorgaben (A) höheren QN nach VO-WRRL bzw. UQN für prioritäre Stoffe nach WRRL bei Dichlormethan (10 µg/L; UQN nach WRRL: 20 µg/L), Trichlormethan



(12 µg/L bzw. 2,5 µg/L UQN nach WRRL), Tetrachlormethan (12 µg/L) und 1,2-Dichlorethan (10 µg/L) werden gleichfalls eingehalten. Dies gilt ebenfalls für die mit 10 µg/L niedrigeren Zielwerte für Tri- und Tetrachlorethen (76/464/EWG; QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL von 2008) sowie das QZ nach 76/464/EWG von 10 µg/L für 1,1,1-Trichlorethan.

Im Fall von Trichlormethan wurde 1991 die LAWA-ZV von 0,8 µg/L (A) an zwei Messstellen im Rhein gerade erreicht. Die beiden Befunde lagen über dem Zielwert der IKSR von 0,6 µg/L. Bei Trichlorethen wurden im Main drei Werte zwischen 1,5 und 4,3 µg/L gemessen, die etwas oberhalb der niedrigen ZV der IKSE für aquatische Lebensgemeinschaften von 1 µg/L lagen und auch den Trinkwasserversorgungs-Grenzwert der LAWA (ebenfalls 1 µg/L) verletzten. Bei Tetrachlorethen trat nur im Main 1991 drei mal (Werte zwischen 2,4 und 6,3 µg/L) und 1992 einmal (mit 1,3 µg/L) ein Befund über dem Zielwert für aquatische Lebensgemeinschaften der IKSE und dem Trinkwasserversorgungs-Grenzwerte von LAWA u.a. auf.

### 1.3 Vergleichswerte

Für den *Beprobungszeitraum 1990-1993* liegen Daten aus 16 Bundesländern vor, die mit den o.a. hessischen Daten verglichen werden können. Der 90-Perzentil-Wert lag bei 1,1,1-Trichlorethan stets unter 1 µg/L, bei 1,2-Dichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen vereinzelt über 1 µg/L, bei Tetrachlormethan vereinzelt über 3 µg/L und bei Dichlormethan und Trichlormethan häufiger über 1 µg/L. Die hessischen Werte waren demgegenüber absolut nicht auffällig.

*Weitere hessische Daten:* 1995 wurde bei den wöchentlichen Beprobungen des Main (Bischofsheim) von den LHKW wurde nur noch Tetrachlorethen in über der Hälfte der Proben gefunden; der 90-Perzentilwert lag bei 0,2 µg/L (1990: 0,7 µg/L). Nur gelegentlich waren Tetrachlormethan und Trichlormethan nachweisbar. Im Gegensatz dazu wurde Trichlormethan in 14-tägigen Rhein-Stichproben an der Untersuchungsstation Mainz-Wiesbaden 1995 regelmäßig mit Werten von 0,1-0,4 µg/L gemessen (nach HLfU 1997).

2001 lagen bei den Beprobungen im Rahmen des hessischen Messprogramms nach Art. 7 der Richtlinie 76/464/EWG (elf Oberflächengewässer, 13 Messorte, zwischen 1 und 4 Proben/a) sämtliche Befunde unter der BG (mit einer einzigen Ausnahme: Tetrachlorethen wurde einmal in der Nidda mit 0,1 µg/L nachgewiesen):

- 1,2-Dichlorethan <2 µg/L, in Fulda und Lahn bei je einer von vier Messungen <5 µg/L;
- Dichlormethan: <5 µg/L;
- Tetrachlorethen: <0,1 µg/L (Ausnahme: einmal 0,1 µg/L, Nidda);
- Trichlormethan (Chloroform): <0,3 µg/L;
- Trichlorethen, 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlormethan: <0,1 µg/L.

*LAWA-Messstellen:* An den LAWA-Messstellen traten 1995-1997 in der Bundesrepublik bei Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorethen keine Überschreitungen der in Übers. 6.15.3 aufgeführten LAWA-Zielvorgaben für das Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaften“ auf. Bei Dichlormethan (LAWA-ZV: 10 µg/L) und Trichlorethen (ZV: 20 µg/L) wurde die ZV je einmal in den drei Jahren überschritten (<1 Prozent der Befunde), bei 1,2-Dichlorethan (ZV: 2 µg/L) an insgesamt fünf Messstellen (etwa 2,5 Prozent der Befunde), bei Trichlormethan (ZV: 0,8 µg/L) in 25 Fällen (ca. 9

Prozent der Messwerte). Für das Schutzgut „Trinkwasserversorgung“ galt generell eine niedrigere ZV von 1 µg/L (Tetrachlormethan: 3 µg/L). Sie wurde in 2,3 bis 7 Prozent der Fälle und damit deutlich häufiger überschritten. Bei Tetrachlormethan und 1,1,1-Trichlorethan gab es jedoch keine Grenzwertüberschreitungen (LAWA 1999).

Für 1999-2001 wurden im Rahmen der bundesweiten Gewässermessprogramme nach 76/464/EWG keine Überschreitungen der im Vergleich zu den LAWA-ZV allerdings z.T. höheren Qualitätsziele nach 76/464/EWG für die o.a. LHKW festgestellt (UBA 2003).

#### **4. Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe im Zulauf und Ablauf (Wasser) kommunaler Kläranlagen in Hessen 1991/1992**

In den *kommunalen Kläranlagenabläufen* (1991: n = 2, 1992: n = 12) waren die LHKW-Konzentrationen in beiden Jahren sehr niedrig oder vielfach nicht bestimmbar (vgl. Tab. 6.15.3): Trichlormethan wurde in zwei Kläranlagen mit 0,2 µg/L gemessen, Trichlorethen in drei Kläranlagen (0,2-0,5 µg/L), Tetrachlorethen hingegen in fast allen (ca. 0,2 µg/L, Maximum von 2 µg/L); die übrigen vier Substanzen waren in keiner Ablaufprobe nachweisbar.

Der *Zulauf* wurde 1991 und 1992 in Hanau und Frankfurt/M.-Sindlingen beprobt. Beim Vergleich der Werte von Zu- und Ablauf ist eine Abnahme der LHKW-Konzentrationen sichtbar (Ausstrippen der LHKW in der Kläranlage). Bei einigen Substanzen konnten Werte im zweistelligen µg/L-Bereich im Zulauf festgestellt werden (insbesondere bei Dichlormethan, Tri- und Tetrachlorethen).

**Tab. 6.15.3: Aliphatische HKW im Zulauf und Ablauf (Wasser) hessischer kommunaler Kläranlagen 1991/1992 (µg/L)**

Parameter	KKA Hanau		KKA Frankfurt/M.-Sindlingen		sonstige KKA
	Zulauf 1991/1992	Ablauf 1991/1992	Zulauf 1991/1992	Ablauf 1991/1992	Ablauf 1992
Dichlormethan	<5/16	<5/<5	<5/<1	<5/<1	<1
Trichlormethan	0,9/0,4	<0,5/0,2	<0,5/1,9	<0,5/<0,05	<0,05-1
Tetrachlormethan	-/<0,05	-/<0,05	-/<0,05	-/<0,05	<0,05
1,2-Dichlorethan	-/<1	-/<1	-/<1	-/<1	<1
1,1,1-Trichlorethan	0,2/0,1	<0,2/<0,05	0,4/0,2	<0,2/<0,05	<0,05
Trichlorethen	2,6/67	<0,2/<0,05	0,3/4,8	0,3/<0,05	<0,05-0,2
Tetrachlorethen	12,8/<0,05	0,3/2	0,9/3,5	<0,2/0,1	<0,05-0,2

## **V. Bewertung**

### **1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen**

Bei den im Rahmen der Orientierenden Messungen 1991/1992 festgestellten Gewässerkonzentrationen für LHKW traten keine Überschreitungen der QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL von 2008 sowie der Zielvorgaben der LAWA für aquatische Lebensgemeinschaften auf. Der i.d.R. niedrigere LAWA-Grenzwert für Trinkwasserversorgung (1 µg/L) wurde nur in drei Mainproben 1991 bei Tri- und Tetrachlorethen und noch einmal 1992 bei Tetrachlorethen im Main überschritten. Die LAWA-ZV für Trichlormethan (Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften) von 0,8 µg/L wurde in zwei Rheinproben 1991 gerade erreicht.

Gleichfalls nur selten überschritten wurden niedrigere Zielwerte für aquatische Lebensgemeinschaften von IKSR (geringfügige Überschreitung der 0,6 µg/L-Vorgabe für Trichlormethan im Rhein 1991) und von IKSE (geringfügige Überschreitungen der 1 µg/L-Vorgabe bei Trichlorethen im Main 1991, bei Tetrachlorethen ebenfalls im Main 1992 und einmal 1992).

Auch die für die nachfolgenden Jahre auswahlweise berichteten LHKW-Konzentrationen lagen unter den jeweiligen Zielwerten.

## *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Die älteren LHKW-Befunde aus hessischen Oberflächengewässern ab 1985 (HLFU 1997) lassen insbesondere bei Trichlormethan (Chloroform) und Tetrachlormethan eine Reduktion der Belastung in Rhein und Main erkennen. Auch in den Kläranlagenabläufen zeigte sich in vielen Fällen einen abnehmenden Trend. Die weiteren hier für die neunziger Jahre referierten Eintrags- und Konzentrationsdaten weisen gleichfalls auf Rückgang bei der LHKW-Belastung der Gewässer hin. Die angeführten hessischen Konzentrationen waren im Vergleich zu Befunden aus anderen Bundesländern nicht auffällig.

## *3. Zusammenfassende Bewertung*

Die toxikologisch bedenklichen LHKW traten und treten in den Oberflächengewässern (Wasserphase) nicht mehr in relevanten Konzentrationen auf; die Zielwerte wurden in den hier berichteten Gewässerbeprobungen von Anfang der 90er Jahre und später eingehalten. Stoffverbote, Substitution und Reduktion eingesetzter LHKW-Mengen haben zu einer Eintrags- und Belastungsminderung geführt.

## **VI. Lit.**

- Applied Biosystems, Sicherheitsdatenblatt Dichlormethan gem. 2001/58/EG, Nov. 2002
- BGFE (Berufsgenossenschaft der Feinmechanik und Elektrotechnik), Chlorkohlenwasserstoffe, BG-Information BGI 767, Köln 2000
- BLAU (Bund-/Länderausschuß für Umweltchemikalien), Abschlußbericht der Arbeitsgruppe „Datensammlung für die Bewertung von Umweltchemikalien“, 1995
- H.-J. Brauch/W. Jülich, IAWR-Rheinbericht 1994/1995, Amsterdam 1996
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Chloroform, BUA-Stoffbericht 1, Weinheim [VCH] 1985
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Dichlormethan, BUA-Stoffbericht 6, Weinheim [VCH] 1987
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Tetrachlormethan, BUA-Stoffbericht 45, Weinheim [VCH] 1990
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Trichlorethen, BUA-Stoffbericht 95, Stuttgart [Hirzel] 1993
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Tetrachlorethen, BUA-Stoffbericht 139, Stuttgart [Hirzel] 1994
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1,1,1-Trichlorethan, BUA-Stoffbericht 156, Stuttgart [Hirzel] 1995
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1,2-Dichlorethan, BUA-Stoffbericht 163, Stuttgart [Hirzel] 1994
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), MAK- und BAT-Werte-Liste 2004. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe Mitt. 40, Weinheim [Wiley-VCH] 2004
- ECSA (European Chlorinated Solvent Association), Solvents Digest Nr. 20 (Juni 2001), Nr. 25 (Juli 2004)

- K. Haberer, Über die Herkunft verbreitet auftretender organischer Stoffe im Rhein, in: gwf Wasser Abwasser 132, 1991. S. 480-487
- D. Henschler, Toxikologie chlororganischer Verbindungen. Der Einfluß von Chlor-substituenten auf die Toxizität organischer Moleküle, Weinheim u.a. [VCH] 1994
- K. Hertlein et al., Reinigen mit Kohlenwasserstoff-Lösemitteln und Wasser im metall-bearbeitenden Gewerbe, im Druck- und Elektronikbereich, Renningen-Malmsheim [expert-Verlag] 2000
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003c: Statusbericht gefährliche Stoffe nach der Wasserrahmenrichtlinie und der Richtlinie 76/464/EWG in hessischen Oberflächengewässern, Wiesbaden 2003
- B. Kröber/M. Häckl, Bericht über orientierende Messungen auf gefährliche, organische Stoffe in Abwassereinleitungen, Abwasserbehandlungsanlagen und Gewässern in Hessen, Untersuchungszeitraum 1985-1988. Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt: Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, Heft Nr. 96, Wiesbaden 1990
- LAWA-Arbeitskreis „Qualitative Hydrologie der Fließgewässer“ (QHF), Wasserbeschaffenheit in ausgewählten Fließgewässern der Bundesrepublik Deutschland – Datensammlung organische Umweltchemikalien, Umweltbundesamt, Texte 26/99, Berlin 1999
- LUFA Hameln (Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Hameln), Zusammenstellung von Grenzwerten nach AbfKlärV und Medianwerte 1997, Hameln 1997
- J. Michels et al., Biologische Verfahren zur Bodensanierung (Hrg. Umweltbundesamt), Berlin 2001
- UBA (Umweltbundesamt), Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt, Teil II, UBA Texte 38/96, Berlin 1996
- UBA (Umweltbundesamt), Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft für den Zeitraum 1999-2001, [Berlin], 10. Februar 2003
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6\_TC2-COD(2006)0129)
- VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]  
[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)

## 6.16 Nitroaromaten

Vorhergehende Berichte: HLFU 1997 (für 1991-1992), S. 124-126  
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 81-82

### I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen 1991/92 wurden elf Nitroaromaten untersucht, die in unterschiedlichen Positionen chloriert und methyliert sind. Folgende Nitrobenzole und Nitrotoluole (Methylnitrobenzole) wurden in Oberflächengewässern und industriellen Kläranlagenabläufen gemessen:

Gruppe „11 Nitroaromaten“		
Nitrobenzol	1-Chlor-2-nitrobenzol	2-Chlor-4-nitrotoluol
2-Nitrotoluol	1-Chlor-3-nitrobenzol	4-Chlor-2-nitrotoluol
3-Nitrotoluol	1-Chlor-4-nitrobenzol	2,3-Dichlornitrobenzol
4-Nitrotoluol		1-Chlor-2,4-dinitrobenzol

Nach 1992 wurde diese Substanzklasse im Rahmen der Orientierenden Messungen nicht weitergeführt, da unabhängig davon die beiden Flüsse Main und Rhein, in denen Befunde von Nitroaromaten auftraten, regelmäßig auf diese Stoffe hin überwacht wurden.

Für 2002 liegen aus den Orientierenden Messungen Daten zu 12 Nitroaromaten aus dem Ablauf kommunaler und industrieller Kläranlagen vor. Bei dieser Gruppe „12 Nitroaromaten“ waren Nitrobenzol und die unsubstituierten Nitrotoluole sowie 2,3-Dichlornitrobenzol entfallen und dafür sechs andere, hier mit \* gekennzeichnete Chlor-Nitrotoluole und Dichlornitrobenzole aufgenommen worden:

Gruppe „12 Nitroaromaten“		
1-Chlor-2-nitrobenzol	2-Chlor-4-nitrotoluol	1-Chlor-2,4-dinitrobenzol
1-Chlor-3-nitrobenzol	3-Chlor-4-nitrotoluol*	1,2-Dichlor-4-nitrobenzol*
1-Chlor-4-nitrobenzol	4-Chlor-2-nitrotoluol	1,3-Dichlor-4-nitrobenzol*
	5-Chlor-2-nitrotoluol*	1,4-Dichlor-2-nitrobenzol*
		1,2-Dichlor-3-nitrobenzol*

\*2002 neu aufgenommen

Die drei einfach chlorierten Nitrobenzole wurden im Ablauf industrieller Kläranlagen auch 2003 überprüft (Gruppe „3 Nitroaromaten“).

Nitroaromaten sind aromatische Verbindungen, die eine oder mehrere Nitrogruppen an einem Benzolring tragen. Sie stellen im wesentlichen industrielle Zwischenprodukte dar. Nitroaromaten sind meist gering bis schwer löslich im Wasser und flüchtig. Sie sind biologisch nicht leicht abbaubar und für aquatische Organismen toxisch, fast immer mutagen und bei Säugern z.T. kanzerogen. Für alle hier behandelten Nitroaromaten liegen Umweltqualitätsnormen nach VO-WRRL vor.

## II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.16.1: Nitroaromaten – Messdaten 1991/1992; 2002/2003			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe /Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen- Gewässer: Wasser	11 Nitroaromaten	1991/1992	1991: 14 Gewässer, insgesamt 24 Messwerte; 1992: 10 Gewässer, insgesamt 19 Messwerte
2. Kommunale Kläranlagen: Ablauf (Wasser)	12 Nitroaromaten	2002	9 KKA
3. Industrielle Kläranlagen: Ablauf (Wasser)	11 Nitroaromaten	1991/1992	7 IKA
	12 Nitroaromaten	2002	6 IKA
	3 Nitroaromaten	2003	6 IKA

Zum aktuellen Vergleich bei Oberflächengewässern können Messwerte für 2001 aus dem hessischen Messprogramm nach §3 der Qualitätsziel-Verordnung und Art. 7 der Richtlinie 76/464/EWG sowie aus der wöchentlichen Beprobung des Main bei Bischofsheim herangezogen werden.

## III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Nitroaromaten gehören zu den wichtigsten Ausgangsverbindungen der chemischen Industrie. Sie stellen i.d.R. Zwischenprodukte, keine Endprodukte dar.

*Nitrobenzol* ist eine der bedeutendsten Industriechemikalien. Es wird durch Benzol-Nitrierung gewonnen und durch weitere Substitution zu Zwischenprodukten wie Chlornitrobenzol verarbeitet sowie als Löse- und Oxidationsmittel, bevorzugt aber zur Herstellung von Anilin verwendet (Weissermel/Arpe 1990). Anilin dient seinerseits in erster Linie zur Herstellung von Farbstoffen, Pharmaka und Pestiziden.

*Chlornitrobenzole* werden hauptsächlich zu Farbstoffen weiterverarbeitet.

*Nitrotoluole*: Bei der Mononitrierung des Toluol fallen die drei Isomeren in charakteristischen Anteilen an: 2-Nitrotoluol zu etwa 63 Prozent, 4-Nitrotoluol zu 33-34 Prozent und 3-Nitrotoluol zu etwa 4 Prozent (Weissermel/Arpe 1990). Dies schlägt sich auch in den Produktionszahlen nieder, die in Tab. 6.16.1 für ca. 1990 angegeben werden, den Zeitpunkt, auf den sich die hier referierten Messungen auf Nitroaromaten in den hessischen Oberflächengewässern beziehen. 2- und 4-Nitrotoluol dienen u.a. als Vorstufen für Diisocyanate, Ausgangsprodukte für Polyurethan-Schaum. *Chlornitrotoluole* sind ebenfalls Vorprodukte für Farbstoffe, Pigmente, Pharmaka u.a. Produkte.

Nitroaromaten sind ferner von Belang als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Gummihilfsstoffen, Fotochemikalien, Moschusduftstoffen (Moschus Xylol, Moschus Keton) sowie in bedeutendem Maße Sprengstoffen (Altlastenproblematik; vgl. Michels

et al. 2001). Sie stellen die Basis dar für alle chemischen Synthesen, deren Produkte Stickstoff-Funktionen am aromatischen Ring tragen.

<b>Tab. 6.16.1: Mengenraster Nitrobenzole/Nitrotoluole, ca. 1990</b>	
<b>Stoff/Stoffgruppe</b>	<b>Herstellung Bundesrepublik Deutschland</b>
Nitrobenzol	200.000 t/a
Nitrotoluole	
2-Nitrotoluol	45.000 t/a
3-Nitrotoluol	2.500 t/a
4-Nitrotoluol	25.000 t/a
Chlornitrobenzole	
1-Chlor-2-nitrobenzol	25.000 t/a
1-Chlor-3-nitrobenzol	1.000-3.000 t/a
1-Chlor-4-nitrobenzol	30.000-50.000 t/a
1-Chlor-2,4-dinitrobenzol	3.000-3.500 t/a

Zus. nach BUA 1988, 1990a und b, 1991; Streit 1991.

Nitroaromaten haben als Produkte und auch als Vorprodukte seit den 90er Jahre aus Kostengründen und im Zusammenhang der Umstrukturierung der Farbstoffchemie stark an Bedeutung verloren. Chlornitrobenzole wurden vor 1990 in der Bundesrepublik von zwei Unternehmen (Bayer und Hoechst) erzeugt. Hoechst als kleinerer Produzent stellte am Standort Frankfurt/M.-Griesheim 1989 noch rd. 4.000 t Nitrobenzol her, schloss die Produktion aber bis Mitte der 90er Jahre, was auch für die Herstellung von Chlornitrobenzolen und -toluolen gilt (UBA 1996; BUA 2000; Clariant 2004).

Bei Herstellung und Verarbeitung der Nitroaromaten fallen Waschwässer und damit eine Kläranlagen- und Vorfluter-Belastung an. Der Eintrag in die Oberflächengewässer erfolgt schwerpunktmäßig durch die Abwässer der Nitroaromate herstellenden chemischen Industrie. Nitrobenzol kann u.U. auch aus Lösemittelanwendungen in anderen Industriebereichen in Abwasser/Oberflächengewässer gelangen, wobei aber auch hier die chemische Industrie dominierte. Aus den BUA-Berichten ergibt sich für Ende der 80er Jahre ein errechneter Nitroaromaten-Eintrag in Fließgewässer (vornehmlich Rhein, daneben mit sehr viel geringeren Einträgen Main und Elbe) von etwa 40 t/a, der zu drei Vierteln aus Abwässern der Herstellung/Weiterverarbeitung und zu einem Viertel aus Lösemittelanwendungen stammen sollte. Bei der Herkunft von Chlornitrobenzol werden für Anfang der 90er Jahre daneben diffuse Einleitungen in Höhe von 30 Prozent angegeben, die durch Altlasten bedingt sind (Haberer 1991).

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Zu den Stoffeigenschaften der elf in Oberflächengewässern untersuchten Nitroaromaten, auf die sich die folgenden Angaben beziehen, werden insbesondere die BUA-Berichte und eine UBA-Studie zu Nitrobenzol herangezogen.

*Nitrobenzol* (vgl. BUA 1991) weist mit 1,9 g/L (20°C) eine relativ hohe Wasserlöslichkeit auf; die Flüchtigkeit aus Wasser ist nicht sehr ausgeprägt (Henry-Konstante 2,4 Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>). Der log K<sub>ow</sub> beträgt ca. 1,9-2,0, was keine signifikante Bioakkumulation erwarten lässt. Die Tendenz zur Geoakkumulation ist ebenfalls gering. Nitrobenzol ist nicht biologisch leicht abbaubar. Für den Stoff liegen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung bei Säugern vor (MAK-Liste: 3B; DFG 2004 [EG Kat. 3]). Nitrobenzol zeichnet sich durch hohe Toxizität für Wasserorganismen aus: Der EC<sub>50</sub>-Wert für Daphnien-Toxizität (24 bzw. 48 h) liegt bei 24-62 mg/L; Daphnien-NOEC: 1,2-2,6 mg/L (21d). Als niedrigste Wirkschwelle wird eine NOEC-Konzentration bei Fisch von

<1 µg/L angegeben (UBA 1996). Einstufung nach EG-Richtlinie als sehr giftig und umweltgefährlich (T<sup>+</sup>, N).

Die *Chlornitrobenzole* (1-Chlor-2-, -3- und -4-nitrobenzol) haben im Vergleich zu Nitrobenzol eine geringere Wasserlöslichkeit (ca. 0,2-0,6 g/L) und eine teils geringere (1-Chlor-3-nitrobenzol), teils größere (1-Chlor-4-nitrobenzol) Flüchtigkeit (Henry-Konstanten zwischen 0,45 und 5,5). Ihr log K<sub>ow</sub> ist etwas größer (2,24-2,46), ohne dass eine signifikante Bio- und Geoakkumulation zu erwarten wäre. Die Daphnientoxizität der Chlornitrobenzole ist, gemessen an NOEC-/NOEL-Werten (21d) von 0,1 mg/L (1-Chlor-3-nitrobenzol) bzw. 0,32/0,64 mg/L (1-Chlor-4-nitrobenzol), ausgeprägter als bei Nitrobenzol. Gleiches gilt für Fischtoxizität: Der LC<sub>50</sub>-Wert (Goldorfe, 48h) beträgt für 1-Chlor-4-nitrobenzol zwischen 2 und 20 mg/L, für Nitrobenzol (96h) 68-89 mg/L (BUA 1985, 1988; Koch 1989, 1995). Für 1-Chlor-2-nitrobenzol und 1-Chlor-2,4-nitrobenzol liegen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung bei Säugern vor (MAK-Liste: 3B; DFG 2004 [EG Kat. 3]).

*Nitrotoluole* (vgl. BUA 1990a): Die Wasserlöslichkeit liegt mit 0,3-0,4 g/L in der gleichen Größenordnung wie bei den Chlornitrobenzolen, die Flüchtigkeit ist größer (Henry-Konstanten zwischen 5,2 und 6,5). Der log K<sub>ow</sub> von 2,3-2,53 lässt nur geringe Bioakkumulation erwarten. Alle drei Nitrotoluole sind nicht biologisch leicht abbaubar. Die Ökotoxizität liegt mit EC<sub>50</sub>-Werten von 9-24 mg/L für Daphnien und einem LC<sub>50</sub> (Goldorfe, 48h) von 29 mg/L zwischen der von 1-Chlor-2,4-nitrobenzol und Nitrobenzol. Als niedrigste Wirkschwelle wird eine NOEC-Konzentration von 0,5-0,7 mg/L (Daphnien-Reproduktion, 21d) angegeben. 2-Nitrotoluol ist als krebserzeugend anzusehen (MAK-Liste: 2, DFG 2004 [EG Kat. 2]).

Alle hier behandelten Nitroaromaten haben (mit vermutlicher Ausnahme von Nitrobenzol) mutagene Wirkung (Richter/Pfau 2004).

*Weitere Einstufungen:* Nitrobenzol, 1-Chlor-2-, -3- und -4-nitrobenzol, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, 3- und 4-Nitrotoluol sowie 2-Chlor-4-nitrotoluol sind in WGK 2 (wassergefährdend) eingeordnet; 2-Nitrotoluol, 2,3-Dichlornitrobenzol und 1,3-Dichlor-4-nitrobenzol in WGK 3 (stark wassergefährdend).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für alle untersuchten Nitroaromaten mit Ausnahme von 2,3-Dichlornitrobenzol bestehen Umweltqualitätsnormen nach VO-WRRL und/oder Zielvorgaben der LAWA, in Einzelfällen auch der IKSR.

<b>Übersicht 6.16.2: Nitroaromaten – Bewertungsgrundlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte : QZ/QN/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	Nitrobenzol	0,1 µg/L	VO-WRRL
		0,1 µg/L (A)	LAWA
		10 µg/L (T)	LAWA
	1-Chlor-2-nitrobenzol	10 µg/L	76/464/EWG, VO-WRRL
		10 µg/L (A)	LAWA
		1 µg/L (T)	LAWA; IKSR
	1-Chlor-3-nitrobenzol	1 µg/L	76/464/EWG, VO-WRRL
		1 µg/L (T)	IKSR
	1-Chlor-4-nitrobenzol	10 µg/L	76/464/EWG, VO-WRRL
		30 µg/L (A)	LAWA
		1 µg/L (T)	LAWA; IKSR



	1-Chlor-2,4-dinitrobenzol	5 µg/L	76/464/EWG, VO-WRRL
	1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	10 µg/L	76/464/EWG, VO-WRRL
		20 µg/L (A)	LAWA
		1 µg/L (T)	LAWA
	1,3-Dichlor-4-nitrobenzol	10 µg/L	76/464/EWG, VO-WRRL
	1,4-Dichlor-2-nitrobenzol	10 µg/L	76/464/EWG, VO-WRRL
		20 µg/L (A)	LAWA
		1 µg/L (T)	LAWA
	1,2-Dichlor-3-nitrobenzol	10 µg/L	76/464/EWG, VO-WRRL
	2-Nitrotoluol	50 µg/L (A)	LAWA
		10 µg/L (T)	LAWA
	3-Nitrotoluol	50 µg/L (A)	LAWA
		10 µg/L (T)	LAWA
	4-Nitrotoluol	70 µg/L (A)	LAWA
		10 µg/L (T)	LAWA
	2-Chlor-4-nitrotoluol	1 µg/L	76/464/EWG, VO-WRRL
		1 µg/L (T)	LAWA
	3-Chlor-4-nitrotoluol	1 µg/L	76/464/EWG, VO
	4-Chlor-2-nitrotoluol	10 µg/L	76/464/EWG, VO
		20 µg/L (A)	LAWA
		1 µg/L (T)	LAWA
	5-Chlor-2-nitrotoluol	1 µg/L	76/464/EWG, VO-WRRL

#### IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

##### 1. Nitroaromaten im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1991/1992 und 2001

###### 1.1 Die Ergebnisse 1991/1992

Die untersuchten Nitroaromaten waren 1991/1992 bei 14 (1991) bzw. 10 (1992) der im Rahmen der Orientierenden Messungen beprobten hessischen Fließgewässern ausschließlich im Main und im Rhein nachzuweisen, also Fließgewässern mit Produktionsbetrieben der Großchemie als Anliegern. Die in Main und Rhein oder nur im Main auftretenden Konzentrationen lagen 1991/92 teils unter der Bestimmungsgrenze (von 0,01 bzw. 0,02 µg/L) und teils im Bereich von 0,01-0,2 µg/L. Dabei kamen bei allen Vertretern dieser Substanzklasse Befunde vor. Nur 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol wurde nie nachgewiesen. Werte >0,1 µg/L wurden gefunden für Nitrobenzol 1991/1992 im Rhein (0,11-0,21 µg/L), für 1-Chlor-2-nitrobenzol 1991 und 1992 im Main bei Eddersheim und Bischofsheim (0,11-0,25 µg/L) und an den gleichen Messstellen 1991 für 4-Chlor-2-nitrotoluol (0,11-0,12 µg/L).

Im Verlauf des Main traten positive Befunde bei Kleinostheim, also vor den Chemiestandorten Offenbach/Frankfurt./M., in keinem Fall auf, dagegen weiter flussabwärts in zwei Fällen bei Griesheim und fast immer bei Eddersheim und Bischofsheim (nach IK11). Diese Profil zeigte sich auch bei den Chlornitrobenzol-Messungen Mitte der 80er Jahre (vgl. BUA 1988).

###### 1.2 Zielwertüberschreitungen

1991/1992 wurde von den vorliegenden Zielwerten (Übers. 6.16.2) nur die 0,1 µg/L-Zielvorgabe der LAWA für Nitrobenzol im Rhein bei drei von sechs Messwerten überschritten.

### 1.3 Vergleichswerte 1991/92 - 2001

Ein Vergleich der o.a. Messwerte mit den wöchentlichen Mainproben von 1995 ergab bereits eine spürbare Abnahme der Belastung mit Nitroaromaten im Main. Fast alle Nitroaromaten waren messbar, lagen aber unter den Zielwerten (HLfU 1997).

Zum Vergleich können auch die Befunde von den LAWA-Messstellen herangezogen werden (Daten nach UBA 1999). Hier wurde im Main bei Bischofsheim 1993 die strengste Vorgabe für Nitroaromaten, die 0,1 µg/L-Zielvorgabe der LAWA für Nitrobenzol, mit 0,12 µg/L (90-Perzentil) noch überschritten, in den Folgejahren aber nicht mehr. Dagegen ergaben Nitrobenzol-Messungen auch 1996/1997 in der Elbe eine deutliche Belastung (Schmilka, Dommitzsch, Zollenspieker, Seemannhöft: 90-Perzentil-Werte von 0,11-0,2 µg/L), ebenso im Rhein (Vogelgrün, 1996: 0,14 µg/L) sowie 1995 in Ilm, Pleiße und Wipper und in der Steinach (0,18-0,24 µg/L).

2001 lagen bei den Beprobungen im Rahmen des hessischen Messprogramms nach Art. 7 der Richtlinie 76/464/EWG (elf Oberflächengewässer, 13 Messorte, zwischen einer und vier Proben/a) sämtliche Befunde für

- 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol unter der BG von 2,5 µg/L,
- 1-Chlor-2-nitrobenzol, 1-Chlor-3-nitrobenzol und 1-Chlor-4-nitrobenzol, 4-Chlor-2-nitrobenzol und 2-Chlor-4-nitrobenzol unter der BG von 0,1 µg/L.

Bei der wöchentliche Beprobung des Main 2001 lagen sämtliche Werte (n=52) für

- Nitrobenzol unter der BG von 0,05 µg/L,
- 2-Nitrotoluol, 3-Nitrotoluol und 4-Nitrotoluol unter der BG von 0,2 µg/L (einzige Ausnahme: einmal 0,16 µg/L für 2-Nitrotoluol),
- 1-Chlor-2-nitrobenzol unter der BG von 0,01 µg/L (Ausnahme: 3 Werte zwischen 0,01 und 0,03 µg/L),
- 1-Chlor-3-nitrobenzol und 1-Chlor-4-nitrobenzol unter der BG von 0,01 µg/L,
- 2,3-Dichlor-1-nitrobenzol unter der BG von 0,01 µg/L.

Alle Befunde lagen 2001 unter den in Übers. 6.16.2 zusammengestellten Zielwerten.

## **2. Nitroaromaten im Ablauf (Wasser) industrieller Kläranlagen (1991/1992 und 2002/2003) sowie kommunaler Kläranlagen (2002) in Hessen**

### *2.1 Industrielle Kläranlagen – die Ergebnisse 1991/1992*

In den *industriellen Kläranlagenabläufen* (n = 7) konnten 1991/92 bei zwei chemischen Großbetrieben (I13 und I12) fast alle Nitroaromaten festgestellt werden. Bei beiden Betrieben spielten u.a. Farbstoffe und entsprechende Vorprodukte eine wichtige Rolle. Die BG für Nitrobenzol und die Nitrotoluole lag bei 1 µg/L, für Chlornitrobenzole bei 0,1 µg/L und für die übrigen Verbindungen zwischen 0,1 und 0,5 µg/L.

Nitrobenzol und die Nitrotoluole wurden fast überhaupt nicht nachgewiesen.<sup>1</sup> Dagegen traten die Chlornitrobenzole bei den beiden genannten Betrieben regelmäßig oberhalb der BG mit Werten zwischen 0,4 und 42 µg/L, i.d.R. um ca. 1-10 µg/L, auf. 1-

<sup>1</sup> Bei UBA (1996) wird für 1988/1990 für den Standort I12 ein Nitrobenzol-Eintrag in die Kläranlagen von 17,4 t/a berichtet sowie ein Eintrag in den Vorfluter von 0,088 t/a. Die Eliminationsrate lag demnach bei 99,5 Prozent.

Chlor-2-nitrobenzol erreichte Spitzenwerte von 41-42 µg/L (I12 in beiden Jahren). Die Konzentrationen der Chlornitrotoluole, die bei I12 regelmäßig, bei I13 nur 1991 auftraten, waren niedriger (<1 µg/L, Spitzenwert 5 µg/L). Bei zwei weiteren Betrieben (I11 und I14 bei Wiesbaden) wurde nur 1991 1-Chlor-2-nitrobenzol in geringer Konzentration (0,1 bzw. 2 µg/L) gefunden.

### 2.2 Industrielle Kläranlagen – die Ergebnisse 2002/2003

Von den 13 2002 analysierten Nitroaromaten (BG: 0,2 µg/L, für 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol: 5 µg/L) waren in den industriellen Kläranlagenabläufen (n=6) insgesamt sechs Parameter einmal bzw. zweimal nachweisbar (vgl. Tab. 6.16.1). Dies betrifft drei der neu aufgenommenen Nitroaromaten (1,2-Dichlor-4-nitrobenzol, 1,3-Dichlor-4-nitrobenzol und 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol) sowie aus der schon 1991/1992 in IKA-Abläufen analysierten Gruppe der elf Nitroaromaten 1-Chlor-2-nitrobenzol, 2-Chlor-4-nitrotoluol und 4-Chlor-2-nitrotoluol.

Hohe Werte (gemessen an den QZ für Oberflächengewässer) wurden bestimmt für 2-Chlor-4-nitrotoluol (I12, 1 µg/L = QZ) und für 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol (I13, 14 µg/L; QZ: 10 µg/L). 1-Chlor-2-nitrobenzol, für das 1991/1992 Höchstwerte von 41-42 µg/L bestimmt worden waren, war nicht mehr nachweisbar.

**Tab. 6.16.1: Nitroaromaten im Ablauf (Wasser) hessischer industrieller und kommunaler Kläranlagen 2002/2003**

Parameter	BG	IKA 2002 (n=6)	IKA 2003 (n=6)	KKA 2002 (n=9)
1-Chlor-2-nitrobenzol	0,2	nn	nn	nn
1-Chlor-3-nitrobenzol	0,2	nn	nn	nn
1-Chlor-4-nitrobenzol	0,2	nn; 2,4 (I41); 0,54 (I12)	nn	nn
2-Chlor-4-nitrotoluol	0,2	nn;1,0 (I12)	-	nn
3-Chlor-4-nitrotoluol	0,2	nn	-	nn
4-Chlor-2-nitrotoluol	0,2	nn;1,2 (I12)	-	nn
5-Chlor-2-nitrotoluol	0,2	nn; 0,97 (I12)		
1-Chlor-2,4-dinitrobenzol	5,0	nn	-	nn
1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	0,2	nn; 0,9 (I12)	-	nn
1,3-Dichlor-4-nitrobenzol	0,2	nn;1,3 (I12)	-	nn
1,4-Dichlor-2-nitrobenzol	0,2	nn; 14,0 (I13); 1,6 (I12)	-	nn
1,2-Dichlor-3-nitrobenzol	0,2	nn; 0,84 (I12)	-	nn

nn: nicht nachweisbar; -: nicht untersucht

2003 waren die drei einfach chlorierten Nitrobenzole (1-Chlor-2-, -3- und -4-nitrobenzol) bei den IKA nicht nachweisbar.

### 2.2 Kommunale Kläranlagen 2002

Im Ablauf von neun KKA waren Nitroaromaten 2002 nicht nachweisbar (vgl. Tab. 6.16.1).

## V. Bewertung

### 1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Die 1991/1992 noch gelegentlich vorkommenden Überschreitungen der LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/L für Nitrobenzol im Rhein (und bis 1993 im Main bei Bi-

schofsheim, LAWA-Messungen) wurden bei späteren Messungen nicht mehr registriert.

## 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Ingesamt hat sich die geringfügige Belastung der hessischen Gewässer mit Nitroaromaten seit Anfang der 90er Jahre weiter vermindert. Aussagekräftig ist hier die Entwicklung im Main als Fluss mit Anrainern der chemischen Großindustrie, die – ausweislich der Messergebnisse aus dem Ablauf ihrer Kläranlagen – Anfang der 90er Jahre und 2002 bei Nitroaromaten emissionsrelevant waren.

## 3. Zusammenfassende Bewertung

Der industrielle Einsatz von Nitroaromaten hat sich in den 90er Jahren deutlich vermindert. Eine Reihe von Nitroaromaten, für die Umweltqualitätsnormen nach VO-WRRRL bestehen, sind im Ablauf industrieller Kläranlagen nach wie vor nachweisbar. Insgesamt stellen die für aquatische Lebensgemeinschaften toxischen Nitroaromaten in Oberflächengewässern auf Grund nur geringer Gewässerkonzentrationen unterhalb der BG und der Zielvorgaben heute kein Problem dar.

## VI. Lit.

- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), ortho-Chlornitrobenzol, BUA-Stoffbericht 2, Weinheim [VCH] 1985
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), m- Chlornitrobenzol, p-Chlornitrobenzol, BUA-Stoffbericht 11, Weinheim [VCH] 1988
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Nitrotoluole (Methylbenzole), BUA-Stoffbericht 41, Weinheim [VCH] 1990 (= BUA 1990a)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, BUA-Stoffbericht 42, Weinheim [VCH] 1990 (= BUA 1990b)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Nitrobenzol, BUA-Stoffbericht 59, Weinheim [VCH] 1991
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), BUA-Stoffbericht 114 (Ergänzungsberichte I), Stuttgart [Hirzel] 1993
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), BUA-Stoffbericht 219 (Ergänzungsberichte VI), Stuttgart [Hirzel] 2000
- Clariant 2004: Clariant GmbH, Frankfurt/M.-Griesheim, pers. Mitt.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), MAK- und BAT-Werte-Liste 2004. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe Mitt. 40, Weinheim [Wiley-VCH] 2004
- K. Haberer, Über die Herkunft verbreitet auftretender organischer Stoffe im Rhein, in: gwf Wasser - Abwasser 132, 1991, S. 480-487
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), Jahresbericht 2001 zur Umsetzung der Richtlinie 76/464, Wiesbaden 2001

- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Focken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- R. Koch, Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, Weinheim [VCH] 1989
- R. Koch, Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, 3. A., Weinheim [VCH] 1995
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser), Entwurf Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, Stand: 02.07.2003
- J. Michels et al., Biologische Verfahren zur Bodensanierung (Hrg. Umweltbundesamt), Berlin 2001
- E. Richter/W. Pfau, Aromatische Amine, Nitroaromaten und heterozyklische aromatische Amine, in: H. Marquardt/S. Schäfer, Lehrbuch der Toxikologie, 2., völlig neu bearb. A., Stuttgart [WVG] 2004, S. 731-745
- B. Streit, Lexikon Ökotoxikologie, Weinheim u.a. [VCH] 1991
- UBA (Umweltbundesamt), Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt, Teil II, UBA-Texte 38/96, Berlin 1996
- VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]  
[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)
- K. Weissermel/H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie. Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte. 3. überarb. u. erw. A., Weinheim [VCH] 1990

## 6.17 Aniline

Vorhergehende Berichte: HLFU 1997 (für 1991-1992), S. 127-128  
 Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 83-84

### I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen 1991/92 sowie 2002 wurden zahlreiche chlor- oder methylsubstituierte Anilinderivate untersucht. 1991/1992 handelte es sich um fünfzehn Vertreter von Mono- und Dichloranilinen sowie Methylanilinen (Toluidinen), Dimethylanilinen (Xylidinen) und Diethylanilinen, die in Oberflächengewässern und industriellen Kläranlagenabläufen gemessen wurden:

Gruppe „15 Aniline“		
2-Chloranilin	2,3-Dimethylanilin	4-Methylanilin (p-Toluidin)
3-Chloranilin	2,4-Dimethylanilin	N,N-Dimethylanilin
4-Chloranilin	2,5-Dimethylanilin	N,N-Diethylanilin
2,4-Dichloranilin	2,6-Dimethylanilin	
2,6-Dichloranilin	3,4-Dimethylanilin	
3,4-Dichloranilin	3,5-Dimethylanilin	

Nach 1992 wurde diese Substanzklasse im Rahmen der Orientierenden Messungen in Oberflächengewässern nicht weiter untersucht, da unabhängig davon die beiden Flüsse Main und Rhein, in denen entsprechende Befunde teilweise auftraten, regelmäßig auf Anilinderivate hin überwacht wurden.

Für 2002 liegen aus den Orientierenden Messungen Daten zu dreizehn Anilinen aus dem Ablauf kommunaler und industrieller Kläranlagen vor. Dabei entfielen gegenüber der Untersuchung von 1991/1992 die sechs Dimethylaniline sowie N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylanilin und p-Toluidin, während einige Dichloraniline sowie Chlortoluidine und 4-Chlor-2-nitroanilin neu dazu kamen, allesamt Stoffe, für die nach VO-WRRL Umweltqualitätsnormen vorgegeben sind.

Gruppe „13 Aniline“		
2-Chloranilin	2,3-Dichloranilin*	2-Chlor-p-toluidin*
3-Chloranilin	2,4-/2,5-Dichloranilin*	3-Chlor-o-toluidin*
4-Chloranilin	2,6-Dichloranilin	3-Chlor-p-toluidin*
	3,4-Dichloranilin	5-Chlor-o-toluidin*
	3,5-Dichloranilin*	4-Chlor-2-nitroanilin*

\* 2002 neu aufgenommen

Die angeführten Anilinderivate stellen eine quantitativ ursprünglich bedeutende, seit den 90er Jahren jedoch mengenmäßig stark rückläufige Gruppe von industriellen Zwischenprodukten für die Synthese von Herbiziden, Farbstoffen und Feinchemikalien dar. Sie sind für Wasserorganismen meist giftig bis sehr giftig, z.T. krebserregend und überwiegend in die WGK 2 und 3 eingeordnet.

## II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.17.1: Aniline – Messdaten 1991/1992; 2002</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- Gewässer:</b> Wasser	15 Aniline	1991-1992	1991 13 Gewässer, 1992 11 Gewässer
<b>2. Kommunale Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	13 Aniline	2002	9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	15 Aniline 13 Aniline	1991-1992 2002	5-7 IKA 6 IKA

Zum aktuellen Vergleich bei Oberflächengewässern können Messwerte für 2001 aus dem hessischen Messprogramm nach §3 der Qualitätsziel-Verordnung und Art. 7 der Richtlinie 76/464/EWG für 11 hessische Oberflächengewässer (HLUG 2001) sowie aus der wöchentlichen Beprobung des Main bei Bischofsheim herangezogen werden.

## III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Zu den meisten der hier zu behandelnden Anilin-Derivate liegen BUA-Berichte vor, auf die die folgenden Angaben sich im wesentlichen stützen (vgl. BUA 1990, 1991a und b, 1993, 1994a und b, 1995a und b, 1999, 2002).

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Toluidine, Xylidine und Chloraniline werden großtechnisch nicht aus Anilin hergestellt, sondern durch Nitrierung von Alkylbenzolen und Reduktion der Nitroverbindungen. Daher ist die Herstellung dieser Anilin-Derivate auch nicht an die Standorte der hauptsächlich an Rhein und Elbe gelegenen Anilin-Produktion (Bayer AG, BASF AG) gebunden, die heute im wesentlichen Vorproduktion für die Polyurethan-Chemie darstellt (vgl. BUA 1996). Als Ausgangsstoffe für Farbstoffe und Pigmente, ferner für Pflanzenschutzmittel (PSM), Pharmaka und feinchemische Spezialitäten gehörten (und gehören) Anilinderivate auch zur Produktpalette des Standortes Höchst/Griesheim. Daher ist in den hessischen Oberflächengewässern neben dem Rhein auch im Main mit ihnen zu rechnen.

Mit 29.000-30.000 Tonnen Jahresproduktion, wovon ca. 2/3 inländisch weiterverarbeitet wurden (vgl. Tab. 6.16.1), stellten die Anilinderivate Anfang der 90er Jahre eine quantitativ durchaus bedeutende Gruppe von industriellen Zwischenprodukten dar, von denen ein Viertel bis ein Drittel am Main synthetisiert wurden. In den 90er Jahren ist die Herstellung von Anilinderivaten am Standort Höchst/Griesheim (nach Auflösung der Hoechst AG zuerst bei Clariant GmbH, dann bei AlessaChemie GmbH) insgesamt stark zurückgegangen (Halbierung), Verarbeitung ist nur z.T. noch auf altem Niveau gegeben (z.B. Monochloraniline), meist ebenfalls stark rückläufig (Clariant 2004).

*Monochloraniline:* Vorprodukte für PSM-Wirkstoffe, für Farbstoffe, ferner für Kosmetika, Photochemikalien u.ä. Hauptprodukt: 2-Chloranilin. Am Standort Hoechst wurden 1990 2- und 4-Chloranilin hergestellt (etwa 40 Prozent der Gesamtmenge), bei der Bayer AG alle drei Verbindungen; bei der BASF u.a. fand Weiterverarbeitung statt.

Der Eintrag in Oberflächengewässer soll bei einer Gesamtproduktion von rd. 5.000 t/a Ende der 80er Jahre rd. 1,5 t aus der Herstellung und 5,5 t aus der Verarbeitung betragen haben (BUA 1991 b, 1995a). Für den Standort Hoechst wurde für 1988/89 ein Vorflutereintrag an 2-Chloranilin von 200 kg/a errechnet; das PEC/PNEC-Verhältnis lag hier unter 1 (kein Regulierungsbedarf; UBA 1996). Die Freisetzung von Monochloranilinen aus Produkten (Pflanzenschutzmitteln) konnte nicht quantifiziert werden, wird jedoch für 3-Chloranilin als „erheblich“ angenommen (UBA 1996).

*Dichloraniline:* Während 2,4- und 2,5-Dichloranilin ausschließlich Vorprodukte für die Farbstoff- und Pigmentsynthese darstellen, dient das mengenmäßig dominierende 3,4-DCA fast ausnahmslos als Zwischenprodukt für die Synthese von PSM und Bakteriziden. Umwelteinträge in Oberflächengewässer (lt. BUA 1994 für 1990 auf knapp 2,9 t geschätzt) stammen aus Herstellung und Verarbeitung sowie im Fall von 3,4-DCA (max. 2,74 t) auch aus mikrobieller Umsetzung von 3,4-Dichlor-nitrobenzol in industriellen Kläranlagen (Grote et al. 1983) sowie aus der Rückspaltung von Phenylharnstoff-Herbiziden (Diuron, Linuron). Hersteller waren die Hoechst AG (Produktion eingestellt) sowie für 2,5- und 3,4-DCA ebenfalls die Bayer AG. Eine quantitative Aufteilung nach Standorten ist hier nicht möglich.

Stoff/Stoffgruppe	Herstellung Bundesrepublik Deutschland	Standorte	
		Rhein	Main
Chloraniline:	ca. 6.500-7.000 t/a		
- 2-Chloranilin	3.600-4.000 t/a	x	x
- 3-Chloranilin	1.000-2.000 t/a	x	
- 4-Chloranilin	<1.500 t/a	x	x
Dichloraniline	ca. 9.000 t/a		
- 2,4-DCA	<200 t/a		x
- 2,5-DCA	550-1.000 t/a	x	x
- 3,4-DCA	7.000-8.500 t/a	x	x
Xylidine (Dimethylaniline)	ca. 5.000-5.500 t/a		
- 2,4-Dimethylanilin	2.500 t/a	x	x
- 2,6-Dimethylanilin	2.000 t/a	x	x
- 3,4-Dimethylanilin	<1.000 t/a		
- 3,5-Dimethylanilin	100 t/a	x	x <sup>3</sup>
N,N-Dimethylanilin	2.000 t/a <sup>1</sup>	x	
N,N-Diethylanilin	1.200 t/a	x	
Chlortoluidine	ca. 5.000 t/a		
- 3-Chlor-o-toluidin	500 t/a		x
- 5-Chlor-o-toluidin	200 t/a		x
- 3-Chlor-p-toluidin	4.500 t/a	x	x
4-Chlor-2-nitroanilin	ca. 1.000 t/a <sup>2</sup>		x
Zusammen	29.000-30.000 t/a		

Zus. nach BUA 1990, 1991b, 1993, 1994b, 1995a und b, 2002. <sup>1</sup>1997: 1.000-1.500 t, davon 2/3 Zwischenprodukte zur Weiterverarbeitung für Farbstoffsynthesen (BUA 1999); <sup>2</sup>1997-1998: 1.000-5.000 t/a; <sup>3</sup>Keine Herstellung, sondern Weiterverarbeitung von 50 t/a, Ende 1993 eingestellt (UBA 1996).

*Dimethylaniline (Xylidine):* Auch hier handelt es sich um Vorprodukte für Farbstoffe, Pigmente, PSM-Wirkstoffe, Pharmaka sowie Feinchemikalien wie Vernetzer und Härter für Kunststoffe, Antioxidantien, Duftstoffe u.a.m., bei denen die Gewässereinträge aus der industriellen Herstellung/Verarbeitung stammen. Bei 5.000-5.500 um 1990 in der Bundesrepublik hergestellten Tonnen – davon etwa ein Viertel am Standort Hoechst – ergab sich lt. BUA (1995b) ein Eintrag in Oberflächengewässer von unter 1 t/a, wobei davor die Einleitung in den Rhein bis 1989 (weitgehende Einstellung der



Produktion bei Bayer AG) mit ca. 5 t/a deutlich größer war. Jedoch ist auch ein Umwelteintrag durch Abbau von Farbstoffen u.a. Syntheseprodukten auf Xylidinbasis denkbar (BUA 1995b), ohne dass hierfür Angaben vorlagen (UBA 1996). Für den Standort Hoechst AG (1990) wurde ein Eintrag von rd. 350 kg/a 2,4-Xylidin und weniger als 5 kg/a 2,6-Xylidin in den Vorfluter errechnet (UBA 1996).

*N,N-Dimethylanilin/N,N-Diethylanilin:* Diese beiden auf Anilinbasis synthetisierten Verbindungen, die fast ausschließlich Farbstoffvorprodukte darstellen, wurden nicht am Standort Hoechst hergestellt und nach Produktionseinstellung bei der Bayer AG (1989) nur noch bei der BASF AG am Rhein. Für Ende der 80er Jahre gibt BUA (1993) einen Eintrag an N,N-Dimethylanilin in den Vorfluter von 5-8 t/a an, für 1997 bei reduzierter Produktionsmenge von 2,9 t/a (BUA 1999). Der N,N-Diethylanilin-Eintrag in den Rhein soll Ende der 80er Jahre bei max. 2 t/a gelegen haben (BUA 1990).

*Chlortoluidine:* Zwischenprodukte für Farbstoffe, PSM und Pharmaka; eine Mengenaufstellung nach Standorten ist nicht möglich. Die Gewässereinträge waren bei einer Produktionsmenge von ca. 5.000 t/a um 1990 mit nicht mehr als 20 kg/a lt. BUA (1991a) sehr gering. Die Ursache wird darin gesehen, dass das Hauptprodukt 3-Chlor-p-toluidin in einem wasserfreien, geschlossenen Prozess hergestellt und weiterverarbeitet wird. Allerdings lagen keine Angaben zu einer möglichen gewässerrelevanten Rückspaltung aus dem Harnstoffherbizid Chlortoluron vor.

*4-Chlor-2-nitroanilin:* Vorprodukt für Pigmente, ausschließlich am Standort Hoechst bis 1999 (Produktionseinstellung) synthetisiert. Die berechneten Einträge in die Vorfluter bei Herstellung (Main) und Weiterverarbeitung (Main, Rhein) lagen 1997/1998 bei 17 bzw. <140 kg/a, die Main-Einträge 1999 und 2000 bei ca. 400 bzw. 273 kg. Aus der Anwendung werden keine relevanten Gewässereinträge angenommen (BUA 2002).

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

*Monochloraniline:* Die Monochloraniline (vgl. BUA 1991b, 1995a; zu 2-Chloranilin UBA 1996) sind in Wasser mäßig löslich (2,6-6,2 g/L) und nur in geringem Maße flüchtig aus der wässrigen Phase. Ihr log  $K_{ow}$  (zwischen 1,7 und 2,1) lässt höchstens schwache Bioakkumulation erwarten. Photolytische Zersetzung findet nur in obersten Wasserschichten statt; hydrolytischer Abbau ist nicht zu erwarten. Die Verbindungen sind potentiell abbaubar, sofern adaptierte Mikroorganismen vorhanden sind. Sie reichern sich im Sediment an, wobei sie hier auch als Abbauprodukte von Dichloranilinen auftreten können (BUA 1994b). Die Monochloraniline sind für aquatische Invertebraten und Fische sehr giftig (Angaben nach BUA 1994a und 1995a; UBA 1996): Es wurden für Daphnien  $EC_{50}$ -Werte (24h, Schwimffähigkeit) zwischen 4,2 und 33 mg/L (2-Chloranilin; ein niedrigerer Wert von 0,46 mg/L ist nicht näher charakterisiert) bzw. 1,8-14 mg/L (3-Chloranilin) und 0,06-12,7 mg/L (4-Chloranilin) gemessen. Die NOEC (21d, Reproduktion) wurden für Daphnien im Bereich von 10-32 µg/L bestimmt. Niedrige  $LC_{50}$ -Werte (48 bzw. 96h) für Fische lagen bei 3,1 (2-Chloranilin), 14 (3-Chloranilin) und 2,4 mg/L (4-Chloranilin). Es liegen Hinweise auf mutagenes Potential der Monochloraniline vor; 4-Chloranilin muss als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden (Krebskategorie 2 der MAK-Liste, DFG 2004).

*Dichloraniline:* Dichloraniline sind schwach wasserlöslich (0,45-1,0 g/L) und nur in geringem Maße (2,4- und 3,4-DCA) bzw. mäßig flüchtig (2,5 DCA) aus der wässrigen Phase (BUA 1994b). Sie sind biologisch nicht leicht abbaubar, Photoabbau findet statt, wogegen Hydrolyse ohne Bedeutung ist. Anreicherung im Sediment ist ggfs.

verbunden mit reduktiver Dehalogenierung zu Monochloranilinen. Bei 3,4-DCA tritt Rückspaltung aus den Herbiziden (Diuron, Linuron) auf. Der  $\log K_{ow}$  ist so niedrig (2,1-3,0), dass nur mit schwacher Bioakkumulation zu rechnen ist. Die Dichloraniline – die folgenden Angaben beziehen sich auf 2,4-, 2,5- und 3,4-DCA; Angaben nach BUA 1994b – sind für Wasserorganismen nach Einstufungsrichtlinie der EG giftig (2,4- und 2,5-DCA) bis sehr giftig (3,4-DCA). Für Daphnien wurden NOEC (24/21d, Mortalität, Reproduktion) zwischen 12  $\mu\text{g/L}$  (3,4-DCA) und 32  $\mu\text{g/L}$  (2,4-DCA) bestimmt.  $LC_{50}$ -Werte (24 bzw. 96h) für Jungfische betragen 5,7-16 mg/L (2,4-DCA) bzw. 1,9-13 mg/L (3,4-DCA). 3,4-DCA ist ein endokrin wirksamer Stoff mit anti-androgener Wirkung (Gülden et al. 1997).

*Dimethylaniline (Xylidine)*: Die Wasserlöslichkeit der Xylidine (vgl. BUA 1995b) ist mit 3,4-7,5 g/L ebenfalls mäßig, ihre Flüchtigkeit aus der wässrigen Phase gering. Bioakkumulation tritt bei einem  $\log K_{ow}$  von 1,7 bis 2,3 für 2,4- und 2,6-DCA faktisch nicht auf, bei 3,5-DCA ist dagegen schwache Bioakkumulation zu erwarten ( $\log K_{ow}$  von 1,9-3,04). Die Verbindungen sind hydrolysebeständig und biologisch z.T. nur schwer (2,5-, 2,6- und 3,4-Xylidin), sonst potentiell abbaubar (2,4- und 3,5-Xylidin), was adaptierte Mikroorganismen voraussetzt. Photoabbau im Wasser ist nicht zu erwarten. Für 2,3-Xylidin wurde im verlängerten Daphnientest (21d, Reproduktion) ein NOEC-Wert von 0,16 mg/L bestimmt.  $EC_{50}$ -Werte (Schwimmfähigkeit, 24/48h) werden mit 2,9 mg/L (3,4-Xylidin), 9,9 (2,4-Xylidin) und 10 mg/L (2,3-Xylidin) angegeben. Der niedrigste Wert für Fischtoxizität ( $LC_{50}$ , 48h) liegt laut BUA (1995b) bei 17 mg/L (3,5-Xylidin). Die Daten weisen auf eine mittlere Toxizität für aquatische Organismen hin, die bei 2,3-, 2,4- und 3,4-Xylidin die Einstufung als „giftig für Wasserorganismen“ erforderlich machen; für die anderen Xylidine lagen keine ausreichenden Wirkdaten vor (UBA 1996). Für alle Herstellungs- und Verarbeitungsstandorte von Xylidinen ergaben PEC/PNEC-Berechnungen für 1990 Werte (deutlich) unter 1, so dass keine Regulierungsmaßnahmen erforderlich waren (UBA 1996). Alle Xylidine mit Ausnahme von 2,4- und 2,6-Xylidin sind in der MAK-Liste als Stoffe mit erwiesener oder möglicher krebserzeugender Wirkung aufgeführt (Kat. 3A; DFG 2004).

*N,N-Dimethylanilin/N,N-Diethylanilin*: Bei schwacher Wasserlöslichkeit (0,13-1,2 g/L) und nur mäßiger Flüchtigkeit aus wässrigem Milieu zeigen beide Verbindungen einen  $\log K_{ow}$  von ca. 2,3-2,6 (N,N-Dimethylanilin) bzw. 3,2 (N,N-Diethylanilin), der schwache bis mäßige Bioakkumulation erwarten lässt. Biologischer Abbau im aquatischen Milieu erfolgt nur, wenn adaptierte Mikroorganismen vorhanden sind (nur potentiell abbaubar). Für N,N-Dimethylanilin wurden im Test auf Schwimmfähigkeit bei Daphnien  $EC_{50}$ -Werte von 5 (48h) bzw. 13 mg/L (24h) gefunden. Es liegen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vor (Einstufung 3B der MAK-Liste, DFG 2004). Eine BASF-Studie (referiert in BUA 1999) ergab ein PEC/PNEC-Verhältnis für Vorfluter und Kläranlagen deutlich unter 1, wonach kein Risiko für die Umwelt besteht. Für N,N-Diethylanilin werden folgende niedrigen Wirkkonzentrationen genannt:  $EC_{50}$  für Grünalgen (72h) von 5,6 mg/L;  $EC_{50}$ -Wert für Daphnien (Schwimmfähigkeit, 24 h) von 71 mg/L; ein 21dLOEC-Wert für Daphnien von 0,3  $\mu\text{g/L}$ ; für Fisch ein  $LC_{50}$  von 25 mg/L (BUA 1990, BgVV/UBA 1995). N,N-Diethylanilin ist als „giftig für Wasserorganismen“ zu bewerten.

*Chlortoluidine*: Die Chlortoluidine sind schwach wasserlöslich (1,2-4,5 g/L), zeigen nur geringe Flüchtigkeit aus der wässrigen Phase und haben höchstens schwaches Bioakkumulationspotential ( $\log K_{ow}$  ca. 2,6). Sie sind biologisch nicht leicht, nur nach längerer Adaptation der Mikroorganismen abbaubar. Hydrolyse ist unter Umweltbedingungen nicht zu erwarten. Die Angaben für 3-Chlor-p-toluidin (vgl. BUA 1991a)

deuten auf beachtliche Toxizität für aquatische Organismen hin: Für Daphnien wurde ein EC<sub>50</sub>-Wert (48h, Schwimmfähigkeit) von 0,62 mg/L bestimmt; für Fliegenlarven ein LC<sub>50</sub>-Wert (96h) von 3,8-7,5 mg/L. Bei weniger als 18 mg/L waren Fische nach 24h bewegungsunfähig. Bei 5-Chlor-o-toluidin gibt es Anhaltspunkte für Kanzerogenität (Gruppe 3B der MAK-Liste), 4-Chlor-toluidin ist eindeutig krebserzeugend (Gruppe 1 der MAK-Liste, DFG 2004).

*4-Chlor-2-nitroanilin:* Geringe Wasserlöslichkeit (0,1-0,5 g/L), geringe Flüchtigkeit aus der wässrigen Phase und ein log K<sub>ow</sub> von 2,1-2,8, der nur schwache Bioakkumulation erwarten lässt, charakterisieren die Verbindung. Sie ist hydrolysestabil und biologisch nicht leicht abbaubar (BUA 2002). Für die Substanz wurden niedrige EC<sub>50</sub>-Werte (Daphnien, 24 bzw. 48h) von 3,2-3,7 mg/L bestimmt sowie ein LC<sub>50</sub>-Wert für Fisch von 17,4 mg/L (48h). Sie ist mutagen im Ames-Test und nach GefStoffV als sehr giftig und umweltgefährlich eingestuft (BUA 2002).

*Weitere Einstufungen:* In die Wassergefährdungsklasse 2 (wassergefährdend) sind eingeordnet: 2-Chloranilin, 3-Chloranilin; 2,3-, 2,4-, 2,6- und 3,4-Dimethylanilin; 4-Methylanilin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Diethylanilin sowie 4-Chlor-2-nitroanilin. Zur WGK 3 (stark wassergefährdend) gehören: 4-Chloranilin, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- und 3,4-Dichloranilin.

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für zahlreiche Anilin-Derivate liegen Umweltqualitätsnormen gemäß VO-WRRL vor.. Ausnahmen sind 4-Methylanilin und die Dimethylaniline (Xylidine) sowie N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylanilin, die 1991/1992 gemessen wurden.

<b>Übersicht 6.17.2: Aniline – Bewertungsgrundlagen</b>			
Matrix	Parameter	Zielwerte: QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	2-Chloranilin	3 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL; LAWA (A)
		1 µg/L (T)	LAWA
		0,1 µg/L (T)	IKSR
	3-Chloranilin	1 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL
		3 µg/L (A)	LAWA
		1 µg/L (T)	LAWA
		0,1 µg/L (T)	IKSR
	4-Chloranilin	0,05 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL; LAWA (A); IKSR (A)
		0,1 µg/L (T)	LAWA
	2,3-Dichloranilin	1 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL
	2,4-Dichloranilin/2,5-Dichloranilin	2 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL
	2,6-Dichloranilin	1 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL
	3,4-Dichloranilin	0,5 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL; LAWA (A)
		0,1 µg/L (T)	LAWA; IKSR
3,5-Dichloranilin	1 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL	
2-Chlor-p-toluidin	10 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL	
3-Chlor-o-toluidin	10 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL	
3-Chlor-p-toluidin	10 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL	
5-Chlor-o-toluidin	10 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL	

#### **IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends**

##### **1. Anilinderivate im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1991-2001**

###### *1.1 Die Ergebnisse 1991/1992*

Bei den Orientierenden Messungen 1991/1992 wurden in den 13 bzw. 11 beprobten Fließgewässern von den untersuchten Anilinderivaten nur vier Verbindungen an wenigen Probenahmestellen von Main und Rhein gefunden:

Im Main traten an den unterhalb des Standorts Höchst gelegenen Messstellen Eddersheim und Bischofsheim 2,4-Dichloranilin mit Werten von 0,06-0,3 µg/L, 2,5-Dimethylanilin (0,05 µg/L) und 2,4-/2,6-Dimethylanilin (0,11 µg/L) auf. Im Rhein wurden 2,6-Dimethylanilin und 2,4-/2,6-Dimethylanilin mit 0,1-0,78 µg/L gemessen.

Die Bestimmungsgrenze lag fast durchgängig bei 0,05 µg/L und betrug abweichend davon für p-Toluidin sowie für 2,4-/2,6-Dimethylanilin und 3,4-Dimethylanilin in jeweils einem der beiden Probenahmejahre 0,1 µg/L.

###### *1.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte*

Ein Vergleich mit den in Übers. 6.17.2 zusammengestellten Zielwerten zeigt, dass bei den Messungen 1991/1992 keine Überschreitungen der damals bzw. aktuell zugrunde zu legenden Zielwerte einschl. der niedrigen Trinkwasser-Zielvorgaben (LAWA, IKSr) zu registrieren waren. Dies gilt auch für die nachstehend als Vergleichswerte aufgeführten Messungen von Anilinderivaten in hessischen Oberflächengewässern 2001.

*Vergleichswerte:* Ältere, mit den hessischen Befunden für 1991/1992 vergleichbare Messwerte für verschiedene Anilinderivate können den angeführten BUA-Berichten entnommen werden. Monochloranilin-Konzentrationen im Rhein bewegten sich seinerzeit mit wenigen Ausnahmen unterhalb 0,1 µg/L, sonst unterhalb 1 µg/L. In Nebenflüssen des Rhein (NRW: Emscher, Wupper) wurden 4-Chloranilin Konzentrationen max. um 4 µg/L bestimmt. Dichloraniline lagen im Rhein (NRW) ebenfalls unterhalb 1 µg/L (mit geringfügigen Ausnahmen für 3,4-DCA). Gleiches gilt für 2,6-Dimethylanilin im Rhein und Rhein-Nebenflüssen von NRW (Ausnahme Emscher 1991, 1,7 µg/L für 2,6-DMA). Für N,N-Dimethylanilin wurden Höchstwerte im Rhein für 1989 mit <0,05-0,53 µg/L angegeben; im Mündungsbereich von Rhein-Nebenflüssen in NRW lagen die Konzentrationen unter 0,1 µg/L.

Bei den Beprobungen, die 2001 im Rahmen des hessischen Messprogramm nach §3 der Qualitätsziel-Verordnung und Art. 7 der Richtlinie 76/464/EWG bei 11 hessischen Oberflächengewässern (HLUG 2001; 13 Messstellen, ohne Rhein) durchgeführt wurden (Parameter: 2-, 3- und 4-Chloranilin; 2-Chlor- und 3-Chlor-p-toluidin, 3-Chlor- und 5-Chlor-o-toluidin; 4-Chlor-2-nitroanilin; 2,3-, 2,4-/2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Dichloranilin), lagen die Messwerte für sämtliche Parameter in allen Gewässern unter der BG von 0,1 µg/L bzw. (Monochloraniline) 0,05 µg/L. Habe ich gelöscht, weil die Wochenproben aus Bischofsheim auch für die Untersuchungen nach 76/464 verwendet wurden.

Bei der wöchentliche Beprobung des Main/Bischofsheim 2001 lagen sämtliche Werte (n=52) für

- *Monochloraniline* unter der BG von 0,05 µg/L mit folgenden Ausnahmen: 2 Befunde für 2-Chloranilin (0,05 und 0,06 µg/L) und 2 Befunde für 4-Chloranilin (0,22 und 0,37 µg/L – zwei Einzelwerte, die über der QN nach VO-WRRL von 0,05 µg/L liegen);
- *Dichloraniline* unter der BG von 0,05 µg/L mit folgenden Ausnahmen: 2,4-/2,5-DCA: in 23 Fällen >BG (max. 0,37 µg/L), 3,4-DCA: einmal 0,089 µg/L;
- *Xylidine* unter der BG von 0,05 µg/L mit folgenden Ausnahmen: 2,4-/2,6-Dimethylanilin in 39 Proben (max. 0,29 µg/L) und 2,5-DMA in einer Probe (0,16 µg/L);
- *N,N-Dimethylanilin* und *N,N-Diethylanilin* unter der BG von 0,05 µg/L;
- *4-Chlor-2-nitroanilin* unter der BG von 0,05 µg/L mit einer Ausnahme (0,07 µg/L).

1995 war 2-Chloranilin in zwei Drittel der Wochenmischproben vom Main (Bischofsheim) oberhalb der BG von 0,05 µg/L nachweisbar, 4-Chloranilin, 2,4-/2,5-Dichloranilin und 2,4-/2,6-Dimethylanilin in 20-40 Prozent der Proben. Der 90-Perzentilwert von 2-Chloranilin lag bei 0,25 µg/L, der von 4-Chloranilin bei 0,1 µg/L (vgl. HLFU 1997). Die Trinkwasser-Zielwerte von 0,1 µg/L (LAWA, IKSr; vgl. Übers. 6.17.2) wurden bei diesen beiden Monochloranilinen mithin erreicht bzw. überschritten.

Bei den Monochloranilinen zeigt sich bei der wöchentlichen Beprobung des Main bei Bischofsheim 1999-2001 im Vergleich zu 1995 eine deutliche Abnahme der Nachweishäufigkeit oberhalb der BG von 0,05 µg/L; für 2,4-/2,5-Dichloranilin und 2,4-/2,6-Dimethylanilin gilt dies jedoch nicht, die Nachweishäufigkeit hat zugenommen. 4-Chlor-2-nitroanilin trat im Main bei Bischofsheim in Wochenmischproben der Jahre 1999-2000 mit Konzentrationen oberhalb der BG (0,05 µg/L) bis zu 0,33 µg/L auf.

## **2. Anilinderivate im Ablauf kommunaler (2002) und industrieller Kläranlagen (1991/1992, 2002) in Hessen**

### *2.1 Anilinderivate im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler Kläranlagen 2002*

Keines der 13 Anilinderivate (Gruppe „13 Aniline“: Monochloraniline, Dichloraniline und Chlortoluidine sowie 4-Chlor-2-nitroanilin) konnte im Ablauf von 9 kommunalen Kläranlagen oberhalb der BG von 0,2 µg/L bzw. 0,1 µg/L (Monochloraniline) nachgewiesen werden.

### *2.2 Anilinderivate im Kläranlagenablauf (Wasser) industrieller Kläranlagen 1991/1992 und 2002*

Die Ergebnisse der Anilinmessungen im Ablauf industrieller Kläranlagen 1991/1992 und 2002 sind in Tab. 6.17.2 zusammengefasst; es werden die oberhalb der BG nachgewiesenen Konzentrationen angegeben sowie (in Klammern) die Kläranlagen. Die beprobten IKA sind weitgehend identisch; 1991/1992 wurden auch I22 und I14 beprobt, die 2002 nicht untersucht wurden, während 2002 I31 neu aufgenommen worden war (nur negative Befunde).

1991/1992 wurden in drei von insgesamt sieben IKA-Abläufen keine Anilinderivate nachgewiesen. Bei vier IKA traten die Monochloraniline mehr oder weniger regelmäßig auf, insbesondere bei I11 und I12, ferner bei I14 und I13. Die nachweisbaren Konzentrationen lagen zwischen 0,2 und 13 µg/L. Gleiches gilt für 2,4-, 2,6- und 3,4-Dichloranilin bei Konzentrationen zwischen 0,1 und annähernd 26 µg/L für die einzelnen Parameter. Einzelne Xylidine (Dimethylaniline) waren nur bei I11 in niedriger

Konzentration (1,5-7,2 µg/L) zu messen. N,N-Dimethylanilin (bei I14 und I11 mit 0,1-1,2 µg/L) und p-Toluidin (I11, 1,1-3,3 µg/L) traten ebenfalls in niedriger Konzentration auf.

Die Ergebnisse 2002: Von den sechs 2002 auf insgesamt 13 Anilinderivate untersuchten IKA wies I12 in 10 Fällen positive Befunde auf; je zweimal wurden Anilinderivate auch bei I41 und bei I13 nachgewiesen. Alle anderen IKA hatten negative Befunde. Drei Verbindungen (3,5-Dichloranilin, 3-Chlor-o-toluidin und 4-Chlor-2-nitroamin) waren nicht nachweisbar.

**Tab. 6.17.2: Aniline im Kläranlagenablauf hessischer industrieller Kläranlagen 1991/1992 und 2002**

Parameter	nachgewiesene Konzentration im Kläranlagenablauf (Wasser), µg/L		
	1991 (n= 5-7)	1992 (n=7)	2002 (n=6)
2-Chloranilin	4,4-8,5 (I11, I12, I14)	0,2-13,0 (I11, I12, I13, I14)	0,39-7,3 (I41, I13, I12)
3-Chloranilin	0,2-1,0 (I11, I12)	0,5 (I12)	1,5 (I12)
4-Chloranilin	0,2-0,6 (I11, I12)	0,2-1,1 (I12, I13)	1,3 (I12)
2,3-Dichloranilin	-	-	1,3 (I12)
2,4-Dichloranilin	0,6-25,8 (I11, I12, I13, I14)	1,6-13,0 (I11, I12, I13)	-
2,4-/2,5-Dichloranilin	-	-	3,7 (I12)
2,6-Dichloranilin	0,2 (I11)	0,1-0,4 (I11, I12, I13)	1,7-27,0 (I12, I13)
3,4-Dichloranilin	-	0,2-3,0 (I11, I12)	0,47 (I12)
3,5-Dichloranilin	-	-	nn (BG 0,2)
2,3-Dimethylanilin	nn (BG 0,05)	nn (BG 0,1)	-
2,4-Dimethylanilin	7,2 (I11)	-	-
2,5-Dimethylanilin	nn (BG 0,05)	1,2 (I11)	-
2,6-Dimethylanilin	nn (BG 0,05)	-	-
2,4-/2,6-Dimethylanilin	-	6,9 (I11)	-
3,4-Dimethylanilin	nn (BG 0,1)	nn (BG 0,1)	-
3,5-Dimethylanilin	2,9 (I11)	1,5 (I11)	-
N,N-Dimethylanilin	0,1 (I14)	1,2 (I11)	-
N,N-Diethylanilin	nn (BG 0,05)	nn (BG 0,1)	-
p-Toluidin	3,3 (I11)	1,1 (I11)	-
2-Chlor-p-toluidin	-	-	0,22 (I12)
3-Chlor-o-toluidin	-	-	nn (BG 0,2)
3-Chlor-p-toluidin	-	-	0,75-20,0 (I41, I12)
5-Chlor-o-toluidin	-	-	2,5 (I12)
4-Chlor-2-nitroanilin	-	-	nn (BG 0,2)

- nicht untersucht; nn: nicht nachgewiesen; BG: Bestimmungsgrenze.

Die drei Monochloraniline traten in ähnlichen Konzentrationen wie 1991/1992 auf (0,4 – 7,3 µg/L), davon 2,4-Chloranilin bei allen drei genannten Betrieben. Bei den Dichloranilinen erreichten die nachgewiesenen Konzentrationen nur geringe Werte (0,47 – 3,7 µg/L, letzterer für 2,4-/2,5-DCA) mit Ausnahme von 2,6-DCA (27 µg/L bei I12), ebenso bei den Chlortoluidinen, wo drei Verbindungen mit Werten von 0,22-2,5 µg/L und ein erhöhter Wert (bei I12) von 20 µg/L gefunden wurden. Insgesamt ist, soweit für 1991/1992 und 2002 Vergleiche möglich sind (Monochloraniline; 2,6- und 3,4-DCA), kein Trend zu beobachten.

Gemessen an den Zielwerten für Oberflächengewässer (vgl. Übers. 6.17.2) waren folgende Befunde erhöht: 2-Chloranilin bei I41 (7,3 µg/L, QN 3 µg/L), 4-Chloranilin bei I12 (1,3 µg/L, QN 0,05 µg/L), 2,3-Dichloranilin bei I12 (1,3 µg/L, QN 1 µg/L); 2,4-

/2,5-DCA bei I12 (3,7 µg/L, QN 2 µg/L); 2,6-DCA bei I12 (1,7 µg/L) und I13 (27 µg/L, QN 1 µg/L) und 3-Chlor-p-toluidin ebenfalls bei I12 (20 µg/L, QN 10 µg/L).

*Vergleich kommunale/industrielle Kläranlagen (2002):* Während bei den kommunalen Kläranlagen durchgängig keine Anilinderivate im KA-Ablauf nachweisbar waren, treten sie je nach Produktpalette bei entsprechenden industriellen Hersteller- und Verarbeiterbetrieben in z.T. nicht unbeachtlichen Konzentrationen auf.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Zielwertüberschreitungen wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen nicht festgestellt.

Die 1995 bei den Wochenmischproben des Main (Bischofsheim) für 2- und 4-Chloranilin beobachteten Überschreitungen der niedrigen Trinkwasser-Zielvorgaben von 0,1 µg/L (LAWA, IKSR) waren bei der wöchentlichen Beprobung des Main 1999-2001 nicht mehr zu registrieren.

### *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Für Aussagen zum Belastungstrend reichen die Daten insgesamt nicht aus. Die Daten aus der wöchentlichen Beprobungen des Main (Bischofsheim) zeigen bei den Monochloranilinen 1999-2001 im Vergleich zu 1995 eine deutliche Abnahme der Nachweishäufigkeit oberhalb der BG von 0,05 µg/L; für 2,4-/2,5-Dichloranilin und 2,4-/2,6-Dimethylanilin gilt eher das Gegenteil. Bei den industriellen Kläranlagen ist, soweit für 1991/1992 und 2002 Vergleiche möglich sind (Monochloraniline, 2,6- und 3,4-DCA), kein Trend zu beobachten.

Gemessen an älteren Vergleichsdaten für Anilinderivate (Rhein und Rhein-Nebenflüsse in NRW) waren die für Anfang der 90er Jahre berichteten hessischen Messwerte aus Oberflächengewässern nicht auffällig.

### *3. Zusammenfassende Bewertung*

Der industrielle Einsatz der hier behandelten Anilinderivate hat sich in den 90er Jahren vermindert. Vereinzelt Zielwertüberschreitungen (2- und 4-Chloranilin, Trinkwasser-Zielvorgabe), die Mitte der 90er Jahre im Main noch beobachtet wurden, traten 1999-2001 nicht mehr auf. Die Belastung mit Mono- und Dichloranilinen sowie Tolidinen im Kläranlagenablauf einzelner großchemischer Hersteller- und Verarbeitungsbetriebe ist nach wie vor gegeben, wobei sie sich im wesentlichen auf einen Standort (Main/Griesheim) konzentriert. Insgesamt stellen die für aquatische Lebensgemeinschaften toxischen Anilinderivate auf Grund nur geringer Gewässerkonzentrationen unterhalb der BG und der Zielvorgaben heute kein Problem dar.

## **VI. Lit.**

BgVV/UBA (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz/Umweltbundesamt), Bewertung der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch ausgewählte Altstoffe, UBA Texte 38/95, Berlin 1995

BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), N,N-Diethylanilin (N,N-Diethylaminobenzol), BUA-Stoffbericht 40, Weinheim [VCH] 1990

- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Chlortoluidine (3-Chlor-2-methylanilin, 5-Chlor-2-methylanilin, 3-Chlor-4-methylanilin), BUA-Stoffbericht 55, Weinheim [VCH] 1991 (=BUA 1991a)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), o-Chloranilin, m-Chloranilin (1-Amino-2-chlorbenzol, 1-Amino-3-chlorbenzol, BUA-Stoffbericht 57, Weinheim [VCH] 1991 (=BUA 1991 b)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), N,N-Dimethylanilin, BUA-Stoffbericht 91, Weinheim [VCH] 1993
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), BUA-Stoffbericht 133 (Ergänzungsberichte II), Stuttgart [Hirzel] 1994 (=BUA 1994a)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 2,4-Dichloranilin, 2,5-Dichloranilin, 3,4-Dichloranilin, BUA-Stoffbericht 140, Stuttgart [Hirzel] 1994 (=BUA 1994b)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), p-Chloranilin, BUA-Stoffbericht 153, Stuttgart [Hirzel] 1995 (=BUA 1995 a)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Xylidine (Aminodimethylbenzole), BUA-Stoffbericht 161, Stuttgart [Hirzel] 1995 (=BUA 1995 b)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Anilin, BUA-Stoffbericht 171, Stuttgart [Hirzel] 1996
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), BUA-Stoffbericht 215 (Ergänzungsberichte V), Stuttgart [Hirzel] 1999
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 4-Chlor-2-nitroanilin, BUA-Stoffbericht 235, Stuttgart [Hirzel] 2002
- Clariant 2004: Clariant GmbH, Frankfurt/M.-Griesheim, pers. Mitt.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), MAK- und BAT-Werte-Liste 2004. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe Mitt. 40, Weinheim [Wiley-VCH] 2004
- A. Grote et al., Zum biologischen Abbau von 3,4-Dichlor-1-nitrobenzol unter den Bedingungen industrieller Kläranlagen, in: Vom Wasser 60, 1983, S. 191-196
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, Umweltbundesamt, Texte 46/97, Berlin 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), Jahresbericht 2001 zur Umsetzung der Richtlinie 76/464, Wiesbaden 2001
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen



Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)

UBA (Umweltbundesamt) 1996: J. Ahlers et al., Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt, Teil II, Umweltbundesamt, Texte 38/96, Berlin 1996

VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]

[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)

## 6.18 PBDE

Vorhergehende Berichte: HLUG 2003a (für 2000-2001), S. 169-181  
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 106-108

### I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen wurden 2000-2003 polybromierte Diphenylether (PBDE) gemessen. Es handelte sich dabei um folgende drei- bis zehnfach bromierte Diphenylether, die als Einzelkongenere und als Summenwerte bestimmt wurden:

<ul style="list-style-type: none"> <li>• TriBDE:</li> <li>2,4,4'-TriBDE (BDE-28)</li> <li>3,4,4'-TriBDE (BDE-37)</li> <li>Summe TriPBDE</li> <li><i>[ab 2002]</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• TetraBDE:</li> <li>2,2',4,4'-TetraBDE (BDE-47)</li> <li>2,3',4,4'-TetraBDE (BDE-66)</li> <li>2,3',4',6-TetraBDE (BDE-71)</li> <li>2,4,4',6-TetraBDE (BDE-75)</li> <li>3,3',4,4'-TetraBDE (BDE-77)</li> <li>sonstige TetraBDE <i>[2000]</i></li> <li>Summe TetraBDE</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• PentaBDE:</li> <li>2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE-85)</li> <li>2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE-99)</li> <li>2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE-100) <i>[ab 2002]</i></li> <li>2,3',4,4',6-PentaBDE (BDE-119)</li> <li>sonstige PentaBDE <i>[2000]</i></li> <li>Summe PentaBDE</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• HexaBDE:</li> <li>2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE-153)</li> <li>2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE-154) <i>[ab 2002]</i></li> <li>sonstige HexaBDE <i>[2000]</i></li> <li>Summe HexaBDE</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• HeptaBDE:</li> <li>2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE (BDE-183)</li> <li>2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE (BDE-190)</li> <li>sonstige HeptaBDE <i>[2000]</i></li> <li>Summe HeptaBDE</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• OctaBDE:</li> <li>Summe OctaBDE</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• NonaBDE:</li> <li>Summe NonaBDE</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• DecaBDE (BDE-209)</li> </ul>

Nach 2000 kam es zu folgenden Veränderungen in der PBDE-Auswahl: Die jeweiligen „sonstigen“ Tetra-, Penta-, Hexa- und HeptaBDE wurden nach 2000 nicht weiter bestimmt, da sich herausstellte, dass sie mengenmäßig weitgehend ohne Bedeutung sind. Bei Penta- und HexaBDE wurden 2002/2003 die Kongenere BDE-100 und BDE-154 neu ins sample aufgenommen, ebenso die TriBDE. Diese Veränderungen sind bei Übers. 6.18.1 zu berücksichtigen, die nur die jeweiligen PBDE-Gruppen nennt. Zusätzlich liegen Messdaten zur Anreicherung von BDE-47 und BDE-99 in Fisch (Aal) aus hessischen Oberflächengewässern für 1999 und 2000 vor.

Bei den PBDE (Hauptrepräsentant: DecaBDE) handelt es sich um eine Gruppe von kostengünstigen und effektiven Flammschutzmitteln, die seit Ende der siebziger Jahre in bedeutenden Mengen hauptsächlich in Kunststoffen und bei Textilien eingesetzt werden. Als sog. „additive“ Flammschutzmittel, die nicht chemisch in die Matrix eingebunden sind, können sie in relevantem Maße in der Gebrauchs- und Entsorgungsphase der Produkte freigesetzt werden. Die PBDE sind schwer wasserlöslich und i.d.R. lipophil, persistent und bioakkumulativ. Die drei wichtigsten PBDE (Penta-, Octa-, DecaBDE, als Einzelverbindungen) unterlagen einem EU-Risk Assessment mit der Folge eines EU-weiten Verwendungsverbots für die mengenmäßig untergeordneten Penta- und OctaBDE (2003). PentaBDE ist als „Prioritär gefährlicher Stoff“ der WRRL gelistet.

## II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.18.1: PBDE – Messdaten 2000-2003</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- Gewässer:</b> Wasser	PentaBDE (BDE 99, 100)	2002/2003	6 Gewässer
Schwebstoff	TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE, HeptaBDE, Oc- taBDE, NonaBDE, DecaBDE	2000-2003	2000: 8 Gewässer; 2001-2003: 6 Gewässer
	TriBDE	2002/2003	6 Gewässer
<b>2. Kommunale Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	PentaBDE (BDE 85, 99, 100)	2002	9 KKA
	BDE 47, 85, 99, 100, 153, 183	2003	9 KKA
Ablauf (Schwebstoff)	TriBDE, TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE, HeptaBDE, OctaB- DE, NonaBDE, DecaBDE	2002/2003	2002: 9 KKA; 2003: 8 KKA
Klärschlamm	TetraBDE, PentaBDE, HexaB- DE, HeptaBDE, OctaBDE, No- naBDE, DecaBDE	2000-2003	9 KKA
	TriBDE	2002/2003	9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	PentaBDE (BDE 85, 99, 100)	2002	6 IKA
	BDE 47, 85, 99, 100, 153, 183	2003	6 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	TriBDE, TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE, HeptaBDE, OctaB- DE, NonaBDE, DecaBDE	2002/2003	6 IKA
Klärschlamm	TetraBDE, PentaBDE, HexaB- DE, HeptaBDE, OctaBDE, No- naBDE, DecaBDE	2000-2003	2000-2002: 6 IKA; 2003: 5 IKA
	TriBDE	2002/2003	2002: 6 IKA 2003: 5 IKA

## III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Zu den Polybromierten Diphenylethern (PBDE) gibt es eine umfangreiche Literatur. Die wesentlichen Angaben zu den Eigenschaften der Reinstoffe und Handelsprodukte sowie zu ihrem Umweltvorkommen können der WHO/IPCS-Studie von 1994 (IPCS 1994), der Studie von Kemmlin (2000), neueren Übersichtsartikeln von Alae/Wenning (2002), de Wit (2002) und McDonald (2002) sowie den EU-Risk-Assessments (RAR

PentaBDE 2001; RAR OctaBDE 2002; RAR DecaBDE 2002) entnommen werden. Zu Standards und zur Nomenklatur sh. AccuStandard 2004.

Polybromierte Diphenylether werden durch Bromierung von Diphenylether in Gegenwart eines Katalysators hergestellt. Es gibt theoretisch 209 PBDE-Kongenerere, die mit sog. BDE-Nummern gekennzeichnet werden. Bei den PBDE dominieren jeweils einzelne Kongenerere, die als Leitsubstanzen dienen können, z.B. BDE-47 bei TetraBDE oder BDE-99 bei PentaBDE.

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Einzigiger *Verwendungszweck* von PBDE ist ihr Einsatz als additive, nicht in die Polymermatrix einreagierte Flammschutzmittel. Die drei hierfür hergestellten *kommerziellen PBDE*, die als Penta-, Octa- und DecaBDE in den Handel kommen, bestehen aus *Mischungen*, die nicht nur die jeweilige namensgebende Reinsubstanz, sondern auch andere PBDE enthalten. Ihre Zusammensetzung hat sich in der Vergangenheit durch Aufreinigung der Handelsprodukte etwas zugunsten der höherbromierten Anteile verändert (vgl. RAR). Nachstehende Tabelle gibt die prozentuale Kongeneren-Zusammensetzung typischer technischer (Handels-)Produkte für Mitte der 90er Jahre an (IPCS 1994):

<b>Tab. 6.18.1: Zusammensetzung von PBDE-Handelsprodukten Mitte der 90er Jahre</b>							
<b>Handels-Produkt</b>	<b>Kongenerenanteile im jeweiligen technischen Produkt in Prozent:</b>						
	<b>TetraBDE</b>	<b>PentaBDE</b>	<b>HexaBDE</b>	<b>HeptaBDE</b>	<b>OctaBDE</b>	<b>NonaBDE</b>	<b>DecaBDE</b>
DecaBDE						<3	97-98
OctaBDE			10-12	43-44	31-35	9-11	<1
PentaBDE	24-38	50-62	4-8				

PBDE werden in einer breiten Palette von Kunststoff-Polymeren und Harzen, bei Textilrückenbeschichtungen, bei Gehäusen und Bauteilen elektronischer Geräte u.ä. als Flammschutzmittel eingesetzt. Einsatzgebiete für *PentaBDE* waren in der Vergangenheit besonders Polyurethan-Schäume, ferner Epoxid- und Phenolharze, Polyester und Textil-Materialien. *OctaBDE* wurde besonders für ABS-Kunststoffe, Polycarbonate und Thermoplasten, *DecaBDE* in fast allen Polymeren, einschl. Kunststoffe für höhere Gebrauchstemperaturen, und in Textilmaterialien verwendet.

*Absatzmengen:* In der Bundesrepublik werden PBDE nicht hergestellt, wohl aber verarbeitet. Eine freiwillige Verzichtserklärung des Verbandes der Kunststoffherstellenden Industrie und der TEGEWA (Verband der Textilhilfsmittel-Industrie) von 1986 hat zu einer ausgeprägten Verbrauchsminderung von PBDE geführt, die allerdings in der Vergangenheit als kostengünstige Flammschutzmittel am Markt weiter verfügbar waren. PBDE kommen in nicht unbeträchtlichen Mengen nach wie vor in Importware gerade im Bereich der Elektronik-Geräte u.ä. vor. Der Verbrauch an PBDE in der Bundesrepublik (verarbeitete Menge) wurde für 1997 auf 1000-1500 Tonnen mit abnehmendem Trend geschätzt. Die in Produkten enthaltene PBDE-Menge ist demgegenüber größer, ohne dass es substantielle Aussagen darüber gäbe, wie groß die über Produkte importierte Menge und die Gesamtmenge entsprechender eingesetzter PBDE in der Bundesrepublik derzeit sind (vgl. Leisewitz et al. 2001; Leisewitz/Schwarz 2001). Im RAR PentaBDE wird für Europa (1999) das Verhältnis von verarbeiteter zu in Produkten importierter PentaBDE-Menge auf ca. 1:7 geschätzt.

Der Absatz von PBDE-*Handelsprodukten* in Europa wurde für 1999 mit 150 t PentaBDE (2 Prozent), 400 t OctaBDE (5 Prozent) und 7.000 t DecaBDE (93 Prozent) angegeben (DePoortere [Albemarle], nach de Wit 2002). Das Verhältnis der drei PBDE-Handelsprodukte weicht dabei stark von dem auf dem Weltmarkt gängigen PBDE-Verhältnis der Handelsprodukte ab, bei dem PentaBDE mit einem Anteil von 12,7 Prozent eine größere Rolle spielt und der DecaBDE-Anteil bei rd. 82 Prozent liegt (Berechnet nach BSEF 2000). Der DecaBDE-Absatz in Europa belief sich 2003 auf ca. 7.600 t (BCC 2004), war also im Vergleich zu 1999 stabil.

*Kongeneren-Anteile im technischen Mix:* Da PBDE zu großen Teilen in importierter Ware aus Zulieferländern (u.a. Südostasien, USA) enthalten sind, ist anzunehmen, dass der „Mix“ in den Importprodukten eher dem PBDE-Mix auf dem Weltmarkt als jenem auf dem europäischen Markt entspricht. Legt man die o.a. PBDE-Gehalte der drei *Handelsprodukte* zugrunde, ergibt sich folgende (hypothetische) *Kongeneren-Zusammensetzung* der international und der in Europa eingesetzten technischen PBDE (Tab. 6.18.2):

	TetraBDE	PentaBDE	HexaBDE	HeptaBDE	OctaBDE	NonaBDE	DecaBDE
„Welt-Mix“	4,1	7,6	1,7	2,5	1,9	1,6	80
„Europa-Mix“	0,7	1,2	0,8	2,3	1,8	2,5	91

Der DecaBDE-Anteil am PBDE-Gehalt entsprechend flammgeschützter Produkte liegt mithin zwischen 80 und 90 Prozent, der Anteil von TetraBDE liegt in der Größenordnung von 1 bis 4 Prozent, der PentaBDE-Gehalt zwischen 1 und über 7 Prozent. Hieran sind die in Umweltproben gefundenen PBDE-Gehalte zu messen.

Über die *Eintragspfade* von PBDE in die aquatische Umwelt ist trotz der aufwendigen Risk Assessments überraschend wenig bekannt. Generell wird neben Hersteller-Emissionen eine Belastung über PBDE-Staub und atmosphärische Deposition als Hauptkontaminationsquelle angenommen. Knoth et al. (2002) untersuchten Hausstaubproben. Sie fanden in allen Proben PBDE in beträchtlichen Konzentrationen. Es dominierte in 22 Proben BDE-209 (DecaBDE) und in 2 Proben BDE-99 (PentaBDE). Die PBDE-Anteile an der PBDE-Summe (ohne die nicht bestimmten Octa- und NonaBDE, für die hier ein hypothetischer Anteil von 3 Prozent gerechnet wird) verteilen sich wie folgt: TetraBDE: 7,7 Prozent; PentaBDE: 10,5 Prozent; Hexa-BDE: 2,4 Prozent; Hepta-BDE: 1,6 Prozent; DecaBDE: 74,8 Prozent. Diese Anteile liegen damit etwa im Rahmen des „Welt-Mixes“ mit einer leichten Unterrepräsentanz der höherbromierten und Überrepräsentanz der niedrigerbromierten PBDE.

Kläranlagenuntersuchungen zeigen einen Zusammenhang zwischen hohen DecaBDE-Funden und Abwässern der Textil- und Elektroindustrie (Öberg et al. 2002). Kuch et al. (2001), die die PBDE-Belastung in Fließgewässern und Klärschlämmen aus Baden-Württemberg studierten, fanden eine PBDE-Anreicherung in der vornehmlich aus Zellulosefasern bestehenden Partikelphase von kommunalen Kläranaulenzuläufen. Die Fasern stammen vermutlich überwiegend aus Toiletten- und Hygienepapieren. Eine stichprobenartige Untersuchung von recyceltem ungebleichtem und gebleichtem Toilettenpapier ergab eine Grundbelastung mit 24,6 µg/kg PBDE (hauptsächlich TetraBDE, aber auch Tri- und PentaBDE) bzw. 8,1 µg/kg bei

gebleichtem Papier. Hier kann, ähnlich wie bei Bisphenol A, eine wichtige PBDE-Eintragsquelle vermutet werden.

*Regulierung:* Alle drei kommerziellen PBDE unterlagen einem Risk Assessment nach 793/93/EWG (RAR PentaBDE 2001; RAR OctaBDE 2002; RAR DecaBDE 2002). Bromierte Diphenylether stehen als Stoffgruppe auf der Liste Prioritärer Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Anhang X), wobei PentaBDE als „prioritär gefährlicher Stoff“ eingeordnet wurde (ABl L 331 v. 15.12.2001). Bromierte Flammschutzmittel stehen als Gruppe auf der OSPAR-Liste prioritärer Umweltchemikalien (OSPAR 2002). Das Inverkehrbringen und die Verwendung von PentaBDE und OctaBDE und von Artikeln, die diese Stoffen enthalten, wurde von der EU Anfang 2003 verboten (2003/11/EG; vgl. ABl L 42/46 v. 15.2.2003). Im Frühjahr 2003 trat die EU-Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (2002/95/EG) in Kraft, durch die der Einsatz von PBDE in entspr. Geräten ab 1. Juli 2006 nach jetzigem Stand der Risikobewertung verboten wird (Abl L 37/19 v. 13.2.2003). Der mehr als zehnjährige RA-Prozess zu DecaBDE wurde 2005 vorläufig mit einem auf Intervention des wissenschaftlichen Komitees der Europäischen Kommission erfolgten „Addendum“ zum RAR abgeschlossen. Als zentrales Problem wird ein möglicher Abbau von DecaBDE zu Kongeneren mit geringerem Bromgehalt und PBT(persistent, bioakkumulativ, toxisch)- oder vPvB(very persistent, very bioaccumulative)-Eigenschaften gesehen. Die RoHS-Richtlinie 2002/95/EG zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten sieht daher ein Verbot von PBDE incl. DecaBDE in E&E-Geräten ab 1.7.2006 vor. DecaBDE wurde von diesem Verbot durch Kommissionsentscheid vom 13.10.2005 ausgenommen, da der Stoff nicht voll substituierbar sei. Diese Ausnahmegenehmigung wurde wegen mangelnder Prüfung der Substituierbarkeit durch die EU-Behörde vom EU-Gerichtshof am 1.4.2008 aufgehoben, so dass der Einsatz von DecaBDE in E&E-Geräten verboten ist. Dem EU-Gerichtshof lag u.a. ein ausführliches Gutachten mit Nachweis der Substituierbarkeit von DecaBDE vor (Lassen et al. 2006).

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

PBDE sind ausgesprochen lipophile Stoffe. Mit dem Bromierungsgrad nimmt die Lipophilie zu (Tab. 6.18.3).

Der log  $K_{OW}$  der PBDE reicht von 5,03 (Dibromdiphenylether) bis zu 9,97 (DecaBDE) (Watanabe/Tatsukawa 1990, nach RAR OctaBDE 2002). In den RAR wurden relativ niedrige log  $K_{OW}$ -Werte angenommen. PBDE sind persistent, in nur geringem Maße wasserlöslich, und sie haben eine große Feststoffaffinität (Schwebstoffbindung). (Diese und die folgenden Angaben in erster Linie nach den Übersichtsdarstellungen von de Wit 2002 und McDonald 2002 sowie den Risk Assessment Reports.)

**Tab. 6.18.3: Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten für PBDE**

PBDE	Log $K_{OW}$ (Watanabe/Tatsukawa, 1990)	Im RAR zugrunde gelegter Log $K_{OW}$
TetraBDE	5,87-6,16	
PentaBDE	6,46-6,97	6,57
HexaBDE	6,86-7,92	
OctaBDE	8,35-8,90	6,29
DecaBDE	9,97	6,27

Nach : RAR PentaBDE 2001; RAR OctaBDE 2002; RAR DecaBDE 2002

Kuch et al. (2001) bestimmten PBDE zur Abschätzung ihrer Verteilung zwischen der wässrigen und der Partikelphase sowohl im Filtrat/Zentrifugat als auch in den abgetrennten Schwebstoffen der Zuläufe von vier kommunalen Kläranlagen. Die Konzentrationen in den wässrigen Phasen lagen in einem Bereich von 0,52 und 0,69 ng/L. An den Partikelphasen waren zwischen 17,78 und 54,78 µg/kg TS adsorbiert (Summe PBDE). Insgesamt befanden sich 3 Prozent der bestimmbareren PBDE (ausschließlich BDE-47, TetraBDE) in der wässrigen und ca. 97 Prozent der PBDE (BDE-47; BDE-99 und BDE-100, PentaBDE) in der Feststoffphase. Höherbromierte PBDE konnten im Wasser und in der Feststoffphase nach Angaben der Verf. nicht nachgewiesen werden. Demnach sind in der wässrigen Phase nur niedrigbromierte (weniger lipophile) PBDE zu erwarten, während sich in der Feststoffphase die Masse der PBDE anreichert.

Die Handelsprodukte Penta-, Octa- und DecaBDE sind biologisch nicht leicht abbaubar. Anaerober Abbau findet kaum statt (RAR). PBDE können generell durch UV- und Sonnenlicht photolytisch abgebaut werden, wobei die Abbauraten offenbar mit steigendem Bromierungsgrad zunimmt. Dies gilt, wie verschiedene Laborstudien gezeigt haben, auch für DecaBDE (Übersicht: de Wit 2002; RAR DecaBDE 2002), wobei niedriger bromierte PBDE entstehen können, die ein höheres Bioakkumulationsvermögen und größere Toxizität zeigen. Jedoch ist das Ausmaß dieses Abbaus unklar und es ist fraglich, ob Photolyse auch unter Umweltbedingungen quantitative Bedeutung hat. Bei Bindung an Sediment wird der photolytische Abbau von DecaBDE stark verzögert. Er scheint bei der Abwasserbehandlung in Kläranlagen nicht von Belang zu sein (Öberg et al. 2002). Hier dürften u.a. Beschattungseffekte eine Rolle spielen, die die Photolyse behindern, was auch bei Schwebstoffbindung von PBDE zu erwarten ist.

Im Bioakkumulations-Verhalten zeigen die PBDE ausgeprägte Unterschiede. Während die niedrigerbromierten Kongenere bei Untersuchungen an Ratten und Mäusen einschließlich HexaBDE meist vollständig absorbiert und nur langsam ausgeschieden werden und hoch bioakkumulativ sind, wird DecaBDE schlecht absorbiert, schnell ausgeschieden und akkumuliert im Fettgewebe nur in geringem Maße. Anreicherung von niedriger bromierten PBDE in aquatischen Organismen (marin und Süßwasser) wurde vielfach berichtet (umfassende Zusammenstellung: RAR). BDE-47 (TetraBDE) reichert sich in Fisch offenbar am stärksten an. Hierzu passt, dass die Akkumulation von TetraBDE im Blut von starken Fisch-Essern (Schweden) fünfmal so hoch war wie bei einer Kontrollgruppe ohne Fischverzehr (Übersicht: de Wit 2002). Burreau et al. (1999) fanden für alle PBDEs eine Biomagnifikation, wobei Tetra- und PentaBDE die höchsten Werte zeigten. Bei PentaBDE gibt es eindeutige Belege für Akkumulation in der Nahrungskette Fisch -> fischfressende Vögel sowie auch in marinen Säugern. Bei OctaBDE wurde experimentell faktisch keine Bioakkumulation gefunden, anders als bei HexaBDE, das ein relativ hohes Bioakkumulationspotential besitzt. Auch DecaBDE wird in Fisch nur schwach akkumuliert, wobei es ev. zu niedriger bromierten PBDE metabolisiert wird. Die Akkumulation erfolgt über die Nahrung. In Aal von der Elbe konnte DecaBDE nicht nachgewiesen werden (<0,1-<1,3 µg/kg Fettgewicht), wohl aber in Brassen (Median 0,97 µg/kg Fettgewicht, Maximum bei 37,3 µg/kg Fettgewicht) (Karasyova et al. 2002). Als Argument für die geringe Akkumulationsfähigkeit der höherbromierten PBDE wird deren Molekülgröße angeführt.

Tri- bis HexaBDE wurden in Frauenmilch (Schweden, Meironyte/Noren 2001) und in Humanblut (Deutschland, Schröter-Kermani et al. 2000) nachgewiesen. Das Hauptkongener im Humanblut war BDE-47 (mittlere Konzentration von 3,9 ng/g Fettgewicht bei einer mittleren Konzentration der Gesamt-PBDE von 5,6 ng/g Fettgewicht, 1999). Auch BDE-183 (PentaBDE) und BDE-209 (DecaBDE) werden im menschlichen Blutserum (Probanden mit Arbeitsplatzexposition) gefunden. Als Halbwertszeit von BDE-183 ergaben sich 86 Tage, bei BDE-209 6,8 Tage (Hagmar et al. 2000).

Für die Toxizität von PBDE im Niedrigdosis-Bereich (Übersicht: McDonald 2002) ist ihre strukturelle Ähnlichkeit mit den Thyroid-Hormonen der Schilddrüse von besonderem Belang. Hydroxilierte PBDE haben sich hier in in vitro-Experimenten als effektive Hemmer von Thyroxin erwiesen, da sie mit hoher Affinität an das Transport-Protein Transthyretin und, wenn auch in geringerem Maße, an den entsprechenden Rezeptor binden. Alle PBDE stören die Thyroid-Hormon-Balance, DecaBDE weist hierbei jedoch die niedrigste Potenz auf. Es ist denkbar, dass über diesen Transportmechanismus auch eine PBDE-Beeinflussung des Fötus mit neurotoxischer Wirkung möglich ist. Tetra-, Penta- und auch DecaBDE lösten in Versuchen an neugeborenen Mäusen deutliche Verhaltens- und Lernstörungen aus. Allein DecaBDE ist auf Kanzerogenität geprüft worden. Die eher schwachen Indizien für kanzerogene Wirkung sind umstritten (vgl. RAR DecaBDE 2002). Neuere Untersuchungen (Meerts et al. 2001) geben Hinweise auf eine östrogenartige Wirkung von Hydroxy-PBDE.

Akut-toxische Effekte wurden bei Penta-, Octa- und DecaBDE (Handelsprodukte) im Bereich der Wasserlöslichkeit nicht gefunden (nach RAR). Bei PentaBDE liegt die niedrigste NOEC bei 5,3 µg/L (Daphnie). Das RA leitet eine  $PNEC_{\text{aqua}}$  von 0,53 µg/L ab. Für OctaBDE wurde als niedrige NOEC (Daphnie) >2µg/L gefunden, was eine  $PNEC_{\text{aqua}}$  von >0,2 µg/L ergibt. Im Fall von DecaBDE liegen für die Ableitung eines  $PNEC$ -Wertes keine ausreichenden Daten vor. Unter der Annahme einer vergleichbaren chronischen Toxizität wie bei OctaBDE schlägt das RA einen vorläufigen  $PNEC_{\text{aqua}}$ -Wert von 0,2 µg/L vor. Die Wirkschwellen für sedimentbewohnende Organismen liegen überall deutlich höher.

PBDE werden auch in Fisch und Sediment von Hochgebirgsseen nachgewiesen, was Persistenz und Ferntransport (POP-Eigenschaften) belegt. BDE-47 (TetraBDE) wurde in Bergsaibling im höchstgelegenen europäischen See, in dem Fische leben (Schwarzsee ob Sölden, Österreich), mit 0,6 ng/kg Frischgewicht bzw. 6,7 ng/kg Fett gefunden. Für BDE-99 (PentaBDE) ergaben sich Konzentrationen von 0,3 ng/kg Frischgewicht bzw. 3,3 ng/kg Fett (Greenpeace 2002).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für PentaBDE besteht eine Umweltqualitätsnorm nach WRRL von 0,0005 µg/L.<sup>1</sup>

<b>Übersicht 6.18.2: PBDE – Bewertungsgrundlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte: QN</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	PentaBDE	0,0005 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008

<sup>1</sup> Diese sehr niedrige Qualitätsnorm wird mit Schutz vor Schädigung infolge Anreicherung im Nahrungsnetz („secondary poisoning“) begründet; vgl. Bursch 2002.



#### IV. Hessische Werte - Einzeldaten und Trends

##### 1. PBDE im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 2002/2003

###### 1.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002/2003 war PentaBDE, das als prioritär gefährlicher Stoff der WRRL gemessen wurde, in den sechs beprobten Oberflächengewässern (Main, Fulda, Lahn, Nidda, Rodau und Schwarzbach) oberhalb der BG von 0,05 µg/L nicht nachweisbar.

###### 1.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Wegen der vergleichsweise hohen BG ist die Einhaltung der Zielvorgabe (UQN nach WRRL von 0,5 ng/L) nicht überprüfbar.

Zum Vergleich: Kuch et al. (2001) fanden in 11 von 14 analysierten Vorfluterproben vor Kläranlagenzulauf PBDE in einem Konzentrationsbereich von 0,11 bis max. 0,59 ng/L, und in 11 von 15 Vorfluterproben nach Kläranlagenzulauf in einem Konzentrationsbereich von 0,09 bis 0,71 ng/L, wobei ausschließlich TetraBDE-47 bestimmt werden konnte.

##### 2. PBDE im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 2000-2003

###### 2.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Die Summenwerte für die einzelnen PBDE (Mediane/Mittelwerte) sowie die Konzentrationsspannen aus beiden Jahren für die sechs beprobten Oberflächengewässer (jeweils zweimal beprobt, Juni und August/September) sind in Tab. 6.18.4 zusammengefasst.

PBDE	BG	Konzentrationsspanne	Mediane bzw. Mittelwerte 2002/2003	Gewässer mit höchster Konzentration 2002/2003
TriBDE	0,2-1,1	<BG-3,7	-/-	Fulda/-
TetraBDE	0,3-1,1	0,9-41,3	4,1/2,7	Fulda/Schwarzbach
PentaBDE	0,4-1,1	1,3-41,5	9,0/4,3	Lahn/Schwarzbach
HexaBDE	0,4-2,3	<BG-4,4	-/-	Lahn/Schwarzbach
HeptaBDE	0,5-4,2	<BG-1,2	-/-	-/Rodau
OctaBDE	2,0-4,5*	<BG-4,6	-/-	-/Rodau
NonaBDE	3,0-4,6*	<BG-31,1	-/10,4	-/Rodau
DecaBDE	9,2-68,5	<BG-158	-/61,7	Schwarzbach/Rodau

\* für 2002 k.A., semiquantitative Bestimmung

Die Bestimmungsgrenzen waren 2002 z.T. deutlich höher als 2003 und lagen in beiden Jahren über jenen der Jahre 2000/2001. 2002 wurden die Octa- und Nona-BDE fast überhaupt nicht bestimmt, da nur wenige Isomere >BG waren. Die gemessenen Werte sind wegen des Fehlens von <sup>13</sup>C-markierten internen Standards als semiquantitativ anzusehen. Daher sind die Summenwerte und die auf ihrer Grundlage gebildeten Mediane bzw. Mittelwerte für 2002 nicht voll mit jenen für die beiden vorhergehenden Jahre und für 2003 vergleichbar.

Von den einzelnen PBDE waren die *TriBDE* fast nicht nachweisbar, von den *TetraBDE* stets BDE-47, die anderen fast nicht. Bei den *PentaBDE* wurden BDE-99 immer,

BDE-100 in 2/3 der Proben (nicht oder nur einmal in Main, Fulda, Lahn und Nidda) gefunden, andere nicht. Die beiden *HexaBDE* (153 und 154) konnten 2002 wegen der erhöhten BG nur jeweils einmal nachgewiesen werden, 2003 dagegen in der Hälfte (BDE-153: Nidda, Lahn, Schwarzbach, Rodau) bzw. einem Viertel (BDE-154: Schwarzbach, Rodau) der Proben. Bei den *HeptaBDE*-183 und -190 lagen 2002 alle Werte unter der BG, 2003 war BDE-183 sechsmal (Nidda, Lahn, Schwarzbach und Rodau) nachweisbar. *OctaBDE* kamen nur je einmal 2003 in Nidda und Rodau vor, *NonaBDE* waren 2002 nicht nachweisbar, 2003 dagegen stets in allen Gewässern (in Main und Fulda nur jeweils einmal). *DecaBDE*, das den Löwenanteil an der Gesamt-PBDE-Summe stellt (2003 nahezu 78 Prozent), konnte 2002 wegen der hohen BG nur in 5 von 12 Proben (Main, Rodau, Schwarzbach) nachgewiesen werden, 2003 dagegen stets (im Main nur einmal).

Die relevanten, häufig nachweisbaren Kongenere sind BDE-47, -99, -100, -153 und -154, BDE-183, *NonaBDE* und *DecaBDE* (BDE-209).

Anhand der Häufigkeit des Vorkommens der einzelnen PBDE in den Gewässern sowie der Höhe der Funde an BDE-209 (*DecaBDE*) in 2003 ergibt sich eine eindeutige Rangfolge: Am stärksten belastet waren Rodau und Schwarzbach (BDE-209, >125 µg/kg TS); eine „Mittelgruppe“ bilden Nidda und Lahn (BDE-209, 50-90 µg/kg TS; Fulda und Main wiesen die geringste Belastung auf (<BG – ca. 60 µg/kg TS). Hieraus lässt sich schlussfolgern: Je größer der Abwasseranteil, desto größer die PBDE-Konzentration im Schwebstoff.

## 2.2 Vergleich mit den Befunden seit 2000

Im Vergleich der Messdaten von 2000 bis 2003 fallen die Daten für 2002 deutlich aus dem Rahmen (Tab. 6.18.5). Wie angedeutet hängt dies offenbar in erster Linie mit Analytik-Problemen (hohe BG) zusammen. Im Vergleich der Konzentrationsspannen zeigt sich für 2002/2003 kein Rückgang der PBDE-Belastung gegenüber den Vorjahren; dies gilt gleichermaßen für 2003 bei den Median-/Mittelwerten. Insofern ist anzunehmen, dass die PBDE-Belastung auf gleichem Niveau stagniert. Dies zeigt sich auch anhand der PBDE-Gesamtbelastung (Summe der Median-/Mittelwerte für die PBDE-Gruppen). Sie lag 2000 bei 88, 2001 bei 93 und 2003 bei 80 µg/kg TS (2002: 13 µg/kg TS).

PBDE	Konzentrationsspanne 2000/2001	Konzentrationsspanne 2002/2003	Mediane bzw. Mittelwerte 2000/2001	Mediane bzw. Mittelwerte 2002/2003
TriBDE		<BG-3,7		-/-
TetraBDE	1,82-11,93	0,9-41,3	5,46/4,73	4,1/2,7
PentaBDE	3,19-17,81	1,3-41,5	7,8/8,9	9,0/4,3
HexaBDE	0,36-2,68	<BG-4,4	1,24/1,05	-/-
HeptaBDE	0,06-9,15	<BG-1,2	-	-/-
OctaBDE	<BG-2,57	<BG-4,6	0,96/-	-/-
NonaBDE	0,35-12,75	<BG-31,1	2,66/3,49	-/10,4
DecaBDE	25-183,6	<BG-158	69,6/75,1	-/61,7
PBDE Gesamt			87,7/93,3	13,1/79,5

\*2000: 9 Messwerte aus 8 Oberflächengewässern, 2001: 8 Messwerte aus 6 Oberflächengewässern, 2002/2003 12 Messwerte aus 6 Oberflächengewässern.

Der Anteil der in den Gewässern nachgewiesenen schwebstoffgebundenen PBDE-Gruppen an der PBDE-Gesamtbelastung stimmt, wie Tab. 6.18.6 für die Jahre 2000/2001/2003 zeigt, im wesentlichen mit der jeweiligen Größenordnung überein, die auf Grund der PBDE-Gehalte flammgeschützter Produkte (technischer Mix) zu erwarten ist (TetraBDE: 1-4 Prozent, PentaBDE 1-7 Prozent, DecaBDE 80-90 Prozent; sh. oben). Die Mittelwerte für TetraBDE, PentaBDE und DecaBDE betragen 4,9 Prozent, 7,9 Prozent und 79,1 Prozent und liegen ziemlich nahe beim technischen Mix. Der hohe NonaBDE-Anteil 2003 fällt deutlich aus dem Rahmen. Vergleichsweise hohe NonaBDE-Werte wurden 2003 in Nidda und Rodau (jeweils beide Werte) sowie ferner in der Lahn (einer von zwei Werten) gefunden.

**Tab. 6.18.6: PBDE-Anteile am PBDE-Gesamtgehalt im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2000/2001 und 2003 (in Prozent)**

PBDE	PBDE-Anteile in Prozent (Schwebstoff)			PBDE-Anteile am „Welt-Mix“ in Prozent
	2000	2001	2003	
TetraBDE	6,2	5,1	3,4	4,1
PentaBDE	8,9	9,5	5,4	7,6
HexaBDE	1,4	1,1	-	1,7
HeptaBDE	-	-	-	2,5
OctaBDE	1,1	-	-	1,9
NonaBDE	3,0	3,7	13,1	1,6
DecaBDE	79,3	80,5	77,6	80,0
Summe PBDE	100	100	100	100

Die 2002/2003 gefundene Rangfolge der Gewässer nach PBDE-Belastung zeigte sich auch 2001/2002. Die höchsten Werte wiesen durchgehend Rodau und Schwarzbach auf. Eine Mittelgruppe stellten Nidda, Lahn und Werra dar, die niedrigsten Konzentrationen wurden in Fulda, Diemel und Main gemessen. Bei DecaBDE wurde die höchste Konzentration 2000 mit rd. 184 µg/kg TS im Schwarzbach und 2001 mit knapp 182 µg/kg TS in der Rodau-Mündung bestimmt (2002: Schwarzbach 158 µg/kg TS, 2003: Rodau 152 µg/kg TS).

### 2.3 Vergleichswerte und Trend

PBDE im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer wurden erstmals 2000 gemessen. Es liegen daher noch nicht genügend lange Zeitreihen für eine Trendaussage vor. Vergleichswerte wurden nicht gefunden; Brauch et al. (2001) konnten bei ihrer Untersuchung zum Vorkommen von Xenobiotika in Schwebstoff und Sediment aus Baden-Württemberg BDE-47 nicht nachweisen (BG: 500 µg/kg TS).

### 2.4 Zielwertüberschreitungen

Bei den PBDE gibt es nur für PentaBDE in der Wasserphase einen QN-Vorschlag (0,0005 µg/L; vgl. Übers. 6.05.2).

Da die PBDE in hohem Maße schwebstoffgebunden vorliegen, ist eine überschlägige Beurteilung der Schwebstoffkonzentrationen anhand der PNEC-Werte der RA für Penta-, Octa- und DecaBDE für das aquatische Kompartiment möglich (vgl. auch Ohlenbusch et al. 2002). Die PNEC<sub>aqua</sub>-Werte der RA betragen für PentaBDE 0,53 µg/L und für Octa- und DecaBDE 0,2 µg/L. (Da für DecaBDE entsprechende toxikologische Daten fehlen, wurde der Wert für Deca hilfsweise aus der Tox-Bewertung von OctaBDE abgeleitet).

Unter Annahme eines fiktiven Schwebstoff-Gehalts des Wassers von 25 mg/L und vollständiger Schwebstoffbindung der PBDE würden die PNEC-Werte von 0,53 µg/L bzw. 0,2 µg/L eingehalten, wenn die Schwebstoffgehalte an PentaBDE 21,2 mg/kg TS, an OctaBDE bzw. DecaBDE 8 mg/kg TS nicht überschreiten. Da die maximalen in hessischen Oberflächengewässern gefunden Konzentrationen für PentaBDE bei 41,5 µg/kg TS, für OctaBDE bei 4,6 µg/kg TS und für Deca bei 184 µg/kg TS liegen, werden die PNEC-Werte für PentaBDE um den Faktor 500, für OctaBDE um den Faktor 1.500 und für DecaBDE um den Faktor 45 unterschritten.

Im Fall von *PentaBDE* liegt der UQN-Wert nach WRRL um den Faktor 1000 unter dem PNEC-Wert; der Abstand zum PNEC-Wert (Faktor 500) reicht also für Einhaltung des UQN-Wertes im Fall des höchsten Belastungswertes von 41,5 µg/kg TS nicht aus; nimmt man den höchsten Mittelwert für PentaBDE im Schwebstoff (8,9 µg/kg TS, 2001; sh. Tab. 6.18.6), so wird die Vorgabe eingehalten.

Im Fall von *OctaBDE* ist der Abstand ausreichend. Angesichts der Unsicherheit des PNEC-Wertes für *DecaBDE* ist der Abstand nicht besonders groß, so dass die DecaBDE-Konzentrationen nicht als völlig unproblematisch bewertet werden können.

### 3. PBDE im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 2000-2003

#### 3.1 PBDE im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

PBDE waren 2002/2003 im Abflusswasser kommunaler und industrieller KA nicht nachweisbar (untersuchte Kongenere und Bestimmungsgrenzen in Tab. 6.18.7).

Kongenere	2002		2003	
	KKA (n=9)	IKA (n=6)	KKA (n=9)	IKA (n=6)
TetraBDE (BDE-47)			<0,05	<0,1-0,05
PentaBDE (BDE-85, -99, -100)	< 0,1	<0,1	<0,05	<0,1-0,05
HexaBDE (BDE-153)			<0,05	<0,1-0,05
HeptaBDE (BDE-183)			<0,05	<0,1-0,05

*Vergleichswerte:* Kuch et al. (2001) fanden bei 15 von 19 untersuchten Kläranlagenabläufen PBDE in Konzentrationen von 0,14 bis max. 2,23 ng/L. In 11 der 15 positiven Proben war TetraBDE-47 der alleinige Vertreter der PBDE. In vier Proben konnten zusätzlich die PentaBDE 99 und 100 in Konzentrationen zwischen 0,28 und 1,10 ng/L bestimmt werden. Diese vier Abläufe waren auch durch die höchsten Summen-PBDE-Werte gekennzeichnet.

#### 3.2 PBDE im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Bei den *kommunalen KA* ist die PBDE-Gesamtbelastung im Schwebstoff (Summe der Mittelwerte) 2002 deutlich höher als 2003. 2002 wurden neun, 2003 acht KKA (ohne KA Hanau) untersucht. Vergleicht man die Summe der MW für die acht in beiden Jahren beprobten KKA, dann lag der PBDE-Gesamtgehalt 2003 bei etwa 62 Prozent des Wertes von 2002. Dies gilt auch für die Summe des DecaBDE-Gehalts, die 2003 etwa 60 Prozent des Werts von 2002 ausmachte. DecaBDE wurde im

Schwebstoff 2002 mit 100 bis 350 µg/kg TS bestimmt (Ausnahme: Hanau mit 660 µg/kg TS)<sup>2</sup>, 2003 mit 30 bis 180 µg/kg TS. Die niedrigerbromierten PBDE (Tetra- und PentaBDE) erreichten 2002 im Maximum 117 bzw. 264 µg/kg TS, 2003 nur mehr 74 bzw. 91 µg/kg TS.

Zwei der KKA wiesen 2003 allerdings höhere PBDE-Gesamtgehalte auf als 2002 (Fulda-Gläserzell und Gießen), während bei den anderen die Differenz zwischen beiden Jahren noch ausgeprägter ist. Nimmt man Deca als Indikator, so liegen die KKA auf einem Kontinuum zunehmender PBDE-Belastung, ohne erkennbare Abstufung.

**Tab. 6.18.8: PBDE im Ablauf (Schwebstoff) hessischer kommunaler Kläranlagen 2002/2003 (µg/kg TS; n = 9 bzw. 8)**

PBDE	BG	Konzentrationsspanne	Mittelwerte 2002/2003	KKA mit höchster Konzentration 2002/2003
TriBDE	0,3-1,2	<BG-1,9	-/-	Gießen/Sindlingen
TetraBDE		12,6-116,8	63,3/41,7	Hanau**/Sindlingen
PentaBDE		18,4-264,0	144,2/59,2	Sindlingen/Gießen
HexaBDE	2,1-5,1	<BG-16,7	8,4/5,3	Hanau**/Gießen
HeptaBDE	0,8-7,7	<BG-4,6	-/1,7	Hanau**+Darmstadt/Gießen
OctaBDE	3,2-6,0	<BG-6,4*	-/-	-/Darmstadt
NonaBDE		<BG*-33,7	-/13,8	-/Darmstadt
DecaBDE	10,7-153,0	<BG-659,5	213,2/82,6	Hanau**/Darmstadt
Summe PBDE			429,1/204,3	

\* Für 2002 k.A., semiquantitative Bestimmung; \*\* KA Hanau nur 2002 beprobt.

Der DecaBDE-Anteil am PBDE-Gesamtgehalt betrug bei den acht KKA in beiden Jahren zwischen 40 und 44 Prozent. Das ist, gemessen am technischen Mix mit DecaBDE-Anteilen von 80-90 Prozent, ein bemerkenswert niedriger Gehalt, der auch deutlich unter dem DecaBDE-Anteil liegt, der im Schwebstoff der Oberflächengewässer gemessen wurde (2003: ca. 78 Prozent; vgl. Tab. 6.18.4). Umgekehrt sind der Penta- und TetraBDE-Anteil am PBDE-Gesamtgehalt deutlich höher als im Vergleich zum technischen Mix zu erwarten.

**Tab. 6.18.9: Anteil von Tetra-, Penta- und DecaBDE am PBDE-Gesamtgehalt im Ablauf (Schwebstoff) kommunaler Kläranlagen in Hessen 2002/2003 (in Prozent)**

PBDE	2002	2003	„Welt-/Europa-Mix“*
TetraBDE	13,9	20,4	1-4
PentaBDE	40,1	29,0	1-8
DecaBDE	43,8	40,4	80-90

\* Vgl. Tab. 6.18.2

Bei den sechs *industriellen Kläranlagen* (vgl. Tab. 6.18.10) zeichnen sich deutliche Abstufungen im PBDE-Gehalt des Schwebstoffs ab. 2003 war DecaBDE als Haupt-PBDE, das hier als Indikator genommen werden kann, in zwei der sechs Betriebe nicht nachweisbar. Bei zwei Betrieben trat es nur mit niedriger Konzentration auf (14-15 µg/kg TS). Bei zwei weiteren Kläranlagen (I21, I31) wurden Werte zwischen 110 und 230 µg/kg TS gemessen, die den DecaBDE-Konzentrationen im Schwebstoff der

<sup>2</sup> In der Hanauer Kläranlage fanden umfangreiche Baumaßnahmen statt, die ggf. auch die Reinigungsleistung der Kläranlage beeinträchtigten.

KKA entsprechen. 2002 war DecaBDE wegen der hohen BG nur bei I31 nachweisbar (ca. 250 µg/kg TS). „Spitzenreiter“ der PBDE-Belastung ist I31, gefolgt von I13 bei den niedrigerbromierten (Tetra- bis Hexa) und I21 bei den höherbromierten (Octa- bis Deca) PBDE.

Von den insgesamt 48 Klärschlammwerten/Jahr aus 6 IKA waren 2002 wegen einer relativ hohen BG nur 10 positiv, 2003 bei erniedrigter BG dagegen 20. In *beiden* Jahren sind nur bei einem Betrieb alle PBDE (mit Ausnahme von TriBDE) nachweisbar (I31). TetraBDE und PentaBDE konnten in beiden Jahren bei vier Betrieben bestimmt werden. Im Vergleich zu den kommunalen KA ist die Schwebstoffkonzentration der niedrigbromierten PBDE (Tetra-, PentaBDE) bei den IKA mit Werten unter 30 µg/kg TS fast um eine Zehnerpotenz geringer.

**Tab. 6.18.10: PBDE im Ablauf (Schwebstoff) hessischer industrieller Kläranlagen 2002/2003 (µg/kg TS; n = 6)**

PBDE	BG	Konzentrationsspanne 2002	Konzentrationsspanne 2003	IKA mit höchster Konzentration 2002/2003
TriBDE	0,3-2,6	<BG	<BG	-
TetraBDE	0,5-2,0	<BG-11,6	<BG-15,8	I31
PentaBDE	0,6-2,0	<BG-26,1	<BG-28,9	I31
HexaBDE	0,6-5,2	<BG	<BG-5,3	I31
HeptaBDE	0,8-7,7	<BG	<BG-3,2	I31
OctaBDE	3,1-4,2**	<BG*	<BG-29,3	I31
NonaBDE	4,1-5,6**	<BG*	<BG-28,6	I31
DecaBDE	10,3-122	<BG-246,0	<BG-232,0	I31

\* Für 2002 k.A., semiquantitative Bestimmung; \*\* nur 2003

Für die beiden Kläranlagen I31 (2002/2003) und I21 (2003) lassen sich die Anteile der einzelnen PBDE im Schwebstoff am Gesamt-PBDE-Gehalt näherungsweise bestimmen (Tab. 6.18.11).

**Tab. 6.18.11: PBDE-Anteile am PBDE-Gesamtgehalt im Ablauf (Schwebstoff) der IKA I31 2002/2003 und I21 2003 (in Prozent)**

PBDE	I31		I21	technischer Mix
	2002	2003	2003	
TetraBDE	4,1	4,6	4,4	1-4
PentaBDE	9,2	8,4	6,9	1-8
HexaBDE	nn	1,5	0,6	1-2
HeptaBDE	nn	0,9	nn	ca.2,5
OctaBDE	nn	8,5	3,8	ca. 2
NonaBDE	nn	8,3	10,4	ca. 2
DecaBDE	86,7	67,6	73,9	80-90

Der Deca-Anteil am Gesamt-PBDE-Gehalt beträgt bei beiden IKA 2003 ca. 70 Prozent (der höhere Wert bei I31 in 2002 resultiert daraus, dass eine Reihe PBDE nicht bestimmbar waren und nicht in die Rechnung eingehen). Die Werte für 2003 liegen bei den niedrigerbromierten PBDE in der Größenordnung des nach dem technischen Mix zu erwartenden Anteils; der DecaBDE-Anteil ist etwas niedriger, dafür sind die Octa- und Nona-BDE-Anteile erhöht. Im Vergleich zu den kommunalen Schwebstoffwerten fällt auf, dass die DecaBDE-Werte deutlich höher sind, während die Tetra- und Penta-Werte niedriger liegen.

### 3.3 PBDE im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

#### 3.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Im Schwebstoff von acht KKA (ohne KA Hanau) war 2003 eine um annähernd 40 Prozent geringere PBDE-Gesamtbelastung gemessen worden als 2002. Dies gilt für den Klärschlamm nicht. Bei den acht KKA (ohne KA Hanau), die in beiden Jahren sowohl im Schwebstoff wie im Klärschlamm auf PBDE untersucht worden waren, liegt der PBDE-Gehalt 2003 im Klärschlamm um ca. 30 Prozent *über* jenem von 2002. (Nimmt man dagegen die KA Hanau hinzu, so liegt die PBDE-Summe über alle neun beprobten KA 2003 um 10 Prozent, bei DecaBDE um 15 Prozent *niedriger* als 2002.)

Die PBDE-Klärschlammbelastung steigt von der niedrigst- zur höchstbelasteten KA ohne signifikante Abstufung an (wie bei der Schwebstoffbelastung auch), wobei 2002/03 die KA Hanau und Wiesbaden, ferner Darmstadt, besonders hervorstechen.

Zwei KKA hatten 2003 im Gegensatz zu den fünf anderen KKA im Schwebstoff höhere PBDE-Gesamtgehalte als 2002 (Fulda: +42 Prozent, Gießen: +3 Prozent). Beim Klärschlamm weist Fulda 2003 einen um fast 90 Prozent höheren PBDE-Gehalt aus, Gießen dagegen 25 Prozent weniger. Die Daten sind also in der Tendenz nicht einheitlich und eventuell von lokalen Besonderheiten auch des Kläranlagenbetriebs geprägt.

**Tab. 6.18.12: PBDE im Klärschlamm hessischer kommunaler Kläranlagen 2002/2003 (µg/kg TS; n = 9 bzw. 8)**

PBDE	BG	Konzentrationsspanne	Mittelwerte 2002/2003	KKA mit höchster Konzentration 2002/2003
TriBDE	0,5-1,0	<BG-1,3	-/0,7	Hanau/Wiesbaden
TetraBDE		5,6-127,0	65,6/49,4	Wiesbaden/Wiesbaden
PentaBDE		10,5-190,0	97,0/81,4	Wiesbaden/Wiesbaden
HexaBDE		2,6-19,4	9,9/8,6	Wiesbaden/Wiesbaden
HeptaBDE	2,8-3	<BG-5,9	3,4/3,5	Wiesbaden/Kassel
OctaBDE		<BG-18,8*	-/9,6	Hanau/Darmstadt
NonaBDE		<BG-158,2*	35,7/67,0	Hanau/Darmstadt
DecaBDE		100,0-1.660,0	442,0/371,7	Hanau//Hanau
Summe PBDE			653,6/591,2	

\* Für 2002 k.A., semiquantitative Bestimmung

Hinsichtlich der *Anteile der einzelnen PBDE am PBDE-Gesamtgehalt* im kommunalen Klärschlamm (vgl. Tab. 6.18.13) ergibt sich folgendes Bild: Die niedrigerbromierten Kongenere (Tetra- und PentaBDE) sind gegenüber dem Gehalt im „Mix“ der technischen PBDE erhöht, ebenso NonaBDE, während DecaBDE mit einem Anteil zwischen 63 und 68 Prozent erniedrigt ist (technischer Mix: 80-90 Prozent-Anteil). Die DecaBDE-Klärschlammgehalte liegen mithin *unter* den Vergleichskonzentrationen im Schwebstoff hessischer Gewässer (um die 80 Prozent; Tab. 6.18.6), aber deutlich *über* dem DecaBDE-Gehalt im Schwebstoff aus dem Abfluss kommunaler KA (40-43 Prozent; Tab. 6.18.9). Der Anteil von Tetra-/PentaBDE im kommunalen Schwebstoff (zusammen ca. 50 Prozent) war demgegenüber *höher* als im Klärschlamm (20-25 Prozent).

**Tab. 6.18.13: PBDE-Anteile am PBDE-Gesamtgehalt im Klärschlamm hessischer kommunaler Kläranlagen 2002/2003 (in Prozent; n = 9)**

PBDE	2002	2003	technischer Mix
TriBDE	-	-	
TetraBDE	10,0	8,4	1-4
PentaBDE	14,8	13,8	1-8
HexaBDE	1,4	1,5	1-2
HeptaBDE	0,5	0,6	ca.2,5
OctaBDE	-	1,6	ca. 2
NonaBDE	5,5	11,3	ca. 2
DecaBDE	67,6	62,9	80-90

2002/2003 wurden sechs bzw. fünf *industrielle Kläranlagen* auf PBDE im Schlamm beprobt. Wie beim Schwebstoff im IKA-Abfluss ist auch beim Klärschlamm der PBDE-Gehalt zwischen den IKA deutlich abgestuft. 2002 konnte DecaBDE (als Haupt-PBDE hier wieder als Indikator angeführt) wegen einer hohen BG von 49,9-262 µg/kg TS nur im Schlamm eines Betriebes (I31) mit 123 µg/kg TS nachgewiesen werden. 2003 (fünf IKA untersucht) war die BG stark erniedrigt. In einem Fall war DecaBDE nicht nachweisbar (<13,1 µg/kg TS). Bei zwei Betrieben, die auch bei der Schwebstoffbelastung hervorgetreten waren, wurden hohe Werte gemessen (113 bzw. 350 µg/kg TS bei I31 bzw. I21), bei zwei weiteren nur geringe Belastungen (17-24 µg/kg TS). Schwebstoff- und Klärschlammbelastung gehen mithin parallel. In beiden Jahren ist I21 der Spitzenreiter bei PBDE-Gehalten im Schlamm (beim Schwebstoff war dies I31 gewesen, gefolgt von I21 bei den höherbromierten PBDE).

**Tab. 6.18.14: PBDE im Klärschlamm hessischer industrieller Kläranlagen 2002/2003 (µg/kg TS; n = 6 bzw. 5)**

PBDE	BG	Konzentrationsspanne 2002	Konzentrationsspanne 2003	IKA mit höchster Konzentration 2002/2003
TriBDE	0,2-1,0	<BG	<BG-0,8	/I12
TetraBDE	0,3-1,0	<BG-10,7	<BG-9,6	I21/I21
PentaBDE	0,4-1,0	<BG-18,8	<BG-12,4	I21/I21
HexaBDE	0,4-2,0	<BG	<BG-1,8	/I21
HeptaBDE	0,5-3,1	<BG	<BG-2,0	/I31
OctaBDE		<BG*	<BG-13,9	/I21
NonaBDE	6,5.6,9**	<BG*	<BG-49,1	/I21
DecaBDE	13,1-262,0	<BG-123,0	<BG-349,9	I21/I21

\* Für 2002 k.A., semiquantitative Bestimmung; \*\* nur 2003

Verglichen mit den kommunalen KA ist die PBDE-Belastung im Klärschlamm bei den IKA durchgängig geringer: Für Tetra-, Penta- und DecaBDE wurden bei den KKA um den Faktor 10 größere Spitzenwerte als bei den IKA gemessen (vgl. Tab. 6.18.12 und 14).

Auch bei den Anteilen der einzelnen PBDE an der PBDE-Gesamtbelastung zeigen sich wesentliche Unterschiede zwischen kommunalen und industriellen Klärschlämmen (vgl. Tab. 6.18.13 und 15). Für die IKA können die Daten von zwei Betrieben (I21 und I31) aus 2003 ausgewertet werden. Die niedrigbromierten PBDE (Tetra- bis HexaBDE) sowie Hepta und OctaBDE entsprechen in ihren Anteilen weitgehend dem technischen Mix; der Gehalt an DecaBDE ist gegenüber dem technischen Mix höchstens geringfügig erniedrigt, NonaBDE deutlich erhöht. Bei den kommunalen Schlämmen waren demgegenüber die Anteile von Tetra- und PentaBDE deutlich höher als im technischen Mix, der von DecaBDE deutlich niedriger.



**Tab. 6.18.15: PBDE-Anteile am PBDE-Gesamtgehalt im Klärschlamm der IKA I21 und I31 2003 (in Prozent)**

PBDE	I21	I31	technischer Mix
TetraBDE	2,2	1,9	1-4
PentaBDE	2,8	5,2	1-8
HexaBDE	0,4	0,6	1-2
HeptaBDE	0,3	1,3	ca.2,5
OctaBDE	3,2	3,9	ca. 2
NonaBDE	11,2	13,6	ca. 2
DecaBDE	79,9	73,4	80-90

### 3.3.2 Vergleich mit den Befunden von 2000/2001

Bei den *kommunalen Klärschlämmen* zeigt sich 2000 bis 2003 eine ansteigende Tendenz im PBDE-Gesamtgehalt, gemessen an der Summe der PBDE-Mittelwerte der einzelnen Kongeneren-Gruppen. Die Summe erhöht sich von über 300 auf annähernd 600 µg/kg TS. Die PBDE-Gesamtbelastung der in allen vier Jahren am stärksten im Klärschlamm mit PBDE belasteten kommunalen KA (Hanau) liegt zwischen 617 und 2082 µg/kg TS, die der am niedrigsten belasteten KA (Ffm-Niederrad bzw. Ffm-Sindlingen) zwischen 130 und 244 µg/kg TS. Die Spanne beträgt also das Fünf- bis Neunfache. In Niederrad und Sindlingen ist Rohschlamm untersucht worden.

**Tab. 6.18.16: PBDE-Gesamtgehalte im kommunalen Klärschlamm 2000-2003 (µg/kg TS) (n = 9)**

Jahr	2000	2001	2002	2003
PBDE, Summe der Mittelwerte aller KA	334	468	654	591
Höchstbelastete KA (Hanau)	617	1158	2082	970
Niedrigstbelastete KA (Ffm-Niederrad bzw. Ffm-Sindlingen)	130	244	197	232

Quellen: Tab. 6.18.12; HLUG 2003a, Tab. 2.18.6

Hinsichtlich der PBDE-Anteile am PBDE-Gesamtgehalt werden hier nur die niedrigbromierten (Tetra-/PentaBDE) und die höherbromierten PBDE (Nona/DecaBDE) verglichen.

**Tab. 6.18.17: PBDE-Anteile am PBDE-Gesamtgehalt im Klärschlamm hessischer kommunaler Kläranlagen 2002/2003 (in Prozent; n = 9)**

PBDE	2000	2001	2002	2003	technischer Mix
TetraBDE	15,4	11,8	10,0	8,4	1-4
PentaBDE	23,3	19,7	14,8	13,8	1-8
NonaBDE	1,0	3,7	5,5	11,3	ca. 2
DecaBDE	53,4	60,8	67,6	62,9	80-90

Die Grundtendenz in der PBDE-Verteilung ist eindeutig, auch wenn die Werte zwischen den Jahren im einzelnen schwanken: Der Anteil von DecaBDE am PBDE-Gesamtgehalt im kommunalen Klärschlamm ist deutlich niedriger als im technischen Mix, die Anteile von Tetra- und PentaBDE sind dagegen deutlich höher. Dies gilt auch in abgeschwächter Form für NonaBDE.

Bei den *industriellen Kläranlagen* zeigte sich auch 2000/2001 eine insgesamt deutlich niedrigere Belastung des Klärschlammes mit PBDE als bei den KKA, wenn von einer Extrembelastung in 2001 (I41, 1.168 µg/kg TS Gesamt-PBDE) abgesehen wird. Die Höchstwerte (ohne die genannte Extrembelastung) lagen zwischen 133 (I21, 2000) und 438 (I31 2003) µg/kg TS Gesamt-PBDE. Dies entspricht den Mittelwerten der KKA, bei denen im Maximum über 2000 µg/kg TS gemessen wurden. Nur zwei der fünf bzw. sechs IKA erreichten regelmäßig Gesamtbelastungen über 100 µg/kg TS.

Der DecaBDE-Anteil am Gesamt-PBDE-Gehalt im Klärschlamm machte bei I21 2000/2001 86-87 Prozent aus, bei I31 2001 72 Prozent. Für 2003 waren Werte zwischen 80 (I21) und 73 Prozent (I31) errechnet worden. Auch diese Daten deuten darauf hin, dass bei den IKA die PBDE-Zusammensetzung im Klärschlamm etwa der des technischen Mixes entspricht.

*Vergleichswerte:* Antusch (1999) untersuchte zwei nicht näher charakterisierte Klärschlämme auf PBDE. Die Größenordnungen für die einzelnen PBDE (sh. Tab. 6.18.18) entsprechen jenen der hessischen kommunalen Klärschlämme, wobei die Tetra- und PentaBDE-Gehalte hier etwas niedriger sind.

**Tab. 6.18.18: PBDE in zwei Klärschlammproben (µg/kg TS)**

TetraBDE	PentaBDE	HexaBDE	HeptaBDE	OctaBDE	NonaBDE	DecaBDE
5-36	6-47	2-9	<5-5	<5	<10	<80-350

Quelle: Antusch 1999

Kuch et al. (2001) fanden im Klärschlamm von acht kommunalen Kläranlagen Baden-Württembergs PBDE-Konzentrationen von 78-338 µg/kg TS (PBDE-Summe; sh. Tab. 6.18.19). Untersucht wurde auf Tri- bis DecaBDE.

**Tab. 6.18.19: PBDE-Gehalte im Klärschlamm von acht kommunalen Kläranlagen Baden-Württembergs 2000 (µg/kg TS)**

TriBDE	TetraBDE	PentaBDE	HexaBDE	HeptaBDE	Summe PBDE
2,19-16,16	29,79-133,64	22,74-146,12	nn-58,41	nn-44,23	77,73-338,37

Quelle: Kuch et al. 2001

Die Summe der von ihnen nachgewiesenen PBDE liegt niedriger als bei den hessischen Kommunalschlämmen (Summe der MW in Hessen: 334-654 µg/kg TS; Maximalwerte in Hessen: 617 – 2080 µg/kg TS). Kuch et al. fanden 3-7fach bromierte PBDE. Sie konnten Octa- und NonaBDE nicht und DecaBDE nur in einem der acht Klärschlämme nachweisen (135 µg/kg TS bei einem PBDE-Gesamtgehalt von 311 µg/kg TS in einem durch industrielle Einleitung beeinflussten Klärschlamm). Dies ist ein Unterschied zu den hessischen Befunden, wo Octa- und NonaBDE meist und DecaBDE immer nachweisbar waren, und zu der Untersuchung von Antusch (1999), ebenso auch zu den Angaben von Öberg (2002) zu Klärschlämmen aus Schweden, wo DecaBDE stets mit dem höchsten Gehalt von allen PBDE im kommunalen Klärschlamm gefunden wurde. Die Tetra-, Penta-, Hexa- und HeptaBDE-Gehalte der Untersuchung aus Baden-Württemberg liegen in der gleichen Größenordnung wie in den hessischen kommunalen Klärschlämmen.

### 3.4 Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Für Klärschlamm liegen keine Zielvorgaben vor. Hilfsweise können die PNEC-Werte der Risk-Assessments für Sediment (PentaBDE: 0,31 mg/kg TS; OctaBDE: 127 mg/kg TS; DecaBDE: 384 mg/kg TS; sh. RAR) als Anhaltspunkte für die Klärschlammbewertung herangezogen werden.

Im *kommunalen* Klärschlamm lagen die Höchstwerte bei 190 µg/kg TS für PentaBDE, 18,8 µg/kg TS für OctaBDE und 1.660 µg/kg TS für DecaBDE. Bei PentaBDE wird die Hilfsweise abgeleitete Zielvorgabe zu mehr als der Hälfte ausgeschöpft. Bei Octa beträgt der Abstand der höchsten gemessenen Konzentration zur provisorischen Zielvorgabe mehr als vier Zehnerpotenzen, bei Deca etwa das 225-fache. Hier sind die PentaBDE-Konzentrationen wegen des geringen Abstandes als eher problematisch zu beurteilen.

In den *industriellen* Klärschlämmen wurden folgende Höchstwerte gemessen: PentaBDE: 31,7 µg/kg TS; OctaBDE: 27,5 µg/kg TS; Deca: 978 µg/kg TS. Bezogen auf die o.a. provisorischen Zielgrößen beträgt der Abstand bei PentaBDE etwa eine Zehnerpotenz, bei OctaBDE mehr als vier Zehnerpotenzen und bei DecaBDE etwa das vierhundertfache. Auch hier ist der Abstand bei PentaBDE am geringsten.

## V. Bewertung

### 1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Die einzige Zielvorgabe für PBDE betrifft PentaBDE in der Wasserphase mit einer UQN nach WRRL von 0,0005 µg/L (vgl. Übersicht 6.18.2).

Wegen zu hoher BG ist die Einhaltung dieses Wertes in den beprobten Oberflächengewässern nicht zu beantworten. Die o.a. Abschätzung anhand der Schwebstoffwerte ergab für PentaBDE eine vermutliche Einhaltung der Zielvorgabe gemessen am höchsten Mittelwert der PentaBDE-Belastung über alle beprobten Gewässer. Die höchste gemessene PentaBDE-Konzentration im Schwebstoff liegt vermutlich über der Zielvorgabe.

### 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Da keine ausreichend langen Zeitreihen vorliegen, ist eine Tendaussage kaum möglich. Beim Schwebstoff in Oberflächengewässern waren die Belastungswerte 2000-2003 etwa gleich hoch. Im Klärschlamm der kommunalen Kläranlagen nahmen die PBDE-Gesamtgehalte zwischen 2000-2003 zu.

Vergleichswerte (kommunaler Klärschlamm) liegen z.T. in der gleichen Größenordnung wie die hessischen Befunde, z.T. sind sie niedriger, wobei hier aber eventuell auch analytische Defizite eine Rolle spielen können.

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Die Abschätzung der Schwebstoffkonzentrationen für Penta-, Octa- und DecaBDE anhand der PNEC-Werte für die aquatische Phase ergab im Fall OctaBDE keine Bedenken. Bei PentaBDE ist ein relativ großer Sicherheitsabstand zum PNEC-Wert bei den Höchstbelastungen gegeben (Faktor 500), der UQN-Wert der WRRL wird jedoch in Einzelfällen verletzt. Bei DecaBDE ist der Abstand zwischen PNEC-Wert und Höchstbelastungen (Faktor 45) nicht besonders komfortabel.

PBDE aus hessischen Oberflächengewässern sind bioverfügbar. 1999 wurde Aal aus 12 hessischen Flüssen (18 Fangorte), 2000 aus 14 Flüssen (19 Fangorte) auf Tetra- und PentaBDE (jeweils das Hauptkongener) überprüft (ESWE 2003; zusammengefasst in HLOG 2003a). 1999 waren Tetra- und PentaBDE bei einer BG von 0,04 mg/kg Fett nicht bestimm- bzw. nicht nachweisbar. Bei halbiertes BG wurde in Aal aus dem Fangjahr 2000 bis zu 0,14 mg/kg Fett Tetra-BDE-47 und max. 0,059 mg/kg Fett Penta-BDE-99 gefunden. Im Fall von TetraBDE wiesen die Fische aus allen Flüssen (18 von 19 Fangorten) positive Befunde auf. Die am stärksten mit BDE-47 belasteten Aale wurden im Main (0,14 mg/kg Fett) und in der Weschnitz (0,09 mg/kg Fett) gefangen. PentaBDE wurde nur in Aalen aus zwei Flüssen gefunden (Dill und Haune, je ein Fangort).

Angesichts des EU-weiten Verbots von Penta- und OctaBDE (Handelsprodukte) ist keine weitere Aufstockung der in Produkten enthaltenen Gesamtmenge an Penta- und OctaBDE zu erwarten. Dies bedeutet wegen des vorhandenen Stocks an beiden Flammenschutzmitteln in Produkten jedoch zumindest mittelfristig noch nicht das Ende der Einträge beider PBDE in Oberflächengewässer und Klärschlämme. Bei DecaBDE ist nach wie vor der freiwillige Verzicht auf Einsatz in der Bundesrepublik gültig und das Verbot im Rahmen der RoHS-Richtlinie 2002/95/EG zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten durch den EU-GH 2008 bestätigt worden. Es bleibt jedoch abzuwarten, wie sich dies auf den DecaBDE-Gehalt in flammgeschützter Importware auswirken wird.

Hinsichtlich der Eintragswege sind die Ergebnisse der PBDE-Beprobung in Feststoffen (Schwebstoffe, Klärschlämme) von besonderem Interesse. Sie ergaben folgendes Bild:

Bei den *industriellen* Kläranlagen entspricht die Zusammensetzung der PBDE nach Kongenerengruppen dem „technischen Mix“ der als Flammenschutzmittel eingesetzten PBDE. Dies gilt sowohl für Schwebstoffe im IKA-Ablauf wie für Klärschlamm. Abweichungen treten bei NonaBDE (erhöhter Anteil) auf.

Bei den *kommunalen* Kläranlagen weichen die PBDE-Gehalte im Schwebstoff (KKA-Ablauf) und im Klärschlamm in ihrer Zusammensetzung dagegen deutlich vom technischen Mix ab: Die DecaBDE-Anteile sind niedriger, die Tetra-/PentaBDE-Gehalte höher. Auch hier ist der NonaBDE-Anteil gegenüber dem technischen Mix erhöht.

Wo könnte eine Ursache für diese Unterschiede zwischen den PBDE-Feststoffgehalten der kommunalen und der industriellen Kläranlagen liegen? Für die Anteilsverschiebung zwischen höher- und niedrigerbromierten PBDE, wie sie nur bei den Proben der *kommunalen* KA beobachtet werden, könnte ein Unterschied im PBDE-Eintrag (Zufluss) gegenüber den IKA verantwortlich sein. Die PBDE-haltige Papierfraktion, die nach der Untersuchung von Kuch et al. (2001) hauptsächlich BDE-47 enthält, sollte nur in kommunalen Kläranlagen eine bedeutende Rolle spielen. Bei kommunalen Abwässern ist auch mit einer längeren Fließstrecke und damit ev. einer Abreicherung von höherbromierten PBDE durch Adsorption in der Sielhaut der Abwasserkanalisation (Antusch 1999) zu rechnen.

Ein Abbau höherbromierter PBDE mit dadurch bedingter Anreicherung niedrigbromierter Kongenere ist grundsätzlich denkbar. Er könnte aber schlecht den Unterschied in der Kongenerenzusammensetzung der PBDE in der Feststoffphase zwischen kommunalen und industriellen KA erklären, da er – sollte er von Belang sein – in beiden KA-Typen stattfinden sollte. Daher erscheinen Unterschiede im PBDE-

Zufluss der KKA und der IKA als die wahrscheinlichere Ursache für die beobachteten Differenzen im Feststoffgehalt.

#### **VI. Lit.**

- AccuStandard, Flame Retardants in our Environment. Technical update - Latest list of PBDEs (over 130); New PBDE Mixtures including EPA Method 1614 Mixes, New Haven 2004 ([www.accustandard.com](http://www.accustandard.com))
- M. Allae/R. J. Wenning, The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges, in: Chemosphere 46, 2002, S. 579-582
- E. Antusch, Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen in kommunale Abwasserkanäle durch Sielhautuntersuchungen, Diss. Uni Karlsruhe 1999
- H.-J. Brauch et al., Untersuchungen zum Vorkommen von Xenobiotika in Schwebstoffen und Sedimenten Baden-Württembergs. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrg.), Oberirdische Gewässer, Gewässerökologie Bd. 67, Karlsruhe 2001
- BCC (Business Communication Company), Flame Retardancy News 14, May 2004, S. 3-4
- BSEF (Bromine Science and Environmental Forum, Brussels), Major Brominated Flame Retardants Volume Estimates, 27.2.2000
- S. Burreau et al., Biomagnification quantification of PBDEs in fish using stable nitrogen isotopes, in: Organohalogen Compounds 40, 1999, S. 363-366
- W. Bursch, (Öko)toxikologische Bewertung von Daten zur Festlegung von Umweltqualitätsnormen zur Umsetzung der Richtlinie 76/464/EWG und der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) 2000/60/EG in Österreich, Gutachten, Teil I, o.O., o.J. [Wien 2002]
- C. A. de Wit, An overview of brominated flame retardants in the environment, in: Chemosphere 46, 2002, S. 583-624
- ESWE (ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie, Wiesbaden), Schadstoffe in Fischen hessischer Fließgewässer, unveröff. Daten des HLUG, Wiesbaden 2003
- Greenpeace e.V., Dauergifte - Bedrohung für das Leben in den Alpen. Die Belastung von Fischen und Gebirgsseen der Alpen mit neuen schwer abbaubaren und endokrin wirksamen organischen Schadstoffen, Hamburg 2002
- L. Hagmar et al., Biological half-lives of polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in exposed workers, in: Organohalogen Compounds 47, 2000, S. 198-201
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Focken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- IPCS (International Programme on Chemical Safety), Brominated Diphenyl Ethers, Environmental Health Criteria 162, Geneva [WHO] 1994

- T. Karasyova et al., Polybrominated diphenyl ethers in bream and eel from the river Elbe, Germany, Umweltbundesamt poster presentation, 2002 (zit. nach RAR DecaBDE 2002)
- S. Kemmlin, Polybromierte Flammschutzmittel: Entwicklung eines Analyseverfahrens und Untersuchung und Bewertung der Belastungssituation ausgewählter Umweltkompartimente, Diss. TU Berlin 2000
- W. Knoth et al., Polybrominated Diphenylether in House Dust, in: Organohalogen Compounds 58, 2002, S. 213-216
- B. Kuch et al., Monitoring von bromierten Flammschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen in Baden-Württemberg. Abschlussbericht FZKA-BWPLUS (FKZ: BWB 99011), Universität Tübingen, Mai 2001
- C. Lassen, S. Havelund, A. Leisewitz, P. Maxson, Deca-BDE and Alternatives in Electrical and Electronic Equipment, Danish Ministry of the Environment, Miljøprojekt No. 1141/2006, Kopenhagen 2006
- A. Leisewitz et al., Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Bd. I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht, Umweltbundesamt, Texte 25/01, Berlin 2001
- A. Leisewitz/W. Schwarz, Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Bd. II: Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte - anwendungsbezogene Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen, Umweltbundesamt, Texte 26/01, Berlin 2001
- T. A. McDonald, A perspective on the potential health risks of PBDEs, in: Chemosphere 46, 2002, S. 745-755
- I.A.T.M. Meerts et al., In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs, and polybrominated bisphenol A compounds, in: Environ. Health Persp. 109, 2001, S. 399-407
- D. Meironyte/K. Noren, Polybrominated Diphenyl Ethers in Swedish Human Milk. The Follow-up Study, in: Second Int. Workshop on Brominated Flame Retardants, Stockholm 2001, S. 303-305
- K. Öberg et al., Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage sludge, in: Chemosphere 48, 2002, S. 805-809
- G. Ohlenbusch et al., Ableitung von Qualitätsnormen für die prioritären Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie, in: Vom Wasser 98, 2002, S. 55-64
- OSPAR-List of Chemicals for Priority Action, 2002
- RAR DecaBDE, European Union Risk Assessment Report bis(pentabromophenyl)-ether, CAS No. 1163-19-5, European Chemicals Bureau, Existing Substances, 1<sup>st</sup> Priority List, Vol. 17, Luxembourg 2002
- RAR OctaBDE, European Union Risk Assessment Report, Diphenylether, Octabromoderivative, CAS No. 32536-52-0, Luxembourg 2002
- RAR PentaBDE, European Union Risk Assessment Report, Diphenyl Ether, Pentabromo Derivative (Pentabromodiphenyl Ether), Cas No. 32534-8-9, European Chemicals Bureau, Existing Substances, 1<sup>st</sup> Priority List, Vol. 5, Luxembourg 2001
- C. Schröter-Kermani et al., The German Environmental Specimen Bank - Application in Trend Monitoring of Polybrominated Diphenylethers in Human Blood, in: Organohalogen Compounds 47, 2000, S. 49-52
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6\_TC2-COD(2006)0129)

## 6.19 Kurzkettige Chlorparaffine

Vorhergehende Berichte: HLOG 2003a (für 2001), S. 182-187  
 Tabellen: HLOG 2003b, Tab. 109-111

### I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen wurden seit 2001 kurzkettige Chlorparaffine im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer sowie in Schwebstoff (2002/2003) und Klärschlamm (2001-2003) aus kommunalen und industriellen Kläranlagen bestimmt.

Es handelte sich um folgende Verbindungen:

• Kettenlänge C10	• Kettenlänge C11	• Kettenlänge C12	• Kettenlänge C13
C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>5</sub> C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>6</sub> C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub> C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>8</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>5</sub> C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub> C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>7</sub> C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>8</sub> C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>9</sub> C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>10</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>6</sub> C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>7</sub> C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub> C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>9</sub> C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>10</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>7</sub> C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>8</sub> C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>9</sub> C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>10</sub>

Bei den kurzkettigen Chlorparaffinen handelt es sich um chlorierte Kohlenwasserstoffe mit einem C10-C13-Körper und einem Chlorgehalt zwischen etwa 50 und 70 Prozent. Die schwer wasserlöslichen CP adsorbieren in ausgeprägtem Maße an organisches Material, sie sind stark bioakkumulativ und im Tierversuch krebserzeugend. Als stark wassergefährdende Stoffe gehören sie zu den prioritär gefährlichen Stoffen der WRRL. Für die Auswertung können die Summenwerte der einzelnen Chlorparaffin-Gruppen herangezogen werden.

### II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.19.1: Chlorparaffine C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> – Messdaten 2001-2003			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe /Parameter	Jahre	Anmerkungen
<b>1. Oberflächen- Gewässer:</b> Schwebstoff	C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> -Chlorparaffine	2001-2003	2001: 4 Gewässer (Main: 2 Messwerte); 2002/03: 6 Gewässer (jeweils 2 Messwerte)
<b>2. Kommunale Kläranlagen:</b> Ablauf (Schwebstoff)	C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> -Chlorparaffine	2002-2003	8 KKA
Klärschlamm	C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> -Chlorparaffine	2001-2003	9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen:</b> Ablauf (Schwebstoff)	C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> -Chlorparaffine	2002-2003	6 IKA
Klärschlamm	C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> -Chlorparaffine	2001-2003	6 (2003: 5) IKA

### **III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

Zu kurzkettigen Chlorparaffinen liegen eine Reihe von Übersichtsdarstellungen vor, die im folgenden zur Charakterisierung herangezogen werden (BUA 1993; IPCS 1996; Kollotzek et al. 1998; ECB 1999).

Technische Chlorparaffine bestehen aus einem Gemisch geradkettiger polychlorierter Alkane unterschiedlicher Kettenlänge und Chlorierungsgrade. Die kurzkettigen Chlorparaffine haben den höchsten Chlorgehalt. Er liegt bei den im Rahmen der Orientierenden Messungen analysierten C10-C13-Verbindungen zwischen 60 und 72 Prozent. Da das Gemisch der kurzkettigen Handelsprodukte stets auch einen Anteil geringchlorierter Alkane enthält, ist deren üblicher Chlorgehalt mit 48 bis 71 Prozent (BUA 1993) etwas geringer als bei den o.a. Reinsubstanzen.

#### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Kurzkettige, flüssige Chlorparaffine dienen (neben langkettigen CP) zum einen als sog. sekundäre, zusätzliche Weichmacher in Kunststoffen, vor allem in PVC für Elektrokabel, Bodenbeläge u.ä., ferner als Weichmacher und Bindemittel in Grundierungen, Lacken und Beschichtungen sowie als Additive in Dichtmassen und Kittungen. Dieser Anwendungsbereich wurde Anfang der 90er Jahre für die Bundesrepublik auf 70 Prozent des Verbrauchs geschätzt. Die restlichen 30 Prozent entfielen damals auf Flammhemmung (Kunststoffe, Gummi, ferner Schwertextilien), auf den Zusatz in Metallbearbeitungsölen (kaum noch Wasser-Öl-Emulsionen/Kühlschmierstoffen) und ferner auf Hilfsmittel der Leder- und Pelzverarbeitung (Entfettung nach dem Gerben), wo aber mehr mittelkettige CP eingesetzt werden. Kohlefreies Durchschreibpapier wurde mit mikroverkapselten, in Chlorparaffinen gelösten Leukofarbstoffen hergestellt. Im Lauf der 90er Jahre nahm der Verbrauch kurzkettiger CP deutlich ab. Ende des Jahrzehnts entfielen in Europa lt. Risk Assessment auf Hochdruckadditive in Schmierölen für die Metallbearbeitung etwa 70 Prozent der eingesetzten kurzkettigen CP (ECB 1999). Die Produktion kurzkettiger CP wurde in der Bundesrepublik 1995 eingestellt (einziger Hersteller Hoechst AG, Werk Gersthofen [idw 1995]), der fortlaufende inländische Verbrauch aus Importware gedeckt. Der Gesamt-Verbrauch an Chlorparaffinen in Deutschland wird für 1994 mit 21.000 t geschätzt (IFEU 1998; Böhm et al. 2001). Bei einem angenommenen Anteil der kurzkettigen CP von 15-20 Prozent (Petersen 2002) ist mit einem damaligen Verbrauch von 3.200 – 4.200 t/a zu rechnen.

Zu den Eintragsquellen von kurzkettigen Chlorparaffinen in die aquatische Umwelt liegen wenig Untersuchungen vor. Sie wurden in Wasser und Sediment industrienahe Flüsse mit industriellen und gewerblichen Abwassereinträgen gefunden. Als Hauptquellen galten in der Vergangenheit die Metallbearbeitung (Kühlschmierstoffe) sowie die Lederentfettung, außerdem ihre Elution aus Kunststoffen (BUA 1993; IFEU 1998; SFT 2001). Farben, Dichtmassen und Textilien können nach Ansicht des Risk Assessment als Eintragsquellen vernachlässigt werden (ECB 1999).

#### *2. Stoffeigenschaften, Toxizität*

Die Eigenschaften der CP sind stark abhängig von Kettenlänge und Chlorgehalt. CP sind generell schwer wasserlöslich, können allerdings im Wasser Mikrotröpfchen bilden, die leicht an Sediment bzw. Schwebstoffe adsorbieren. Die kurzkettigen CP werden im Wasser nicht hydrolysiert und sie sind biologisch unter aeroben wie anaeroben Bedingungen nur schwer abbaubar (ECB 1999). Nach mehrwöchiger Adapta-



tionsphase können kurzkettige CP mit einem Chlorgehalt bis 50 Prozent von Mikroorganismen abgebaut werden (BUA 1993).

Der  $\log K_{OW}$  von kurzkettigen CP ist mit Werten zwischen 4,4 und 8 und mehr (ECB 1999; Lahaniatis 2001) sehr hoch und verweist auf ein ausgeprägtes Potential für Bioakkumulation sowie Adsorption an Klärschlamm (über 90 Prozent Adsorption; BUA 1993; ECB 1999) und Sediment. Im Risk Assessment werden Ganz-Körper BCF-Werte von 1.000 bis 50.000 angegeben, wobei die Konzentrationsfaktoren für einzelne Gewebe weitaus höher liegen können (ab BCF 100 wird die Bioakkumulation von Stoffen als relevant eingestuft). Die kurzkettigen Chloralkane gehören mit einem BCF von bis zu 139.000 zu den prioritären Stoffen der WRRL mit dem höchsten Bioakkumulationspotential (Ohlenbusch et al. 2002). Sie werden besonders in Leber, Fettgewebe und Eingeweiden von Fischen akkumuliert. Sie tendieren generell in höherem Maße zur Anreicherung in Organismen als die mittel- und langkettigen CP.

Kurzkettigen CP wird generell bei den meisten Tierarten einschließlich Fischen eine nur geringe *akute* Toxizität zugestanden. Dagegen können sie bei wirbellosen Wassertieren schon in niedrigen Konzentrationen akut toxisch wirken. Der  $EC_{50}$ -Wert für die Immobilisation der Daphnie beträgt 0,53 mg/L (oberhalb der Wasserlöslichkeit). Bei der Schwebgarnele *Mysidopsis* wird ein  $LC_{50}$ -Wert (96h) von 0,015 mg/L beobachtet, bei der Miesmuschel von 0,074 mg/L (Angaben nach BUA 1993).

Kurzkettige CP lösen *chronisch* toxische Effekte bei Daphnien im Bereich der Wasserlöslichkeit aus. Das Risk Assessment geht von dem niedrigsten NOEC-Wert (21d, no observed effect concentration) bei Wasserflöhen von 5  $\mu\text{g/L}$  aus und leitet eine „predicted no effect concentration“ (PNEC) für die aquatische Phase von 0,5  $\mu\text{g/L}$  ab. Für Sedimentbewohner errechnet das Risk Assessment einen provisorischen PNEC-Wert von 0,88 mg/kg, wobei ein  $\log K_{OW}$  von 6 zugrunde gelegt wird. Das Risk Assessment verweist darauf, dass die genannten PNEC-Werte im aquatischen Umfeld von Produktionsstätten und von Anwenderbetrieben von CP-haltigen Metallbearbeitungsölen und Formulierungen für die Lederbearbeitung überschritten und dadurch signifikante Risiken für aquatische Organismen ausgelöst werden (ECB 1999). Dies gilt auch für Sediment.

Chlorparaffine stehen seit 1990 auf Grund von In-vitro- und Tierversuchen unter dem Verdacht kanzerogener Wirkung beim Menschen (DFG 2002, Krebskategorie 3B; vgl. BfR 2002). In Tierversuchen wurde kanzerogene Wirkung eindeutig nachgewiesen. Sie sind entsprechend 91/155/EG (Einstufungsrichtlinie) als R40 (Irreversibler Schaden möglich) und R50/53 (sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben) eingestuft. C10-C13-Chloralkane gehören zur WGK 3 (stark wassergefährdend).

Seit langem wird ein Verbot der kurzkettigen Chlorparaffine gefordert. Sie stehen auf der OSPAR-Liste prioritärer Umweltchemikalien (OSPAR 2002), gehören zu den prioritär gefährlichen Stoffen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG) und unterlagen einem EU-Risk-Assessment (nach 793/93/EG; vgl. ECB 1999). Nach einem Mehrheits-Beschluss der OSPAR-Kommission von 1995 (PARCOM 95/1), bis Ende 1999 weitgehend auf den Einsatz kurzkettiger CP zu verzichten, beschloss die EG im Juni 2002 (Richtlinie 45/2002/EG), dass kurzkettige Chlorparaffine in der Metallver- und -bearbeitung und zum Fetten von Leder nicht mehr in Verkehr gebracht werden dürfen und dass alle verbleibenden Anwendungen von kurzkettigen Chlorparaffinen

erneut auf Umwelt- und Gesundheitsrisiken geprüft werden sollten. Dieses Verbot kurzkettiger Chlorparaffine in der Metall- und Lederverarbeitung betrifft nach Ansicht des BMU (2002) rd. 90 Prozent der „umweltoffenen Anwendungen“. (Umsetzung in deutsches Recht mit der „Sechsten Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen“.<sup>1)</sup>

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für C10-C13-Chloralkane liegt eine Umweltqualitätsnorm nach WRRL für die Wasserphase in Höhe von 0,4 µg/L vor.

<b>Übersicht 6.19.2: C10-C13-Chlorparaffine – Bewertungsgrundlagen</b>			
Matrix	Parameter	Zielwert: QN	Quelle
Wasser	C10-C13-Chloralkane	0,4 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008

## IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

### 1. Chlorparaffine im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 2001-2003

Für 2001 liegen Konzentrationsdaten für C10-C13-Chlorparaffine im Schwebstoff aus vier, für 2002 und 2003 aus sechs hessischen Oberflächengewässern vor: Main, Nidda, Rodau, Lahn, Schwarzbach und Fulda (vgl. Tab. 6.19.1). Alle Chlorparaffine konnten nachgewiesen werden, einige allerdings nicht immer. Dies gilt hauptsächlich für die niedrigchlorierten C10- und C11-Verbindungen ( $C_{10}H_{16}Cl_6$ ,  $C_{10}H_{17}Cl_5$ ,  $C_{11}H_{18}Cl_6$  und  $C_{11}H_{19}Cl_5$ ). Die Abhängigkeit von der Höhe der BG zeigt sich an folgendem Beispiel: 2001 konnte  $C_{10}H_{17}Cl_5$  bei einer BG von 1 µg/kg TS in keinem der vier beprobten Gewässer gefunden werden, 2002 waren bei einer reduzierten BG von 0,66 µg/kg TS fünf von 12 Proben positiv, während im Folgejahr 2003 bei einer wieder etwas höheren BG (zwischen 0,72 und 1,48 µg/kg TS) die Verbindung erneut nicht nachgewiesen werden konnte.<sup>2</sup>

Die folgenden Angaben beziehen sich auf die Summenwerte der C10-C13-Chlorparaffine.

Bei der *Summe der C10-C13-Verbindungen* liegt das Minimum im Schwebstoff bei 88 µg/kg TS (Main/Bischofsheim 2002), der Höchstgehalt etwas über 1 mg/kg TS (Rodau 2002). Legt man die Mittelwerte/Messort aus den drei Jahren zugrunde, so bewegen sich die Konzentrationen zwischen 113 µg/kg TS (Main) und 812 µg/kg TS (Rodau).

In Main, Lahn, Schwarzbach und Nidda liegen die MW unter 200 µg/kg TS, in der Fulda bei 340 µg/kg TS. Die Spanne zwischen niedrigsten (Main) und höchsten (Rodau) Konzentrationen beträgt, gemessen an den MW für die Summe der C10-C13-Verbindungen, ungefähr 1:7. Zwischen 2001 und 2003 nehmen die Werte bei den einzelnen Gewässern teils zu, teils ab; eine einheitliche Bewegung ist nicht festzustellen.

Schwarzbach und Rodau sind die Gewässer mit dem höchsten Abwasseranteil; in der Rodau ist der Chlorparaffin-Gehalt im Schwebstoff am höchsten, im Schwarz-

<sup>1</sup> BGBl I v. 23.5.2003, S. 713.

<sup>2</sup> Die Bestimmungsgrenzen für die einzelnen Chlorparaffine lagen i.d.R. um 1 µg/kg TS, fast immer unter 5 µg/kg TS und im Maximum bei 14,3 µg/kg TS ( $C_{10}H_{16}Cl_6$  im Schwebstoff der IKA I31 2003).

bach ist er nur wenig höher als in Main und Lahn. Dies spricht gegen eine enge Kopplung zwischen Abwassergehalt und Chlorparaffin-Kontamination.

Die *Zusammensetzung der Chlorparaffine*, die im Schwebstoff gemessen wurden, ist in allen Gewässern sehr ähnlich. Der Anteil der am stärksten vertretenen Gruppe, der C11-Verbindungen, liegt im Durchschnitt aller Messwerte bei 39 Prozent; die Spannweite reicht von 32,5 bis 48 Prozent. Dies entspricht, wie sich weiter unten zeigt, auch der Zusammensetzung der Chlorparaffine, wie sie im Schwebstoff der kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufe sowie in den Klärschlämmen gefunden wurde. Die einheitliche Zusammensetzung der in den Gewässern und Kläranlagen gefundenen Chlorparaffine deutet auf eine diffuse Kontamination mit den technischen Handelsprodukten hin, nicht auf spezifische Einträge einzelner Chloralkane. Die handelsüblichen kurzkettigen Chlorparaffine sind ausweislich ihrer Chloranteile (zwischen 49 und 71 Prozent; BUA 1993) unterschiedlich zusammengesetzt, was sich auch in der Spannweite der in den Proben gefundenen C11-Anteilen ausdrücken kann.

<b>Tab. 6.19.1: C10-C13-Chlorparaffine im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer (Summenwerte, incl. BG) 2001-2003 (µg/kg TS)</b>						
<b>Gewässer/Messort</b>	<b>Jahr</b>	<b>Summe C10</b>	<b>Summe C11</b>	<b>Summe C12</b>	<b>Summe C13</b>	<b>Summe C10-13*</b>
Main/Bischofsheim	2001	12,0	37,0	30,5	15,5	96,0
	2002	8,6	35,0	29,1	15,2	87,9
	2003	18,1	59,5	52,9	25,5	155,1
Nidda/Fm-Nied	2001	13,5	59,0	51,0	25,0	151,0
	2002	13,6	62,1	56,3	28,7	160,5
	2003	18,7	93,9	84,5	37,5	234,1
Rodau/Mündung	2001	58,0	343,0	299,0	160,0	859,0
	2002	58,7	327,6	366,3	220,5	1.008,5
	2003	34,0	235,6	189,8	107,6	567,5
Lahn/Limburg-Staffel	2001	-	-	-	-	-
	2002	10,2	53,0	40,1	19,7	122,9
	2003	16,8	65,0	64,1	28,6	174,4
Schwarzbach/Mündung	2001	13,5	53,5	51,5	31,5	149,0
	2002	12,7	66,8	58,2	33,4	171,1
	2003	18,4	71,6	82,7	41,4	214,0
Fulda/Hann.-Münden	2001	-	-	-	-	-
	2002	28,3	155,0	168,8	74,2	426,2
	2003	19,4	119,5	81,7	28,7	249,2

2002/2003: Jeweils Mittelwert aus zwei Messwerten, 3. und 4. Quartal.; Main 2001: Mittelwert aus zwei Messwerten, 1. und 4. Quartal; \*z.T. Rundungsfehler. Grau unterlegt: Verbindungsgruppe mit den höchsten Werten.

### 1.2 Zielwertüberschreitungen

Wie dargelegt gibt es für Chlorparaffine eine UQN nach WRRL von 0,4 µg/L (vgl. Übers. 6.19.2). Da die Chlorparaffine überwiegend schwebstoffgebunden vorliegen, kann diese Umweltqualitätsnorm hilfsweise für die Bewertung der Schwebstoffdaten herangezogen werden. Die UQN liegt in der gleichen Größenordnung wie der PNEC-Wert des RA zu Chlorparaffinen für das aquatische Kompartiment (0,5 µg/L; vgl. ECB 1999). Ohlenbusch et al. (2002) hatten noch ohne Kenntnis des PNEC-Wertes für die WRRL als Qualitätsnorm 0,01 µg/L (Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften) vorgeschlagen.

Unter der Annahme eines fiktiven Schwebstoffgehalts des Wassers von 25 mg/L und vollständiger Schwebstoffbindung der Chlorparaffine darf deren Gehalt im Schwebstoff (Summe C10-13) nicht größer als 16,4 mg/kg TS sein. Das Maximum der Schwebstoffbelastung mit C10-13-Chlorparaffinen lag bei etwa 1 mg/kg TS (Rodau, 2002). Der UQN-Wert wird unter den genannten Bedingungen also eingehalten. Bei Zugrundelegung der (unverbindlichen) Empfehlung von 0,01 µg/L (Ohlenbusch et al. 2002) dürfte die CP-Konzentration nicht größer als 0,39 mg/kg TS sein, ein Wert, der in Rodau generell und in der Fulda 2002 überschritten wurde.

### 1.2 Vergleichswerte und Trend

Aktuelle Vergleichswerte lagen nicht vor. Eine Trendaussage ist wegen der zu kurzen Zeitreihe nicht möglich.

## 2. Chlorparaffine im Ablauf (Schwebstoff) und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 2001-2003

### 2.1 Chlorparaffine im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Die Summe der Chloralkane (C10-13) im Schwebstoff des Ablaufs von neun 2002/2003 beprobten hessischen *kommunalen Kläranlagen* (2002 ohne die KA Wiesbaden, 2003 ohne die KA Hanau) bewegten sich zwischen 173 µg/kg TS (KA Ffm Sindlingen, 2003) und 990 µg/kg TS (KA Gießen 2002). Die Spannweite beträgt etwa 1:6. Bei der KA Hanau wurde 2002 ein wesentlich höherer Wert mit 2,2 mg/kg TS gemessen, der aus dem Rahmen fällt und eventuell mit Umbaumaßnahmen an der KA in Zusammenhang steht; 2003 konnte die KA Hanau nicht beprobt werden.

Gewässer/Messort	Jahr	Summe C10	Summe C11	Summe C12	Summe C13	Summe C10-13**
Kassel	2002	63,8	201,3	148,4	74,4	487,9
	2003	55,3	137,9	112,4	44,1	349,8
Fulda	2002	79,0	284,8	293,6	147,9	805,3
	2003	45,7	176,0	109,5	40,8	381,0
Gießen	2002	91,8	350,9	331,4	215,7	989,8
	2003	66,8	204,8	227,4	135,2	634,2
Limburg	2002	70,9	228,6	224,7	124,2	648,3
	2003	79,2	294,3	280,7	164,3	818,5
Hanau	2002	660,2	687,7	511,9	298,5	2.158,4
	2003	-	-	-	-	-
Ffm Niederrad	2002	61,4	231,9	207,4	109,3	610,0
	2003	51,0	177,8	160,5	83,1	486,5
Ffm Sindlingen	2002	52,2	225,9	227,7	120,7	626,4
	2003	20,3	76,7	49,9	25,9	172,7
Wiesbaden	2002	-	-	-	-	-
	2003	23,7	79,4	72,5	32,1	207,7
Darmstadt	2002	58,9	281,2	257,9	141,3	739,4
	2003	47,1	143,6	110,0	49,5	350,3

\*2003: Jeweils Mittelwert aus zwei Messwerten. \*\*z.T. Rundungsfehler. Grau unterlegt: Verbindungsgruppe mit den höchsten Werten.

Legt man den MW aus beiden Probenahmejahren zugrunde, so erhält man CP-Gehalte im Schwebstoff zwischen etwa 400 und 812 µg/kg TS. Damit ist die Schwebstoffbelastung im Kläranlagenablauf im Durchschnitt etwa doppelt so hoch wie bei den o.a. hessischen Oberflächengewässern. Die Werte für die einzelnen Kläranlagen liegen eng beieinander und es zeigt sich keine besondere Abstufung. 2003 wurden Höchst- und Niedrigstwerte jeweils in anderen KA gemessen als 2002.

Entsprechend der bei den CP-Schwebstoffgehalten in Oberflächengewässern ange-stellten Abschätzung zur Einhaltung des UQN-Werts nach WRRL von 0,4 µg/L kann auch für die Schwebstoffwerte aus den Abläufen der kommunalen Kläranlagen konstatiert werden, dass der für die Einhaltung dieser UQN unter den o.a. Bedingungen maximal tolerable Schwebstoffgehalt von 16,4 mg/kg TS weit unterschritten wird – die höchste gemessene Konzentration lag bei unter 1 mg/kg TS. (Dies gilt auch noch für den hier nicht weiter betrachteten Extremwert der KA Hanau von 2,2 mg/kg TS in 2002).

Der Anteil der C11-CP am Gesamtgehalt (Summe C10-C13-CP) beträgt bei den kommunalen Kläranlagen im Durchschnitt 40,4 Prozent (KA Hanau nicht berücksichtigt). Die Spanne reicht von 32 bis 46 Prozent. Beides entspricht den Befunden bei den Fließgewässern. Die C11-Gruppe macht den Hauptanteil der hier bestimmten kurzkettigen Chlorparaffine aus.

Bei den sechs 2002/2003 untersuchten *Abläufen von industriellen Kläranlagen* (vgl. Tab.6.19.3) wurde CP-Summenwerte zwischen 68 und 3.070 µg/kg TS bestimmt. Zieht man den Mittelwert über beide Jahre heran, so ergibt sich eine Spanne zwischen 106 (IKA I41) und 815 µg/kg TS (IKA I13) sowie 3.045 µg/kg TS (I31). Die letztgenannte IKA weist in beiden Jahren im Schwebstoff eine etwa achtfach höhere, betriebsspezifische Kontamination mit Chlorparaffinen auf als die anderen IKA. Deren Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die der kommunalen Kläranlagen; die Spreizung ist etwas größer als bei den KKA (etwa 1:8).

<b>Tab. 6.19.3: C10-C13-Chlorparaffine im Ablauf (Schwebstoff) sechs hessischer industrieller Kläranlagen (Summenwerte, incl. BG) 2002-2003 (µg/kg TS)</b>						
<b>Gewässer/Messort</b>	<b>Jahr</b>	<b>Summe C10</b>	<b>Summe C11</b>	<b>Summe C12</b>	<b>Summe C13</b>	<b>Summe C10-13*</b>
I11	2002	53,8	152,7	80,0	59,8	346,4
	2003	16,1	42,2	58,3	24,5	141,1
I12	2002	39,4	175,0	185,2	99,9	499,5
	2003	46,7	101,8	135,6	75,8	360,0
I13	2002	103,1	677,2	432,5	165,3	1.378,1
	2003	40,0	100,5	79,6	31,0	251,1
I21	2002	19,2	57,2	43,0	33,7	153,2
	2003	36,9	161,9	103,5	43,1	345,3
I31	2002	163,7	1.104,7	1.146,7	655,3	3.070,3
	2003	136,7	1.135,5	1.098,0	649,7	3.019,8
I41	2002	12,2	27,1	17,5	11,5	68,2
	2003	21,0	49,0	47,0	27,0	144,0

\* z.T. Rundungsfehler. Grau unterlegt: Verbindungsgruppe mit den höchsten Werten.

Der Anteil der C11-Chlorparaffine an der Summe (C10-13) beträgt im Durchschnitt aller Schwebstoff-Messwerte aus den IKA 38,2 Prozent, die Spanne reicht von 28 bis 49 Prozent. Auch hier ist die Übereinstimmung mit den Befunden aus dem Schweb-

stoff der Oberflächengewässer bzw. bzw. KKA-Abläufen eindeutig. Der Anteil der C12-CP ist geringfügig höher.

## 2.2 Chlorparaffine im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen (2001-2003)

Daten zum Chlorparaffin-Gehalt im Klärschlamm liegen aus den Orientierenden Messungen für neun kommunale und sechs bzw. fünf (2003) industrielle Kläranlagen aus den Jahren 2001-2003 vor.

In den *kommunalen Klärschlämmen* waren sämtliche Chlorparaffine nachweisbar mit einigen BG-abhängigen Ausnahmen bei den fünffach chlorierten C10- und C11-Verbindungen in 2001 und 2003: 2001 lag C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>5</sub> stets unter der BG von 1 µg/kg TS, war im Folgejahr bei niedrigerer BG (0,66 µg/kg TS) nachweisbar und fiel dann 2003 ebenso wie C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>5</sub> unter die bei beiden Verbindungen gegenüber dem Vorjahr wieder erhöhte BG.

Gewässer/Messort	Jahr	Summe C10	Summe C11	Summe C12	Summe C13	Summe C10-13*
Kassel	2001	43,0	227,0	188,0	86,0	544,0
	2002	33,8	169,7	148,0	79,4	430,8
	2003	36,0	162,8	122,2	74,3	395,3
Fulda	2001	32,0	169,0	134,0	52,0	387,0
	2002	28,8	146,1	143,9	80,0	398,7
	2003	23,5	137,7	131,9	67,7	360,7
Gießen	2001	24,0	104,0	87,0	43,0	258,0
	2002	19,6	100,5	105,9	62,6	288,5
	2003	35,9	168,0	137,5	54,7	396,1
Limburg	2001	68,0	236,0	222,0	116,0	642,0
	2002	21,8	103,7	101,0	60,1	286,6
	2003	35,8	118,3	139,5	81,4	375,1
Hanau	2001	61,0	220,0	169,0	88,0	538,0
	2002	38,2	152,5	152,0	86,9	429,6
	2003	-	12,1	28,2	514,8	537,2
Frankfurt/M., Niederrad	2001	91,0	372,0	289,0	131,0	883,0
	2002	62,2	259,2	202,0	106,7	630,1
	2003	33,8	112,4	143,9	39,9	330,0
Frankfurt/M., Sindlingen	2001	48,0	178,0	128,0	49,0	403,0
	2002	51,5	167,9	163,9	96,2	479,5
	2003	35,0	121,5	168,8	42,9	368,2
Wiesbaden	2001	20,0	76,0	72,0	38,0	206,0
	2002	17,3	84,1	115,9	83,2	300,5
	2003	32,1	109,6	138,2	81,0	360,9
Darmstadt	2001	20,0	89,0	92,0	47,0	248,0
	2002	16,1	109,8	125,2	63,3	314,5
	2003	25,9	89,6	124,6	78,4	318,5

\* z.T. Rundungsfehler. Grau unterlegt: Verbindungsgruppe mit den höchsten Werten.

Im folgenden werden auch hier die Summenwerte für die Auswertung herangezogen (vgl. Tab. 6.19.4).

2001 wurden die niedrigsten und höchsten Einzelwerte für die Summe der C10-C13-CP bestimmt: 206 µg/kg TS (KKA Wiesbaden) bzw. 883 µg/kg TS (KK Ffm Niederrad). Die Spanne der Mittelwerte aus den drei Beprobungsjahren reicht von 289 µg/kg TS (KKA Wiesbaden) bis 614 µg/kg TS (Ffm Niederrad). Dies entspricht der Größenordnung nach den Schwebstoffwerten aus den kommunalen Kläranlagenabläufen und den Oberflächengewässern.

Der Anteil der C11-Verbindungen an den Summenwerten beträgt im Durchschnitt 37 Prozent (ohne KKA Hanau 2003 mit einem extrem niedrigen C11-Anteil von nur 2,3 Prozent). Die Spanne reicht von 28 bis 44,2 Prozent. Dies entspricht ebenfalls den Schwebstoffwerten, wobei bei den Klärschlämmen die längerkettigen Verbindungen ev. geringfügig stärker angereichert werden.

Für die Beurteilung dieser Konzentrationen kann der im Risk Assessment zu kurzkettigen Chlorparaffinen angegebene PNEC-Wert für Sediment von 0,88 mg/kg TS einen Anhaltspunkt geben (ECB 1999). Dieser Wert wird von den kommunalen Klärschlämmen meist – wenn auch z.T. nur knapp – unterschritten, in einem Fall (KKA Niederrad 2001) wird er erreicht.

**Tab. 6.19.5: C10-C13-Chlorparaffine im Klärschlamm sechs hessischer industrieller Kläranlagen (Summenwerte, incl. BG) 2001-2003 (µg/kg TS)**

Gewässer/Messort	Jahr	Summe C10	Summe C11	Summe C12	Summe C13	Summe C10-13*
I11	2001	35,0	119,0	78,0	31,0	263,0
	2002	23,9	72,7	60,3	33,8	190,8
	2003	-	-	-	-	-
I12	2001	37,0	81,0	80,0	49,0	247,0
	2002	32,2	83,2	77,1	42,4	234,9
	2003	12,5	25,6	18,1	16,4	72,7
I13	2001	16,0	50,0	34,0	17,0	117,0
	2002	23,7	48,9	36,3	22,8	131,1
	2003	11,2	21,4	23,7	11,5	67,8
I21	2001	18,0	50,0	39,0	16,0	123,0
	2002	29,2	134,3	85,7	52,5	301,7
	2003	36,2	193,4	150,8	102,9	483,3
I31	2001	22,0	103,0	84,0	60,0	269,0
	2002	35,1	207,0	188,5	121,1	551,7
	2003	16,5	65,1	69,9	45,0	196,5
I41	2001	17,0	72,5	50,0	25,0	164,5
	2002	6,0	14,6	11,0	8,3	39,9
	2003	6,5	14,6	22,3	11,1	54,5

\* z.T. Rundungsfehler. Grau unterlegt: Verbindungsgruppe mit den höchsten Werten.

Bei den *industriellen Klärschlämmen* ist der Anteil der Messwerte <BG größer als bei den kommunalen Klärschlämmen. 2001 waren annähernd 10 Prozent der Befunde negativ (das betrifft durchgängig C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>5</sub>, z.T. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>6</sub> und C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>5</sub> sowie einmal C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>6</sub>). 2002 waren bei niedrigerer BG über 95 Prozent der Messwerte positiv, wobei vier der fünf negativen Proben von dem Betrieb mit dem geringsten Chlorparaffin-Gehalt im Klärschlamm (I41) stammten. Dass 2003 ein relativ großer Anteil Messwerte <BG (fast 37 Prozent) registriert wurde, hängt bei näherer Betrachtung jedoch nicht primär mit den jeweils etwas höheren Bestimmungsgrenzen zusammen, sondern in der Mehrzahl der Fälle mit offenbar reduzierten CP-Konzentrationen, da die 2002 ge-

messenen Werte für die 2003 nicht nachweisbaren CP größer waren als die jeweilige BG des Jahres 2003.

Für die Summe der C10-C13-CP ergibt sich die niedrigste Konzentration im Klärschlamm mit 39,9 µg/kg (I41, 2002), die höchste mit 551,7 µg/kg TS (I31, 2002). Die Spanne der Mittelwerte aus den Messwerten für die drei Probejahre pro IKA reicht von 86,3 (I41) bis 339,1 µg/kg TS (I31).

Der Anteil der C11-Chlorparaffine an der Summe der C10-13-Verbindungen beträgt im industriellen Klärschlamm 37,6 Prozent (Spanne: 26,8-45,2 Prozent), was dem der kommunalen Schlämme entspricht.

### 2.3 Vergleich der CP-Belastung bei kommunalen und industriellen Kläranlagen

Tab. 6.19.6 stellt die Kenndaten der kommunalen und industriellen Kläranlagen einander gegenüber. Beim Schwebstoff werden die hochbelasteten KA Hanau und I31 gesondert ausgewiesen.

Die Chlorparaffin-Gehalte der industriellen *Klärschlämme* sind im Durchschnitt etwas geringer als die der kommunalen Kläranlagen. Im *Schwebstoff* aus dem KA-Ablauf waren die Konzentrationen dagegen etwa gleich groß, wenn man von den Kläranlagen Hanau und I31 absieht. Insgesamt liegen die CP-Werte der industriellen Klärschlämme relativ dicht beieinander. Dies ist beim CP-Gehalt im Schwebstoff der kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufe ähnlich, wenn von den am stärksten belasteten KA abgesehen wird. Das Verhältnis der CP-Gehalte in Schwebstoff und Klärschlamm (ohne I31 und Hanau) ist bei den KKA etwa 1:1, bei den IKA etwa 2:1. Demnach ist die CP-Zurückhaltung bei den KKA etwas besser als bei den industriellen Kläranlagen.

**Tab. 6.19.6: Vergleich der Chlorparaffin-Belastung von kommunalen und industriellen Kläranlagen (µg/kg TS)**

		Kommunale Kläranlagen (n=9/8)	Industrielle Kläranlagen (n=6)
Schwebstoff (2002-2003)	Spanne	173-990; Hanau: 2.200	68-1.378; I31: 3.070
	MW	400-812; Hanau: 2.200	106-815; I31: 3.045
Klärschlamm (2001-2003)	Spanne	206-883	40-552
	MW	289-614	86-339

MW: Mittelwerte

### 2.4 Vergleichswerte und Trend:

Vergleichswerte für Chlorparaffine in Klärschlamm sind kaum verfügbar. Einige ältere und hohe Summenwerte für C10-13-CP aus Industriebereichen von 1-65 mg/kg TS (Rieger/Ballschmiter 1995; Alcock et al. 1999) bzw. 30 und 65 mg/kg TS (BUA 1993; der letztgenannte Wert aus der städtischen KA Ulm/Neu-Ulm) dürften auf eine direkte Kontamination mit Metallbearbeitungsölen zurückzuführen sein. Der höchste Klärschlamm-Summenwert aus den hessischen Orientierenden Messungen beträgt knapp 0,6 mg/kg TS; I31 2002. Aktuellere Werte sind nicht bekannt (vgl. Kollotzek et al. 1998).

Hartmann et al. (2004) arbeiteten bei ihrer Untersuchung von 50 Klärschlammproben aus der ganzen Bundesrepublik mit einer BG von 1 mg/kg TS und konnten keine Chlorparaffine nachweisen. Die o.a. Daten legen allerdings nahe, dass dies mit der zu hohen BG zusammenhängt. Sie untersuchten zusätzlich zwei Klärschlammproben bei einer BG von 0,1 mg/kg TS, ebenfalls mit negativem Ergebnis. Dies steht nicht in



Widerspruch zu den hessischen Ergebnissen, wo 2001-2003 im Klärschlamm nur zwei Chlorparaffin-Einzelwerte über 100 µg/kg TS registriert wurden ( $C_{11}H_{16}Cl_8$  mit 128 µg/kg TS 2001 in der KKA Ffm Niederrad, und  $C_{12}H_{16}Cl_{10}$  mit 176,3 µg/kg TS in der IKA Hanau, 2003). 2002 betrug der höchste Chlorparaffin-Einzelwert im Klärschlamm 83,9 µg/kg TS (KKA Ffm Niederrad,  $C_{11}H_{16}Cl_8$ ).

Eine Trendaussage kann wegen der zu kurzen Zeitreihen nicht getroffen werden.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Der UQN-Wert nach WRRL von 0,4 µg/L (vgl. Übers.6.19.2) wird bei Umrechnung auf Schwebstoffgehalt von den hessischen Schwebstoffwerten – Maximum der C10-13-Chlorparaffin-Belastung im Schwebstoff der untersuchten Oberflächengewässer: 1 mg/kg TS (Rodau, 2002) – eingehalten. Der von Ohlenbusch et al. (2002) vorgeschlagene, unverbindliche Wert von 0,01 µg/L wird dagegen in der Rodau generell und in der Fulda 2002 überschritten.

### *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

In den Untersuchungsjahren der Orientierenden Messungen 2001-2003 war der Einsatz von Chlorparaffinen in den eingangs genannten Anwendungsbereichen einschließlich Metallbearbeitungsölen noch legal, die Verwendungsmengen waren jedoch bereits seit den neunziger Jahren deutlich zurückgegangen, ohne dass hierfür im einzelnen genaue Angaben bekannt wären. Aus den in den Orientierenden Messungen gewonnenen Daten sind wegen der Kürze der Zeitreihen keine Trendaussagen ableitbar. Auch wurden kaum Vergleichsdaten gefunden.

Im Verhältnis zu den wenigen älteren Daten aus den 90er Jahren, die für industriell belastete Klärschlämme vorliegen (1-65 mg/kg TS), sind die in Hessen gefundenen CP-Klärschlammwerte niedrig. Sie sind noch am höchsten bei einem Betrieb, in dem Metallbearbeitung stattfindet, liegen aber auch dort deutlich unter 1 mg/kg TS. Im Schwebstoff der gleichen Betriebs-KA wurden etwa 3 mg/kg TS CP gefunden. Allerdings war bei den hessischen Untersuchungen nur eine industrielle Kläranlage aus der Metallbearbeitungsbranche vertreten, was angesichts der Einsatzbereiche von CP die Aussagekraft der Befunde einschränkt.

Die hessischen Befunde zeigen, dass kurzkettige Chlorparaffine in allen Klärschlammproben nachweisbar sind, wobei die Gehalte bei den Einzelparametern i.d.R. deutlich unter 100, bei den Summenwerten unter 1.000 µg/kg TS liegen.

### *3. Zusammenfassende Bewertung*

Chlorparaffine können überall in Schwebstoff und Klärschlamm nachgewiesen werden. Die Konzentrationen von C10-13-CP (Summenwerte) sind, gemessen an älteren Werten und dem UQN-Wert nach WRRL, eher gering: Sie erreichten im Schwebstoff in einem kleineren, abwasserreichen Gewässer maximal 1 mg/kg TS, im Schwebstoff aus dem Ablauf industrieller Kläranlagen maximal 3 mg/kg TS und aus dem Ablauf kommunaler Kläranlagen max. 2,2 mg/kg TS. Sie lagen bei kommunalen Klärschlämmen unter 0,9 und bei industriellen Klärschlämmen unter 0,6 mg/kg. Die kommunalen KA haben etwas höhere CP-Gehalte im Klärschlamm und scheinen CP generell etwas besser zurückzuhalten als die industriellen KA.

In den Oberflächengewässern wird die UQN nach WRRL eingehalten. Der im Risk Assessment für Sediment angegebene PNEC-Wert wird bei den kommunalen Klärschlamm, für die er hilfsweise zur Beurteilung herangezogen wurde, meist knapp unterschritten, in einem Fall jedoch erreicht. Angesichts der wenigen verfügbaren Daten und mancher Unwägbarkeiten (im hessischen Kläranlagensample nur ein metallverarbeitender Betrieb; keine Trendaussagen möglich) ist eine weitere Beobachtung der toxikologisch höchst problematischen Chlorparaffine durchaus angezeigt. Für die Umweltbelastung sind nach den vorliegenden Daten diffuse Einträge mit handelsüblichen CP verantwortlich. Bei industriellen KA, deren Schwebstoffgehalte an CP i.d.R. etwa hoch sind wie bei kommunalen KA, können jedoch deutlich höhere Einzelbelastungen auftreten.

#### **VI. Lit.**

- R. E. Alcock et al., Assessment of organic contaminant fate in waste water treatment Plants, I. Selected compounds and physicochemical properties, in: *Chemosphere* 38, 1999, S. 2247-2262
- R. Rieger/K. Ballschmiter, Semivolatile organic compounds PCDD and PCDF, PCBs, HCB, 4,4'DDE and chlorinated paraffins (CP) as markers in sewer films, in: *Fres. Journ. Anal. Chem.* 352, 1995, S. 715-724
- BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung), Risikobewertung kurzkettiger Chlorparaffine als Textilhilfsstoffe für Bekleidung und vergleichbare Bedarfsgegenstände. Stellungnahme des BfR vom 18. November 2002
- BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), Pressemitteilung Nr. 295/02 vom 11.12. 2002
- E. Böhm et al. (Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung/ Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie), Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmenge in die Gewässer in Deutschland. Tabellarischer Überblick über Produktion, Verbrauch und Verwendung der prioritären Stoffe, März 2001
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Chlorparaffine (Paraffinwaxse und Kohlenwasserstoffwaxse, chloriert), BUA-Stoffbericht 93 (Stand Juni 1992), Weinheim [VCH] 1993
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Weinheim [Wiley-VCH] 2002
- ECB (European Chemicals Bureau), Alkanes, C10-13, Chloro (Short chain length chlorinated paraffins), Summary risk assessment report, Ispra 1999
- E. Hartmann et al., Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, UBA-Texte 20/04, Berlin 2004
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlamm 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Focken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen

- Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLOG (Wiesbaden 2003)
- idw (Informationsdienst Wissenschaft), Chlorparaffin-Produktion bei Hoechst, 21.5.1995
- IFEU (Institut für Energie- und Umweltforschung), Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland, Stoffband C, UBA-Forschungsvorhaben 10402365, Heidelberg 1998
- IPCS (International Programme on Chemical Safety), Chlorinated Paraffins, Environmental Health Criteria 181, Geneva [WHO] 1996
- D. Kollotzek et al., Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffe, Bd. 1, Umweltbundesamt, Texte 35/98, Berlin 1998
- M. Lahaniatis, Quantifizierung von kurz- und mittelkettigen Chlorparaffinrückständen in ausgesuchten fetthaltigen Lebensmitteln, Diss. TU München 2001
- LUFA Hameln (Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Hameln), Zusammenstellung von Grenzwerten nach AbfKlärV und Medianwerte 1997, Hameln 1997
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- G. Ohlenbusch et al., Ableitung von Qualitätsnormen für die prioritären Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie, in: Vom Wasser 98, 2002, S. 55-64
- OSPAR-List of Chemicals for Priority Action, 2002
- M. Petersen, Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Bestimmung von kurzkettigen Chlorparaffinen (C10-C13) in Umweltproben. Diplomarbeit im Studiengang Umwelttechnik, Fachhochschule Hamburg, Fachbereich Naturwissenschaftliche Technik, 2002
- SFT (Norwegian Pollution Control Authority), Harmonised Quantification and Reporting Procedures (HARP-HAZ) – Hazardous Substances, Oslo 2001
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6\_TC2-COD(2006)0129)

## 6.20 Diverse Amine

Vorhergehende Berichte: HLFU 1997 (für 1992), S. 129-131  
 Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 85-87

### I. Allgemeine Angaben

Unter „diverse Amine“ werden verschiedene aromatische und unverzweigte aliphatische Amine zusammengefasst:

#### Aromaten:

- 2-/3- und 4-Nitroanilin;
- Diphenylamin (N-Phenylanilin);
- 2-, 3- und 4-Trifluormethylanilin.

#### Aliphaten:

- Dimethylamin;
- Diethylamin.

Bei den hier zu behandelnden Aminen handelt es sich meist um industrielle Zwischenprodukte, die in der Vergangenheit mengenmäßig z.T. beachtliche Bedeutung hatten (Vorprodukte für Farbstoff-, Pestizid-, Herbizid-, Pharma- u.ä. Synthesen) und die in unterschiedlichem Ausmaß für aquatische Lebensgemeinschaften toxisch sind. Die Aromaten wurden nur 1992 untersucht. Für die Aliphaten, die im Rahmen der Orientierenden Messungen 2002 untersucht wurden, liegen Umweltqualitätsnormen nach VO-WRRL vor.

### II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.20.1: „Diverse Amine“ – Messdaten 1992; 2002</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- Gewässer:</b> Wasser	2-/3-, 4-Nitroanilin	1992	Main (5 Messstationen)
	Diphenylamin	1992	Main (5 Messstationen)
	2-, 3-, 4-Trifluormethylanilin	1992	9 Oberflächengewässer, 12 Messstationen
<b>2. Kommunale Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	2-, 3-, 4-Trifluormethylanilin	1992	5 KKA
	Dimethylamin, Diethylamin	2002	9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	2-/3-, 4-Nitroanilin	1992	3 bzw. 2 IKA
	Diphenylamin	1992	3 IKA
	2-, 3-, 4-Trifluormethylanilin	1992	10 IKA
	Dimethylamin, Diethylamin	2002	6 IKA

Dimethyl- und Diethylamin wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen nur im Ablauf von Kläranlagen (2002) bestimmt. Für Oberflächengewässer können Messwerte für diese beiden Parameter aus dem hessischen Messprogramm nach §3 der Qualitätsziel-Verordnung und Art. 7 der Richtlinie 76/464/EWG für 2001 zum Vergleich herangezogen werden.

### **III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

Zu den aromatischen Aminen liegen BUA-Stoffberichte vor, auf die sich die folgenden Angaben im wesentlichen stützen (BUA 1988a und b, 1989, 1990). Da die hier behandelten aromatischen Amine nur 1992 gemessen und in Oberflächengewässern nicht nachgewiesen werden konnten, werden sie hier nur cursorisch und mit Blick auf den damaligen Zeitpunkt behandelt. Die Angaben zu den Trifluormethylanilinen beziehen sich auf 3-Trifluormethylanilin; 2-Trifluormethylanilin wurde nirgendwo nachgewiesen, 4-Trifluormethylanilin war, sofern es in industriellen KA-Abläufen auftrat, quantitativ nur nachgeordnet.

#### **1. Umwelteinträge und Vorkommen**

*Nitroaniline:* o- und p-Nitroanilin (2- und 4-Nitroanilin) stellen Zwischenprodukte bei der Synthese insbesondere von (Azo-)Farbstoffen und Pestiziden dar. Sie wurden um 1990 sowohl von der Bayer AG wie der Hoechst AG produziert. Die Produktionsmengen lagen bei ca. 5.000-6.000 t/a o-Nitroanilin, hauptsächlich für Pestizid-Synthesen, und etwa 3.500 t p-Nitroanilin (für Farbstoff- und Pestizidsynthesen). m-Nitroanilin (3-Nitroanilin) wurde nur in sehr geringen Mengen hergestellt. Der Gewässereintrag über das Abwasser aus Produktion und Verwendung lag lt. BUA-Berichten bei 1,8 t/a o-Nitroanilin und knapp 14 t/a p-Nitroanilin. Die Produktion wurde Mitte der 90er Jahre sowohl bei Bayer wie am Standort Höchst eingestellt (Clariant 2004).

*Diphenylamin:* Diphenylamin besitzt viele Einsatzmöglichkeiten u.a. als Zwischenprodukt bei der Synthese von Pharmaka und Herbiziden, als Heizöladditiv, als Vulkanisationshilfsmittel, als Antioxidationsmittel und Stabilisator sowie als Fungizid zur Lagerkonservierung von Obst. Seine Produktion fand außerhalb Hessens am Rhein statt (Bayer AG, Größenordnung 1985: 4.000 t/a). Auf Grund des Verwendungsmusters ist davon auszugehen, dass Diphenylamin zum größten Teil diffus in die Umwelt gelangt. Bei Rüstungsaltslasten konnte Diphenylamin wiederholt nachgewiesen werden.

*3-Trifluormethylanilin:* Der Stoff, ein reines industrielles Zwischenprodukt, wurde 1989 von der Hoechst AG mit rd. 1.000 t/a hergestellt und fast vollständig zu 3-Trifluormethylphenylisocyanat umgesetzt, das der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln diene. Die Produktion bei Hoechst wurde bis Mitte der 90er Jahre eingestellt. Weiterverarbeitung findet u.a. bei der Bayer AG (früher Wuppertal, ab 1995 Leverkusen, seit 1993 auch in Dormagen) statt (UBA 1996). Die Hoechst AG gab für 1989 einen Gewässereintrag von 60 kg/a an. Rückspaltung aus Herbiziden ist möglich.

*Dimethylamin:* Methylamine, deren Hauptprodukt Dimethylamin ist, sind wichtige Zwischenprodukte für die Synthesen von Lösemitteln, Insektiziden und Herbiziden, Pharmaka und Detergentien (Weissermel/Arpe 1990). In Kläranlagen kann Dimethylamin auch beim Abbau des industriell bedeutenden Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid (DMF) entstehen. DMF wurde um 1990 u.a. in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie sowie bei der Kunstfaserherstellung der alten Bundesrepublik in einer Größenordnung von 17.000 t/a eingesetzt (BUA 1992).

*Diethylamin:* Diethylamin wird zur Herstellung von Kautschuk-, Textil- und Flotationschemikalien verwendet, ebenso für Farbstoff-, Pharmaka-, Insektizid- und Herbizidsynthesen.

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

*Nitroaniline:* Die Nitroaniline sind nur schlecht wasserlöslich (o- und p-Nitroanilin haben Löslichkeiten von 1,2 bzw. 0,57 mg/L). Bei einem log  $K_{ow}$  von 1,85 (o-Nitroanilin) bzw. 1,24-1,39 (p-Nitroanilin) sind Bio- und Geoakkumulation kaum zu erwarten. o-Nitroanilin ist biologisch weder leicht noch potentiell abbaubar, p-Nitroanilin ist ebenfalls biologisch praktisch nicht abbaubar (es gilt als eventuell potentiell abbaubar). Die niedrigste aquatische Wirkkonzentration für Fisch beträgt für o-Nitroanilin 10 mg/L ( $LC_0$ , 48h). Für Daphnien wird ein  $EC_{50}$  (24h, Immobilisation) von 13,4 mg/L genannt (BgVV/UBA 1995). Bei p-Nitroanilin wird ein  $LC_{50}$ -Wert für Fisch (48h) von 35 mg/L sowie eine toxische Grenzkonzentration für Blaualgen von 0,35 mg/L berichtet. Der  $EC_{50}$ -Wert für Daphnien beträgt 25 mg/L. Beide Substanzen sind als umweltgefährlich und in die WGK 2 (wassergefährdend) eingestuft. p-Nitroanilin ist in der MAK-Liste unter der Krebskategorie 3A (erwiesene oder mögliche krebserzeugende Wirkung) aufgeführt (DFG 2004).

*Diphenylamin:* Diphenylamin ist nur schlecht wasserlöslich (40 mg/L). Der log  $K_{ow}$  von 3-3,62 (berechnet; vgl. Streit 1990) verweist auf eine Neigung zur Bioakkumulation. Diphenylamin ist biologisch nicht leicht abbaubar. In Wasser findet Photoabbau statt. Die niedrigste akute Wirkkonzentration wird mit 0,048 mg/L ( $EC_{50}$ , Grünalge, Zellvermehrung) angegeben. Bei Daphnien ergab sich im verlängerten Reproduktionstest (21d) eine NOEC von 0,16 mg/L und bei 0,5 mg/L eine Reduktion der Reproduktionsrate um 70 Prozent. Für Fisch wird eine NOEC von 0,1 µg/L berichtet. (BgVV/UBA 1995). Einstufung nach EG-Richtlinie als umweltgefährlich und sehr giftig für Wasserorganismen; Einordnung in WGK 3 (stark wassergefährdend).

*3-Trifluormethylanilin:* Der Stoff ist mäßig wasserlöslich (5 g/L) und mit einem log  $K_{ow}$  von 2,39 (experimentell; UBA 1996) kaum bio- bzw. geoakkumulativ. Trifluormethylanilin ist potentiell biologisch abbaubar. Für Daphnien wird ein  $EC_{50}$ -Wert (24h; 48h) von 6,6 bzw. 2,7 mg/L berichtet. Die niedrigste Wirkkonzentration liegt bei 0,67 mg/L (2d TGK [toxische Grenzkonzentration]) für Grünalgen (UBA 1996). Trifluormethylanilin ist in die WGK 2 (wassergefährdend) eingeordnet.

*Dimethylamin:* Das unter Normalbedingungen gasförmige Dimethylamin ist leicht löslich in Wasser. Der log  $K_{ow}$  wird mit -0,38 angegeben; Bioakkumulation ist also nicht zu erwarten (WHO/IPCS 1997; Air Liquide 2002). Wirkkonzentrationen: Grünalgen, 96h $EC_{50}$ : 9 mg/L; Daphnien: 24h $IC_{50}$  (Immobilisierung): 48 mg/L; Fisch: 96h $LC_{50}$ : 118 mg/L (Calamari et al. 1980). Dimethylamin ist mutagen bei Bakterien (Merck 2003). Einstufung in WGK 2 (wassergefährdend). Bei Reaktion mit nitrosierenden Agentien kann es zur Bildung von kanzerogenem N-Nitrosodimethylamin führen (DFG 2004).

*Diethylamin:* Diethylamin ist gut wasserlöslich. Der log  $K_{ow}$  wird mit 0,58 angegeben; auch hier ist Bioakkumulation nicht zu erwarten. Diethylamin ist biologisch leicht abbaubar. Für Daphnien wird ein  $EC_{50}$  (48h) von 56 mg/L angegeben; Algtoxizität:  $IC_{50}$  (96h, Grünalgen) 20 mg/L (Calamari et al. 1980; WHO/IPCS/BGVV 1998; Merck 2004). Einstufung in WGK 1 (schwach wassergefährdend). Bei Reaktion mit nitrosie-

renden Agentien kann es zur Bildung von kanzerogenem N-Nitrosodiethylamin führen (DFG 2004).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Dimethyl- und Diethylamin liegen Umweltqualitätsnormen nach VO-WRRL vor.

<b>Übersicht 6.20.2: „Diverse Amine“ – Bewertungsgrundlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte: QZ/QN/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	Dimethylamin	10 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL
	Diethylamin	10 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL

## IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

### 1. Diverse Amine im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1992 und 2001

#### 1.1 Die Ergebnisse 1992

Die Konzentration von 2-/3- und 4-Nitroanilin sowie von 2-, 3- und 4-Trifluormethylanilin lag 1992 an sämtlichen Probenahmestellen unter der BG von 0,1 µg/L. Ebenfalls nicht nachgewiesen werden konnte Diphenylamin bei einer BG von 0,5 µg/L.

*Vergleichswerte:* Vergleichsdaten für 3-Trifluormethylanilin vom Anfang der 90er Jahre (1991-1994) aus NRW lagen im Rhein und seinen Nebenflüssen immer unterhalb von 1 µg/L. Höhere Werte wurden aus der Wupper berichtet (Maximum 1991: 13 µg/L; 1992: 2 µg/L), die auf eine Werkskläranlage zurückgingen (vgl. HLfU 1997).

#### 1.2 Dimethyl- und Diethylamin-Konzentrationen 2001 in Oberflächengewässern

Diethylamin und Dimethylamin wurden 2001 in 11 hessischen Oberflächengewässern an 13 Messstellen bestimmt, darunter drei Messstellen mit je vier Werten/a (sonst ein Wert/a).

Bei Dimethylamin waren 6 von 22 Messwerten <0,1 µg/L (BG). Die übrigen Werte reichten von <0,15 bis 2 µg/L. Bei Diethylamin lagen 11 von insgesamt 22 Messwerten oberhalb der BG (0,15 µg/L); sie reichten von 0,2 bis 4,3 µg/L. Die höchsten Diethylamin-Einzelwerte (>1 µg/L) traten in Fulda, Werra, Kinzig, Lahn, Eder auf, bei Dimethylamin in Fulda, Werra und Eder. Die Zielwerte von 10 µg/L (vgl. Übers. 6.20.2) wurden in keinem Einzelfall erreicht.

### 2. Diverse Amine im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1992 und 2002

#### 2.1 Diverse Amine im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler Kläranlagen 1992 und 2002

Bei den fünf 1992 auf Trifluormethylaniline untersuchten kommunalen Kläranlagen waren diese Parameter in keinem Fall nachweisbar (BG: 0,2 µg/L).

2002 wurde *Dimethylamin* in allen neun beprobten Abläufen von KKA gefunden (BG: 0,1 µg/L). Die Konzentration im Wasser lag zwischen 0,18 und 0,65 µg/L (Mittelwert:

0,35 µg/L). Bei *Diethylamin* (BG 0,15 µg/L) ergaben sich nur zwei Befunde oberhalb der BG: einmal 0,46 µg/L (Fulda-Gläserzell) und einmal 58,0 µg/L (KA Hanau).

### *2.2 Diverse Amine im Kläranlagenablauf (Wasser) industrieller Kläranlagen 1992 und 2002*

Bei drei IKA wurde 2-/3-Nitroanilin 1992 zweimal im KA-Ablauf gefunden (1,4 und 0,6 µg/L); 4-Nitroanilin trat in Konzentrationen von 5,5 und 84 µg/L auf. Dagegen war Diphenylamin (BG 1 µg/L) bei den drei IKA nicht nachweisbar. Von den Trifluormethylanilinen war 2-TFMA in zehn IKA-Abläufen nicht nachweisbar (BG: 0,2 µg/L), 3-TFMA trat in drei von zehn Abläufen auf (Werte zwischen 0,4 und 18 µg/L), 4-TFMA in zwei von zehn Abläufen (0,2 bzw. 2,3 µg/L).

Dimethylanilin war 2002 in vier von sechs IKA-Abläufen oberhalb der BG (0,1 µg/L) feststellbar. Die Werte reichten i.d.R. von 0,23 bis 0,58 µg/L mit einer Ausnahme von 10,0 µg/L (I41). Drei der sechs IKA-Abläufe wiesen Diethylamin-Konzentrationen oberhalb der BG (0,15 µg/L) auf, wobei die Werte von 0,21 bis 0,45 µg/L reichten.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Qualitätsnormen liegen nur für Dimethyl- und Diethylamin in Oberflächengewässern vor und wurden nicht überschritten.

### *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Trendaussagen sind nicht möglich, da Messdaten nur für einzelne Jahre vorliegen. Vergleichsdaten fehlen weitgehend.

### *3. Zusammenfassende Bewertung*

Die aromatischen Amine (Nitroaniline, Diphenylamin, Trifluormethylaniline) wurden nur 1992 analysiert. Mögliche Aussagen sind schon hierdurch begrenzt. Da für sie keine Zielwerte vorliegen, erfolgt die Bewertung der Gewässerkonzentrationen anhand der ökotoxikologischen Wirkdaten.

Bei den *Nitroanilinen* bestand seinerzeit zwischen der jeweils niedrigsten aquatischen Effektkonzentration und einer – pessimistisch unterstellten – Fließgewässerkonzentration in Höhe der BG von 0,1 µg/L ein Abstandsfaktor von  $10^5$  für 2-Nitroanilin und von 3.500 für 4-Nitroanilin. Danach waren Schäden für die aquatische Umwelt relativ unwahrscheinlich. Mitte der 90er Jahre ist zudem die Herstellung der in Rede stehenden Nitroaniline am Main eingestellt worden.

Für *Diphenylamin* errechnet sich bei einer unterstellten Wasserkonzentration in Höhe der BG von 0,5 µg/L und der niedrigsten Wirkkonzentration ein Abstandsfaktor von 500. Unter der Annahme, dass ein Sicherheitsfaktor von 1.000 erforderlich ist (vgl. BgVV/UBA 1995), sind Schäden im aquatischen Bereich nicht mit Sicherheit auszuschließen. Bei Diphenylaminen sind diffuse, nicht punktuelle, produktionsbedingte Abwasserbelastungen anzunehmen.

Im Fall von *3-Trifluormethylanilin* ergibt sich ein Abstandsfaktor zwischen der niedrigsten o.a. Wirkkonzentration und einer hypothetischen Gewässerbelastung von 0,1 µg/L (BG) – 1992 lagen alle Trifluormethylaniline unter dieser BG – von annä-



hernd 7.000, was eine Schädigung der aquatischen Lebensgemeinschaften unwahrscheinlich macht.

Bei Diethyl- und Dimethylamin wurden die Zielwerte von 10 µg/L in den Oberflächengewässern durchweg eingehalten.

#### **VI. Lit.**

- Air Liquide S.A., Sicherheitsdatenblatt Dimethylamin (CAS-Nr. 124-40-3), Stand: 31.7.2002
- BgVV/UBA (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz/Umweltbundesamt), Bewertung der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch ausgewählte Altstoffe, UBA Texte 38/95, Berlin 1995
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Diphenylamin (N-Phenylbenzolamin), BUA-Stoffbericht 15, Weinheim [VCH] 1988 (=BUA 1988a)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), p-Nitroanilin (4-Nitrobenzolamin), BUA-Stoffbericht 19, Weinheim [VCH] 1988 (=BUA 1988b)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), o-Nitroanilin (1-Amino-2-nitrobenzol), BUA-Stoffbericht 28, Weinheim [VCH] 1989
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 3-Trifluormethylanilin (3-Trifluormethylbenzolamin), BUA-Stoffbericht 44, Weinheim [VCH] 1990
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), N,N-Dimethylformamid, BUA-Stoffbericht 84, Weinheim [VCH] 1992
- D. Calamari et al., Biodegradation and Toxicity of Selected Amines on Aquatic Organisms, Chemosphere 9, 1980, S. 753-762
- Clariant 2004: Clariant GmbH, Frankfurt/M.-Griesheim, pers. Mitt.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), MAK- und BAT-Werte-Liste 2004. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe Mitt. 40, Weinheim [Wiley-VCH] 2004
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fongler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser), Entwurf Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, Stand: 02.07.2003

- Merck Schuchardt OHG, Sicherheitsdatenblatt Dimethylamin (CAS-Nr. 124-40-3), Stand 1.7.2003
- Merck Schuchardt OHG, Sicherheitsdatenblatt Diethylamin (CAS-Nr. 109-89-7), Stand 17.3.2004
- B. Streit, Lexikon Ökotoxikologie, Weinheim u.a. [VCH] 1990
- UBA (Umweltbundesamt) 1996: J. Ahlers et al., Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt, Teil II, Umweltbundesamt, Texte 38/96, Berlin 1996
- VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]  
[http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85\\_Wasserwirtschaft\\_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm](http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm)
- K. Weissermel/H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie. Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte. 3. überarb. u. erw. A., Weinheim [VCH] 1990
- WHO/IPCS, International Chemical Safety Cards, Dimethylamin, 1997
- WHO/IPCS/BGVV, International Chemical Safety Cards, Diethylamin, 1998

## 6.21 Phthalsäureester

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1992), S. 132-133  
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 88-89

### I. Allgemeine Angaben

Phthalsäureester (PSE) – Phthalate – wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen nur 1992 in Oberflächengewässern und industriellen Kläranlagenabläufen untersucht. Dabei handelte es sich um folgende vier Verbindungen:

- Dimethylphthalat (DMP)
- Diethylphthalat (DEP)
- Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)
- Dibutylphthalat (DBP)

Die Phthalatmessungen wurden wegen der unsicheren Analysenergebnisse nach 1992 nicht fortgeführt. Die Spurenanalytik von Phthalaten ist problematisch, weil die Analysenergebnisse aufgrund der ubiquitären Verbreitung von PSE durch Kontamination verfälscht sein können; inzwischen liegt eine Norm für das Messverfahren vor (ISO 18856; zur Analytik vgl. Braun et al. 2001; Brüll et al. 2001).

Phthalsäureester sind 1,2-Benzoldicarbonsäureester, die aus einem aromatischen Ring und zwei leicht beweglichen Seitenketten (meist verzweigten oder unverzweigten Alkylgruppen) bestehen. Sie werden als Weichmacher in Kunststoffen eingesetzt und gehören zu den großvolumigen Industriechemikalien. Phthalate sind akut nur in geringerem Maße, chronisch dagegen deutlich toxisch für Gewässerorganismen. Für einzelne Vertreter liegen Hinweise auf tumorpromovierende bzw. endokrine und reproduktionstoxische Wirkungen vor.

DEHP gehört zu den prioritären Stoffen der WRRL (prioritärer Stoff zur Nachprüfung) und ist wegen seiner Toxizität und der großen Einsatzmengen das am kritischsten zu beurteilende Phthalat.

### II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.21.1: Phthalsäureester – Messdaten 1992</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- Gewässer:</b> Wasser	DMP, DEP, DEHP, DBP	1992	14 Oberflächengewässer, 25 Messstellen
<b>2. Industrielle Kläranlagen:</b> Ablauf (Wasser)	DMP, DEP, DEHP, DBP	1992	10 IKA

### **III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

Zu Phthalaten liegen eine Reihe von Studien vor, auf die sich die folgenden Angaben stützten (BUA 1986, 1988, 1993a und b; Furtmann 1993; UBA 1996; Leisewitz/Schwarz 1997; Braun et al. 2001; Koch et al. 2003). DBP und DEHP unterliegen einem Risk Assessment nach 793/93/EWG (DBP: JRC 2004; DEHP: ECB 2008).

#### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Der Hauptverwendungszweck der Phthalate ist ihre Beimischung zu Kunststoffen als Weichmacher. Reine Phthalate sind ölige Flüssigkeiten, deren weichmachende Wirkung von der Länge ihrer Seitenketten abhängt. Mengenmäßig von Bedeutung sind Phthalate mit C4- und C8-10-Kettenlänge wie DBP und DEHP.

Phthalate werden zu 80-90 Prozent in PVC als Weichmacher eingesetzt, die restlichen 10-20 Prozent betreffen im wesentlichen Kautschuke, Schmiermittelzusätze und Flexibilisierungsmittel in Klebern, Lacken und Druckfarben. Bei den mengenmäßig weniger bedeutenden kurzkettigen Phthalaten können andere Verwendungen im Vordergrund stehen: DEP (C2-Kettenlänge) wurde Anfang der 90er Jahre hauptsächlich als Formulierungshilfsmittel für PSM, als Fixativ für Duftstoffe und als Phlegmatisierungsmittel für Sprengstoffe verwendet; auf Weichmacheranwendung entfielen nur rd. 30 Prozent (BUA 1993a).

In der Bundesrepublik wurden 1994/95 über 400.000 Tonnen Phthalate hergestellt und über 260.000 Tonnen in Produkten eingesetzt. Es handelt sich also um großvolumige Industriechemikalien. DEHP (C8-Kettenlänge) stellt den mengenmäßig bedeutendsten Phthalsäureester dar. Die Produktion wurde für 1994/95 auf rd. 250.000 Tonnen, der inländische Verbrauch auf 114.000 Tonnen geschätzt. Die Produktions- und Verwendungsmengen von Dibutylphthalat (C4-Kettenlänge) sind eine Größenordnung kleiner (vgl. Leisewitz/Schwarz 1997). Bedeutende Hersteller von DEHP und DBP waren in der ersten Hälfte der 90er Jahre neben BASF, Hüls und Buna auch die am Main ansässige Hoechst AG (nur DEHP). Die Produktionsmenge für DEP (Hersteller: BASF, Bayer u.a.) wird für 1989/1990 mit 1.000-1.500 t/a angegeben (BUA 1993a). Zu DMP (C1-Kettenlänge) lagen keine Angaben vor.

Phthalate wirken als sog. „äußere Weichmacher“, d.h. sie gehen mit dem Kunststoff keine chemische Bindung ein. Phthalatmissionen treten in allen „Lebensphasen“ auf – bei Herstellung und Weiterverarbeitung, in der Gebrauchsphase der mit PSE weichgemachten Produkte (Fußbodenbeläge; Folien und Beschichtungen, Schläuche, Dichtungen usw.) und aus Abfall/Deponien. Für Mitte der 90er Jahre wurden für die Bundesrepublik DEHP-Emissionen von 1.000-2.000 t/a und DBP-Emissionen von etwa 400-500 t/a geschätzt. Die Masse dieser Emissionen wird über den Luftpfad freigesetzt und aus der Luft in Gewässer und Böden eingetragen (feuchte Deposition). Die Abwassereinleitung, ehemals der bedeutendste Eintragsweg, spielt offenbar schon seit längerem keine hervorragende Rolle mehr.

Phthalate werden im Hausstaub, Textilien, Lebensmitteln (in geringerem Maße auch in Frauenmilch) regelmäßig nachgewiesen, wobei DEHP und DBP am häufigsten gefunden werden (Bruns-Weller/Pfordt 2000; UBA 2002). Der Verdacht einer durchgehenden Belastung der Allgemeinbevölkerung mit DEHP konnte inzwischen bestätigt werden; die errechnete Aufnahmemenge liegt z.T. deutlich über dem von der EU festgelegten TDI-Wert von 37 µg/kg Körpergewicht/Tag (Koch et al. 2003). In Klärschlamm wurden Phthalate und besonders DEHP bei zahlreichen Untersuchungen nachgewie-

sen (Kollotzek et al. 1998; Hartmann/Rohe 2002; Braunisch et al. 2003). Im stabilisierten Klärschlamm aus 17 kommunalen KA Hessens fanden Braunisch et al. (2003) folgende Gehalte: DEP von 0,7-1,2 mg/kg TS (MW: 0,97), DBP von 0,6-99 mg/kg TS (MW 14,9) und DEHP von 2,7-47 mg/kg TS (MW 23,6). Kollotzek et al. (1998) berichten über (z.T. ältere) DEHP-Gehalte zwischen 60 und 110 mg/kg TS. DEHP zählt zu den am häufigsten vorkommenden und von der Menge her bedeutendsten organischen Substanzen mit potentieller Schädigung im Klärschlamm. Im Laufe der 90er Jahre hat der PSE-Gehalt im Klärschlamm offenbar abgenommen, was z.T. auch an einer verbesserten Analytik liegen kann (BMU 1999). Die EU schlägt einen Grenzwert von 100 mg/kg TS für DEHP vor (EU 2000).

Auf Grund ihrer mit zunehmender Kettenlänge ansteigenden Feststoffaffinität sind höhere Phthalatkonzentrationen in Schwebstoff und Sediment von Oberflächengewässern zu erwarten. In NRW ergaben sich 1991/1992 Maximalkonzentrationen für DBP in der Wasserphase von 1,3 µg/L, im Schwebstoff von 40,3 mg/kg TS und im Sediment von 9,1 mg/kg TS; bei DEHP lagen die Werte bei 10,3 µg/L im Wasser, bei 282 mg/kg TS im Schwebstoff und 20,8 mg/kg TS im Sediment (nach Gülden et al. 1997).

Untersuchungen aus Hamburg von 1998/1999 ergaben für

- Sediment der Elbe (n=4) Mediane von 1,2 mg/kg TS (DEHP), 0,09 mg/kg TS (DBP);
- Sediment städtischer Gewässer (n=6) Mediane von 2,8 mg/kg TS (DEHP), 0,11 mg/kg TS (DBP),
- Wasser (n=5) von 51,9 µg/L (DEHP), 83,7 µg/L (DBP) und 172 µg/L (DEP). Die Maximalwerte lagen z.T. bedeutend darüber (Umweltbehörde Hamburg 2000).

DEHP-Gehalte im Schwebstoff aus der Ruhr und den Mündungsbereichen einiger ihrer Nebenflüsse in NRW lagen zwischen 5 und 10 mg/kg TS (Spitzenwert: 14 mg/kg TS) (MUNLV 2004).

Eine Stoffstromanalyse für 1993 ermittelte für die Bundesrepublik eine zufließende Schadstofffracht an Phthalaten von 84 t/a und einen Abfluss von 420 t/a (Braun et al. 2001). In Oberflächengewässern und Abwassereinleitungen wurden folgende mittleren Phthalat-Konzentrationen (Hintergrundkonzentrationen) festgestellt:

**Tab. 6.21.1: Mittlere Phthalat-Konzentrationen in Fließgewässern und Kläranlagenabläufen der Bundesrepublik (Median)**

Phthalat	Hintergrundkonzentration in Fließgewässern (µg/L)			Abwassereinleitungen, mittlere Konzentration 1999 (µg/L)
	NRW 1990-1993	NRW 1999	BRD 1999-2000	
Dimethylphthalat (DMP)	0,04	0,03	0,06	0,09
Diethylphthalat (DEP)	0,10	0,09	0,08	0,09
Diethylhexylphthalat (DEHP)	0,63	0,47	0,45	0,31
Dibutylphthalat (DBP)	0,18	0,16	0,14	0,19

Quelle: Braun et al. 2001

In Fließgewässern dominiert DEHP den PSE-Gehalt, das auch vom Einsatz her das wichtigste Phthalat darstellt. Die Gesamtbelastung ist in den 90er Jahren den Angaben der Tab.6.21.1 zufolge offenbar stabil und von Besiedlungsdichte und Industrienähe abhängig. Die Konzentrationen im Wasser der industriellen und kommunalen Kläranlagenabläufe unterschieden sich nicht wesentlich von der in Fließgewässern ermittelten PSE-Belastung. Hohe PSE-Gehalte in Wasser (560 µg/L) und Sedimenten von Regenrückhaltebecken an Autobahnen verweisen auf Einträge aus PSE-haltigem Unterbodenschutz von Kraftfahrzeugen (Braun et al. 2001).

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Die Eigenschaften und das Umweltverhalten der Phthalate (Angaben nach der o.a. Lit.; zu DMP auch WHO/IPCS 1997) hängen in starkem Maße von der Länge der Seitenketten ab; daher zeigen die kurzkettigen PSE (DMP, DEP, DBP) andere Eigenschaften als die längerkettigen (ab C6), zu denen DEHP gehört.

Die Wasserlöslichkeit nimmt von DMP (4-5 g/L) über DEP (0,7-1,5 g/L) zu DBP (bis 10 mg/L, JRC 2004) ab und ist für DEP mit 0,04-0,36 mg/L sehr gering. Umgekehrt nimmt der log  $K_{ow}$  zu: für DMP werden Werte zwischen 1,5 und 2,2 genannt, für DEP zwischen 1,8 und 3,2, für DBP 4,57 (JRC 2004) und für DEHP zwischen 3 und 5,45. Die kürzerkettigen PSE lassen z.T. nur schwache Bioakkumulation und Feststoffaffinität erwarten, die bei DBP und bei DEHP dagegen deutlich ausgeprägt ist. DEHP, das bei Invertebraten, weniger ausgeprägt bei Fischen, signifikante Bioakkumulation zeigt (BCF-Werte von 100-10.000), kann von höheren Organismen einschließlich Fischen metabolisiert werden, so dass keine weitere Anreicherung in der Nahrungskette auftritt. Auch bei DBP, dessen log  $K_{ow}$  ebenfalls auf ein deutliches Bioakkumulationspotential verweist, werden in vivo nur relativ niedrige BCF-Werte beobachtet, die allerdings höher liegen, wenn auch die Abbauprodukte mit berücksichtigt werden (JRC 2004). Die Feststoffaffinität von DBP und DEHP verweist im übrigen auf die Notwendigkeit von Sediment- und Schwebstoffbeprobung, wenn die Phthalat-Gehalte in Oberflächengewässern festgestellt werden sollen.

Phthalate wurden als biologisch sowohl abbaubar wie persistent charakterisiert (Furtmann 1993): Die kurzkettigen PSE (DMP, DEP, DBP) sind biologisch in Oberflächengewässern und Kläranlagen aerob wie anaerob gut bis zu einer geringen Grenzkonzentration (<1 µg/L) abbaubar. Dies begründet die Hintergrundgehalte dieser PSE in Oberflächengewässern (vgl. Tab. 6.21.1). Bei DEHP, das aerob potentiell biologisch abbaubar ist (UBA 1996), liegt die Grenzkonzentration höher als bei den anderen PSE; gleichzeitig wird das deutlich lipophilere DEHP in Oberflächengewässern und Kläranlagen in starkem Maße (>50 Prozent) an Feststoff adsorbiert und sedimentiert. Im (anaeroben) Sediment ist es persistent. Hier treten Sedimentbelastungen im Bereich von einigen mg/kg auf, während kurzkettige PSE, die geringere Feststoffaffinität zeigen (DEP, DBP: ca. 15 Prozent Schwebstoffbindung), kaum gefunden werden. Hydrolytischer Abbau ist bei PSE generell ohne Bedeutung.

Bei den Angaben zur Ökotoxizität von Phthalaten müssen generell ihre geringe Wasserlöslichkeit und dadurch bedingte Schwierigkeiten der Dosierung bedacht werden. Allgemein nimmt die PSE-Toxizität mit zunehmender Kettenlänge und zunehmendem Verzweigungsgrad der Seitenketten ab. Die akute Toxizität der PSE ist nicht so ausgeprägt, deutlicher sind chronische Effekte:

LC<sub>50</sub>-Werte (Daphnien) für DMP liegen bei 58 bis >120 mg/L, für DEP bei 75 mg/L. Für Fische werden LC<sub>50</sub>-Werte zwischen 30 und 185 mg/L berichtet. Bei DBP legt das Risk Assessment als niedrigsten aquatischen Wirkwert eine NOEC für Fisch von 100 µg/L (96d) zugrunde (JRC 2004). Als 96hLC<sub>50</sub> für Fisch werden 0,8 mg/L angegeben, für Daphnien (48h) 3,4 mg/L.

Bei DEHP (Hauptvertreter der PSE) wurden in akuten Untersuchungen kaum eindeutige toxische Effekte beobachtet, wohl aber bei chronischen Studien, wo insbesondere bei Fisch-Embryo-Larval-Tests niedrige Wirkkonzentrationen zu beobachten sind.<sup>1</sup> Die durch DEHP hervorgerufenen Schädigungen bei aquatischen Organismen äußern sich offenbar vor allem im Reproduktionsverhalten und in frühen Entwicklungsstadien. Als niedrigste Wirkkonzentration wird ein Wert von 77 µg/L (NOEC 21d, Mortalität) bei Daphnien angenommen (UBA 1996). LC<sub>50</sub>-Werte für Daphnien liegen über 0,156 mg/L, LC<sub>50</sub> (96h) für Fisch über 0,33 mg/L. Wirkdaten für sedimentbewohnende Organismen (referiert in UBA 1996) verweisen ebenfalls auf umweltgefährliche Eigenschaften von DEHP (signifikante Inhibierung des O<sub>2</sub>-Verbrauchs von Mikroorganismus-Populationen bei 25 mg/kg Frischmasse des Sediments). DEHP ist leberschädigend, reproduktionstoxisch und im Tierversuch tumorfördernd.

DMP und DEHP sind in die WGK 1 (schwach wassergefährdend), DEP und DBP in WGK 2 (wassergefährdend) eingestuft.

Einige Phthalate, besonders DEHP, stehen unter Verdacht, kanzerogen, teratogen und endokrin wirksam zu sein. DEHP ist in der MAK-Liste in Krebskategorie 4 (Stoff mit krebserzeugender Wirkung, bei dem ein nicht-genotoxischer Wirkmechanismus im Vordergrund steht) eingestuft (DFG 2004) und steht neben DBP und DEP auf der EU-Liste potentieller Umwelthormone (EU 2001). Für DBP liegen einzelne, jedoch widersprüchliche Hinweise auf endokrine (östrogene) Wirkung vor; DEHP hemmt die Östradiol-Bindung an Östrogenrezeptoren. Bei DEHP und DBP werden auch antiandrogene Wirkmechanismen diskutiert. DEHP wird in den USA offiziell als „ernsthaft bedenklich für die menschliche Fortpflanzung und Entwicklung“ eingestuft (Gülden et al. 1997; Koch et al. 2003; JRC 2004). Ende 1999 wurden DEHP und andere Phthalate auf europäischer Ebene in bestimmten Kinderspielzeugen und Beißringen befristet verboten (1999/815/EG), wobei die Geltungsdauer dieser Entscheidung regelmäßig verlängert wurde. 2004 erfolgten ein Verbot in kosmetischen Mitteln sowie Verwendungsbeschränkungen für Farben, Klebstoffe und ähnliche Produkte (2004/93/EG). Die Ende 2005 verabschiedete Phthalat-Richtlinie 2005/84/EG verbietet generell DEHP, DBP und BBP in Spielzeug und Babyartikeln. DINP, DIDP und DNOP dürfen in Spielzeug und Babyartikeln, die in den Mund genommen werden können, mit mehr als 0,1 Masse-Prozent nicht mehr enthalten sein (Umsetzung in nationales Recht bis Januar 2007).

DEHP steht auf der Liste prioritärer Stoffe der WRRL, DBP und DEHP auf der Prioritätenliste der OSPAR-Kommission (OSPAR 2002).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) liegen Zielwerte (UQN nach WRRL; IKS) vor (vgl. Übers. 6.21.2).

---

<sup>1</sup> Das 2008 veröffentlichte EU-Risk Assessment zu DEHP (ECB 2008) war bei Abfassung dieses Berichts noch nicht abgeschlossen und konnte nicht berücksichtigt werden.

<b>Übersicht 6.21.2: Phthalsäureester – Bewertungsgrundlagen</b>			
<b>Matrix</b>	<b>Parameter</b>	<b>Zielwerte: QZ/QN/ZV</b>	<b>Quelle</b>
Wasser	DEHP	1,3 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	DEHP	0,8 µg/L	IKSR (A)

#### **IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends**

##### **1. Phthalsäureester im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1992**

###### **1.1 Die Ergebnisse 1992**

Bei einer BG von 0,1 µg/L konnten 1992 Dimethyl- und Diethylphthalat in 14 hessischen Oberflächengewässern (n=25) nicht nachgewiesen werden (Ausnahme: DEP mit 0,1 µg/L in der Lahn bei Limburg-Staffel).

Bei Diethylhexylphthalat (DEHP) waren dagegen 15 von 25 Messwerten aus 10 Oberflächengewässern positiv. Die nachweisbaren Konzentrationen erreichten im Maximum 0,4 µg/L (Median: 0,2 µg/L).

Für Dibutylphthalat (DBP) ergibt sich ein ähnliches Bild: 13 von 25 Messwerten aus 8 Fließgewässern lagen oberhalb der BG, das Maximum bei 0,7 µg/L, der Median bei 0,2 µg/L.

<b>Tab. 6.21.2: Phthalsäureester in Hessischen Oberflächengewässern 1992 (µg/L; n=25)</b>			
<b>Parameter</b>	<b>BG</b>	<b>Median</b>	<b>Maximum</b>
Dimethylphthalat (DMP)	0,1	<0,1	<0,1
Diethylphthalat (DEP)	0,1	<0,1	0,1
Diethylhexylphthalat (DEHP)	0,1	0,2	0,4
Dibutylphthalat (DBP)	0,1	0,2	0,7

Phthalat-Messungen in den Vorjahren (1989 und 1990) in Oberflächengewässern Hessens hatten ähnliche Werte wie für 1992 ergeben (HLfU 1997).

*Vergleichswerte:* In NRW wurden Phthalate umfangreich untersucht (Furtmann 1993; Braun et al. 2001). Insgesamt ergab sich dort ein ähnliches Bild bezüglich der Gewässerbelastung wie in Hessen. Für den Rhein und seine Zuflüsse (über die Probenahmeorte gemittelte Angaben) wurden für 1991/92 folgende Medianwerte erhalten: 0,02 µg/L für DMP; 0,1 µg/L für DEP; 0,2 µg/L für DBP und 0,5 µg/L für DEHP. Gelegentlich auftretende Maxima waren z.T. wesentlich höher (Faktor 6-30). Die in Tab. 6.21.1 wiedergegebenen mittleren Phthalat-Konzentrationen aus NRW für 1990-1993 und 1999 liegen in der gleichen Größenordnung.

##### **2. Phthalsäureester im Ablauf (Wasser) industrieller Kläranlagen in Hessen 1992**

Im Ablauf der 10 untersuchten industriellen Kläranlagen aus Hessen (BG = 0,1 µg/L) war die Nachweisgrenze z.T. durch Störungen erhöht (bei 22 von 40 Messwerten, hauptsächlich bei DMP). In den übrigen Fällen wurden Ablaufkonzentrationen von 0,1-1 µg/L erhalten, also Phthalat-Konzentrationen, die der Größenordnung nach im Bereich der Gewässerkonzentrationen lagen. Deutlich höhere DEHP-



Konzentrationen von 25 und 229 µg/L wurden bei zwei IKA (I12 und I32) gemessen, für DBP in einem Fall (I32, 34 µg/L).

### *1.2 Vergleichswerte*

Furtmann (1993) berichtet für 1992 Ablaufwerte aus einer IKA in NRW für DEP von 0,05-0,07 µg/L, für DBP von 0,19-0,41 µg/L und für DEHP von 0,70-0,90 µg/L. Dies entspricht den hessischen Werten aus 1992. Für eine kommunale KA lagen die in NRW ebenfalls 1992 gemessenen Konzentrationen bei 0,06 µg/L (DEP), 0,22 µg/L (DBP) und 0,54 µg/L (DEHP), also ähnlich hoch. Die Ablaufwerte entsprachen auch hier in etwa der Gewässerbelastung. Die für 1999 in NRW ermittelten PSE-Konzentrationen im Ablauf industrieller und kommunaler KA unterscheiden sich hiervon kaum (vgl. Tab. 6.21.1). Für 17 hessische kommunale KA teilen Braunisch et al. (2003) folgende etwas höheren Ablaufkonzentrationen mit: DEP 0,1-4,5 µg/L (MW: 0,9), DBP 0,3-3,7 µg/L (MW 1,6); DEHP 1,0-6,3 µg/L (MW: 2,3).

Gegenüber dem Kläranlagenzulauf konnte bei häuslichem und bei gewerblich-industriellem Abwasser eine Reduktion der Phthalat-Konzentrationen um bis zu zwei Größenordnungen festgestellt werden (Furtmann 1993; Braun et al. 2001 für IKA). Abbau und Adsorption an Schwebstoff/Schlamm dürften die Ursachen sein.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Die 1992 in hessischen Oberflächengewässern nachweisbaren DEHP-Konzentrationen überschritten bei einem Median von 0,2 µg/L den UQN-Wert nach WRRL von 1,3 µg/L nicht. Einzelwerte lagen mit 0,4 µg/L in der Größenordnung der halben IKSR-Zielvorgabe von 0,8 µg/L.

### *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Trendaussagen sind anhand der hessischen Daten aus den Orientierenden Messungen nicht möglich, da Messdaten nur für 1992 vorliegen. Vergleichswerte vom Anfang der 90er Jahre aus NRW liegen bei Oberflächengewässern und Kläranlagenabläufen in der gleichen Größenordnung wie die hessischen Befunde. Angesichts der überregional verbreiteten und diffusen Gewässerbelastung durch PSE dürfte – wie in NRW – auch in den hessischen Oberflächengewässern mit eher stabilen PSE-Gehalten zu rechnen sein.

### *3. Zusammenfassende Bewertung*

Phthalsäureester, insbesondere DEHP, stellen ubiquitär verbreitete Umweltschadstoffe dar. DMP und DEP konnten 1992 nicht nachgewiesen werden. Die höchsten DBP- und DEHP-Konzentrationen in hessischen Oberflächengewässern lagen 1992 mit 0,7 (DBP) bzw. 0,4 µg/L (DEHP) um drei Dimensionen unter den niedrigsten oben referierten aquatischen Wirkwerten (100 µg/L für DBP, 77 µg/L für DEHP). Angesichts der ubiquitären Verbreitung von PSE, des Risikos für Problemgruppen (Kleinkinder) und einer Reihe (bei Abschluss dieses Berichtes) offener Fragen des Risk Assessments (Reproduktionstoxizität, endokrine Wirkung; relativ hohe Belastung der Allgemeinbevölkerung) ist eine Beobachtung der PSE-Konzentrationen in Oberflächengewässern weiter angezeigt, wobei auch Feststoffproben untersucht werden sollten.

**VI. Lit.**

- G. Braun et al., Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern, Umweltbundesamt, Forschungsbericht 29828245, UBA Texte 31/01, Berlin 2001
- F. Braunisch et al., Organische Schadstoffe in kommunalen Kläranlagen, in: KA – Abwasser, Abfall, 50, 2003, S. 52-60
- U. Brüll et al., Phthalatanalytik in Wasser und Sediment (2001), <http://lims.uni-duis-burg.de/Tagungen/UAT2000/Abstracts/Phthalatanalytik/Phthalatanalytik.htm>
- E. Bruns-Weller/J. Pfordt, Bestimmung von Phthalsäureestern in Lebensmitteln, Frauenmilch, Hausstaub und Textilien, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox, 12, 2000, S. 125-130
- BMU 1999: Organische Schadstoffe bei der Klärschlammverwertung, in: Umwelt 2/1999, S. 75-78
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Di-(2-ethylhexyl)phthalat, BUA-Stoffbericht 4, Weinheim [VCH] 1986
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Dibutylphthalat, BUA-Stoffbericht 22, Weinheim [VCH] 1988
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Diethylphthalat, BUA-Stoffbericht 104, Stuttgart [Hirzel] 1993 (=BUA 1993a)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), BUA-Stoffbericht 114 (Ergänzungsbericht I), Stuttgart [Hirzel] 1993 (=BUA 1993b)
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), MAK- und BAT-Werte-Liste 2004. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe Mitt. 40, Weinheim [Wiley-VCH] 2004
- ECB 2008: European Chemicals Bureau, European Union Risk Assessment Report bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), Luxembourg, 2008
- EU 2000: Working document on sludge, 3rd draft, Brüssel, 27.4.2000 (ENV.E.3/LM)
- EU 2001: Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Mitteilung der Kommission an den Rat und das Europäische Parlament: Zur Umsetzung der Gemeinschaftsstrategie für Umwelthormone – Stoffe, die im Verdacht stehen, sich störend auf das Hormonsystem des Menschen und der wildlebenden Tiere auszuwirken – KOM(1999)706, Brüssel, 14.06.2001 KOM(2001)262endg.
- K. Furtmann, Phthalate in der aquatischen Umwelt, Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, LWA-Materialien 6/93, Düsseldorf 1993
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- R. Hartmann/W. Rohe, Phthalatkonzentrationen in unterschiedlich alten und vererdeten Klärschlämmen, in: P. Bilitewski u.a. (Hrg.), Endokrin wirksame Stoffe in Abwasser und Klärschlamm – neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband 22.-23.4.2002 in Dresden, Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten Bd. 23, Dresden 2002, S. 87-95
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997

- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- JRC (European Commission, Joint Research Centre), Dibutylphthalat. CAS No: 84-74-2, Summary Risk Assessment Report, with Addendum 2004, 2004
- H. M. Koch et al., Die innere Belastung der Allgemeinbevölkerung mit Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), in: Umweltmedizin in Forschung und Praxis, 8, 2003, S. 15-23
- D. Kollotzek et al., Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen, Bd. 1, Umweltbundesamt, Texte 35/98, Berlin 1998
- A. Leisewitz/W. Schwarz, Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenoxyethoxy), Umweltbundesamt, Forschungsbericht 10601076, Berlin 1997
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- OSPAR-List of Chemicals for Priority Action, 2002
- UBA (Umweltbundesamt) 1996: J. Ahlers et al., Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt, Teil II, Umweltbundesamt, Texte 38/96, Berlin 1996
- UBA (Umweltbundesamt) 2002: Umwelt-Survey 1998, [www.umweltbundesamt.de/survey/us98/biozide](http://www.umweltbundesamt.de/survey/us98/biozide)
- Umweltbehörde Hamburg (Hrg.), Gewässergütebericht Hamburg 1999. Hamburger Umweltberichte 59/2000, Hamburg 2000
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6\_TC2-COD(2006)0129)
- WHO/IPCS, International Chemical Safety Cards, Dimethylphthalat, 1997

## 6.22 Bisphenole

Vorhergehende Berichte: HLOG 2003a (für 1999-2000), S. 160-168  
 Tabellen: HLOG 2003b, Tab. 104-105

### **I. Allgemeine Angaben**

Im Rahmen der orientierenden Messungen 1999 und 2000 wurden

- Bisphenol A (BPA) und
- Bisphenol F (BPF)

sowie die beiden wichtigsten Metaboliten von Bisphenol A

- 4-Hydroxyacetophenon (HAP) und
- 4-Hydroxybenzoesäure (PHB)

in hessischen Oberflächengewässern und in kommunalen Kläranlagenabläufen untersucht.

Hydroxylierte Diphenylalkane oder Bisphenole bestehen aus zwei Phenol-Ringen, die über einen organischen Rest verbunden sind. Beim Bisphenol A handelt es sich hierbei um eine C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Brücke, beim Bisphenol F um eine CH<sub>2</sub>-Brücke. Bisphenol A und Bisphenol F sind Industriechemikalien. BPA hat im Bereich der Kunststoffherstellung mengenmäßig große Bedeutung. Es steht auf der 3. Prioritätenliste nach 793/93/EWG (Altstoffprüfung); ein entsprechendes Risk Assessment liegt inzwischen vor. BPA ist akut und chronisch toxisch und zeigt endokrine Effekte im Niedrigdosis-Bereich (ng/L). Bisphenol F ist ebenfalls eine endokrin aktive Substanz. Zielwerte für Bisphenole und ihre Abbauprodukte liegen nicht vor.

### **II. Verfügbare Messdaten**

<b>Übersicht 6.22.1: Bisphenole – Messdaten 1999/2000</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe/ Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen- gewässer</b> Wasser	Bisphenol A, Bisphenol F, 4-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxybenzoesäure	1999- 2000	19 Oberflächengewässer, 20 Mess- werte
<b>2. Kommunale Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	Bisphenol A, Bisphenol F, 4-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxybenzoesäure	1999- 2000	9 KKA

### **III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

Da BPF bei den hessischen Messungen nicht gefunden wurde, steht BPA im Mittelpunkt der Betrachtung. Zu Bisphenol A liegen u.a. BUA-Berichte (1997, 1999) sowie ein EU-Risk-Assessment (EC 2003, ECB 2003) vor.

#### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

*Bisphenol A* (2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan) ist Ausgangssubstanz für die großtechnische Herstellung von Kunststoffen, insbesondere von Polycarbonaten (ca. 70 Prozent) und von Epoxidharzen (ca. 30 Prozent). BPA wird außerdem in vielen anderen Bereichen der Kunststoffchemie als Stabilisator, Antioxidans, Ausgangsprodukt für Flammenschutzmittel, Farbentwicklungsadditiv bei Thermopapier usw. verwendet. Mitte der 90er Jahre wurden in der Bundesrepublik etwa 190.000 t BPA in o.a. Produkte verarbeitet, wovon etwa 120.000 t auf im Inland verwendete Produkte entfielen (vgl. BUA 1997; Leisewitz/Schwarz 1997; Staples et al. 1998). *Bisphenol F* (Gemisch von drei Isomeren: 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan) wird ebenfalls für die Herstellung von Epoxidharzen eingesetzt, die wie BPA-basierte Harze im Bau- und Konstruktionswesen (hauptsächlich für Industrieböden) sowie in Randbereichen wie der Innenbeschichtung von Konserven oder in der Elektronik (Chip-Einbettung) verwendet werden. Im Vergleich zu BPA-Epoxidharz sind die Bisphenol-F-Produkte mengenmäßig untergeordnete (ca. 5 Prozent-Anteil) Spezialprodukte (Bakelite AG 2003; Goodson et al. 2002). Bisphenol A und F sind in den entsprechenden Harzen bis auf einen kleinen Restmonomeren-Gehalt chemisch umgesetzt.

4-Hydroxybenzoesäure (PHB) und 4-Hydroxyacetophenon sind, wie Lobos et al. (1992) zeigten, Hauptmetabolite des biologischen Abbaus von Bisphenol A und insofern auch als Indikatoren für den BPA-Abbau anzusehen, die ihrerseits relativ rasch weiter abgebaut werden.

Die Größenordnung des BPA-Eintrags in die Hydrosphäre aus Produktion und Verarbeitung incl. der Fracht aus Kläranlagen von Papierrecyclern wurde vom BUA (1997) auf 2,4 t/a geschätzt. Nach Gehring et al. (2002; 2003) stellt recyceltes Altpapier den Haupteintragspfad von BPA in die aquatische Umwelt dar, wobei das BPA aus Thermopapier stammt. Sie fanden in Toilettenpapier, das aus Altpapier hergestellt wird, BPA-Gehalte zwischen 3,2 und 46,1 mg/Kg TS. Der hieraus resultierende Eintrag ins Abwasser wird auf über 16 t/a geschätzt. Eine weitere Quelle von BPA-Einträgen ins Abwasser stellt Gehring et al. zufolge partikelgebundenes BPA im Abrieb von BPA-basierten Kunststoffen dar, die über Haushalts- und Gewerbe-Abwässer, aber auch Straßenabläufe ins Abwasser eingetragen werden. Insgesamt gehen die Autoren von einem BPA-Gesamteintrag in Oberflächenwasser aus behandeltem und unbehandeltem Abwasser von 4,3 t/a aus.

Die BPA-Konzentrationen in Oberflächengewässern der Bundesrepublik, die von Wenzel et al. (1998) und Fromme et al. (1998) erfasst wurden, lagen weit unter 1 µg/L. Sie betragen im Durchschnitt (Median) 23 ng/L bzw. 98 ng/L für die 90-Perzentile. In Kläranlagenabläufen wurden höhere Konzentrationen gefunden, die bis zu 702 ng/L reichten und im Durchschnitt bei 62 ng/L lagen (90-Perzentile: 320 ng/L). Die damals gefundenen Klärschlammkonzentrationen reichten bis zu 1.360 µg/kg TS (Median: 186 µg/kg; 90-Perzentile: 470 µg/kg TS). Im Sediment gefundene Höchstkonzentrationen beliefen sich auf 190 µg/kg TS (Median: 49 µg/kg TS, 90-Perzentile: 181 µg/kg TS). Eine Übersicht über die entsprechenden Umweltfunde von BPA, der

auch die vorstehend genannten Daten entnommen sind, geben Bruckert/Rüdel (2001).

BPA wird in Konserven-Nahrung in relevanten Konzentrationen nachgewiesen. Goodson et al. (2002) fanden in 37 von 62 Nahrungsmittelkonserven BPA-Konzentrationen zwischen 7 und 380 µg/kg.

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

BPA ist mit einer Wasserlöslichkeit von 120-300 mg/L (25°C/Raumtemperatur) schwer löslich (BUA 1997; ECB 2003). Der experimentell bestimmte log  $K_{ow}$  beträgt 3,3-3,4, so dass Bioakkumulation zu erwarten ist. Es ist aus der wässrigen Lösung nur schwer flüchtig (Henry-Konstante: ca.  $10^{-5}$  Pa m<sup>3</sup>/mol). Die Affinität von BPA zu Feststoff ist mäßig (ECB 2003). Heemken et al. (2000) fanden in der Elbe nur eine geringe Schwebstoffbindung von BPA (8-29 Prozent), während der Rest frei gelöst in der Wasserphase vorlag. Die Schwebstoffaffinität ist insofern deutlich geringer als bei anderen eher in der Wasserphase vorkommenden Kontaminanten wie HCH oder Alkylphenolen. Die Bioakkumulation von BPA in aquatischen Organismen wird allgemein als schwach bis mäßig beurteilt (BUA 1997; Staples 1998; Bruckert/Rüdel 2001; ECB 2003). Die maximale gemessene BPA-Konzentration in Fisch (Muskulatur der Brasse aus der Elbe) beläuft sich auf 2,4 µg/kg (Bruckert/Rüdel 2001).

Die Angaben zum Bioabbau von BPA sind widersprüchlich. Es ist im Modifizierten MITI-Test (I), im Modifizierten Sturm-Test und im Geschlossenen Flaschen-Test nicht abbaubar, wird im Risk Assessment aber anders als in den BUA-Berichten (1997, 1999) als „leicht biologisch abbaubar, vermutlich nach kurzer Adaptation“ klassifiziert, da es in einem anderen OECD-Test die Abbaukriterien erreicht (Manostatischer Respirometer-Test; vgl. EC 2003; ECB 2003). Bei Adaptation der Mikroorganismen kann innerhalb mehrerer Tage bis Wochen eine Eliminationsrate >90 Prozent im Labor und im großtechnischen Maßstab erreicht werden (Dorn et al. 1987; BUA 1997, 1999; Staples et al 1998). Hydrolytischer und photolytischer Abbau finden offenbar nicht statt.

**Tab. 6.22.1: Ökotoxizität von Bisphenol A – niedrigste Werte**

	<b>Fisch</b>	<b>Invertebraten</b>	<b>Algen</b>
Akute Toxizität	LC <sub>50</sub> (96h) 4,6 mg/L	EC <sub>50</sub> (48h, Immobilisierung) 10,2 mg/L	EC <sub>50</sub> (96h, Zellzahl) 1,1 mg/L
Chronische Toxizität	NOEC (164d, Reproduktion) 16 µg/L	NOEC (21d, Reproduktion) >3,15 mg/L; NOEC (mehrmonatig, „Superfeminisierung“) 7,9 ng/L	EC <sub>10</sub> (96h, Zellzahl) 0,4 µg/L

Nach: ECB 2003; Schulte-Oehlmann et al. 2001; Oehlmann 2005

Aus den im Risk Assessment zusammengestellten Daten zur aquatischen Ökotoxikologie – die niedrigsten Werte des RA mit chronischen Testdaten für drei Trophiestufen (Fisch, Invertebraten, Algen) sind in Tab. 6.22.1 zusammengefasst, ergänzt um die sehr viel niedrigere NOEC von ca. 8 ng/L bei Schnecken (s.u.) – wird im RA ein PNEC-Wert für die Wasserphase von 1,6 µg/L abgeleitet. Da es bereits bei Erstellung des RA Hinweise auf biologische Effekte auch unterhalb dieses Werts gab – das RA bezieht sich dabei auf eine mögliche Beeinträchtigung der Fisch-Spermatogenese bei BPA-Konzentrationen von 1 µg/L sowie endokrine Effekte bei Schnecken (sh. Kasten) – zieht das RA einen niedrigeren PNEC-Wert von 0,1 µg/L in Erwägung (EC 2003, ECB 2003).

Die endokrine (östrogene) Wirkung von Bisphenol A ist seit langem bekannt und auch in Übersichtsdarstellungen dokumentiert (Gülden et al. 1997; Bruckert/Rüdel 2001; UBA 2001). Bei in vitro-Studien ergab sich eine östrogene Wirkschwelle in der Größenordnung von 2-5 µg/L. Nach wie vor umstritten ist die endokrine Wirkung von Bisphenol A im low dose-Bereich bei in vivo-Experimenten. Die Arbeitsgruppe vom Saal (Nagel et al. 1997; vom Saal et al. 1998, Howdeshell et al. 1999) fand Effekte wie verfrühte Pubertät, verringerte Spermaproduktion, Prostata-Vergrößerung u.ä. bei Mäusen im Bereich weniger µg/kg KGW. Die Ergebnisse wurden z.T. in Zweifel gezogen (Ashby et al. 1999). Eine unabhängige Evaluierung ergab Validität der Ergebnisse der Kontrahenten, wobei die Widersprüche mit Unterschieden in der Anlage der Experimente (Versuchstierstämme, Tiernahrung usw.) erklärt werden (Kaiser 2000). Eine aktuelle Übersicht der low-dose-Effekte gab einer Berliner Tagung (NN 2001). Eine neuere Arbeit mit Mäusen belegt signifikante Verhaltensänderungen und vermindertes Hodengewicht bei einer maternalen Dosis von 2 ng BPA/g KGW (Kawai et al. 2003). Schönfelder et al. (2002) fanden beim Menschen BPA-Konzentrationen (jeweils Median) im mütterlichen Blutplasma von 3,1 ng/mL, von 2,3 ng/mL im fötalen Blutplasma und von 12,7 ng/g im Plazenta-Gewebe, d.h. in jenen Konzentrationsbereichen, die in den erwähnten Tierversuchen reproduktionstoxische Effekte auslösten.

Für den aquatischen Bereich bedeutungsvoll sind neuere Untersuchungen an Vorderkiemerschnecken aus Meer und Süßwasser, die Wirkschwellen schon im Nanogramm-Bereich ergaben. Schulte-Oehlmann et al. (2001) untersuchten endokrine Effekte von BPA bei den Süßwasserschnecken *Marisa cornuarietis* (Apfelschnecke, tropisch) und *Potamopyrgus antipodarum* (Zwergdeckelschnecke, in Europa verbreitet) sowie den beiden marinen Schnecken *Nucella lapillus* und *Nassarius reticulatus*. BPA löste in Tests mit der Apfelschnecke bei niedrigen Dosen (nominal: 50 ng/L; berechnete LOEC: 48,3 ng/L, NOEC 7,9 ng/L, EC<sub>10</sub>: 13,9 ng/L) in mehrmonatigen Versuchsreihen ein komplexes Syndrom physiologischer und morphologischer Veränderungen aus, das als Ausbildung von „Superweibchen“ („Superfeminisierung“) bezeichnet wird. Betroffene Exemplare sind durch zusätzliche weibliche Geschlechtsorgane, eine Vergrößerung der akzessorischen Geschlechtsdrüsen im Genitaltrakt, Missbildungen des Eileiters und eine daraus resultierende erhöhte Mortalität der Weibchen sowie massive Stimulation der Ei- und Gelegeproduktion gekennzeichnet. „Superweibchen“ traten auch bei den anderen untersuchten Schnecken auf, wobei keine Eileitermissbildungen gefunden wurden. Bei *Nucella lapillus* (Purpurschnecke) ergaben sich darüber hinaus auch Effekte bei männlichen Tieren (Verminderung reifer Spermien im Samenleiter, Verkleinerung von Penis und Prostata). Auch bei dieser Spezies wurden bereits bei der niedrigsten Testkonzentration statistisch signifikante Effekte ermittelt (LOEC ≤1 µg/L; NOEC <1µg/L).

Unter Zugrundelegung von 8 ng/L als niedrigster Langzeit-NOEC (*Marisa cornuarietis*, errechneter Wert) und einem Sicherheitsfaktor von 10 schlagen Moltmann et al. (2007) eine UQN von 0,8 ng/L (Sicherheitsfaktor 10) vor, ein Wert, der deutlich unter den o.a. Medianwerten für die BPA-Konzentration in Oberflächengewässern liegt.

Neue Studien an *Marisa cornuarietis* ergaben EC<sub>10</sub>-Werte für die Ausbildung von „Superweibchen“ im ng/L-Bereich von 14,8 bzw. 13,9 ng/L sowie eine NOEC von 7,9 ng/L, was die o.a. Wirkwerte bestätigt (Oehlmann et al. 2005).

Beide PNEC-Werte sind deutlich niedriger als die PNEC-Werte, die vom BUA (20 µg/L, 1999) bzw. Bruckert/Rüdel (10 µg/L, 2001) angenommen wurden (vgl. HLUG 2003a). Auf Grundlage der bei Wasser-Schnecken gefundenen NOEC von 7,9 ng BPA/L (sh. Kasten) schlagen Moltmann et al. (2007) eine wesentlich niedrigere Umweltqualitätsnorm von 0,8 ng/L vor (Sicherheitsfaktor 10).

Schon eine Stoffregulierung auf Basis des im RA vorgeschlagene niedrigeren PNEC-Werts von 0,1 µg/L würde Risikominderungsmaßnahmen an Standorten der BPA-Herstellung und -Verarbeitung notwendig machen (EC 2003, ECB 2003). Dies gilt natürlich noch in stärkerem Maße für die vorgeschlagene UQN von 0,8 ng/L.

Die europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat 2002 einen Grenzwert für BPA in Lebensmitteln von 10 µg/kg KW pro Tag festgesetzt, der auf einem NOAEL-Wert von 5 mg/kg KG und Tag im Tierexperiment und einem Unsicherheitsfaktor von 500 beruht. 2006 wurde dieser Wert für die tolerierbare tägliche Aufnahmemenge in einer umstrittenen Entscheidung unter Verweis auf eine bessere Datenlage auf 50 µg/kg KW und Tag heraufgesetzt (EFSA 2006).

Bisphenol F hat wie BPA endokrine Wirkung (Perez et al. 1998, in vitro-Experimente mit MCF7 Brustkrebszellen, E-Screen-Test). Das endokrine Potential von BPF ist etwa ebenso groß wie das von BPA (Schultis/Metzger 2003).

Bisphenol A ist in WGK 2 („wassergefährdend“) eingestuft.

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Verbindliche Zielwerte für Bisphenole und ihre Abbauprodukte liegen nicht vor. Für BPA wird eine UQN von 0,8 ng/L vorgeschlagen (Moltmann et al. 2007).

## IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

### 1. Bisphenole im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1999-2000

In den 19 beprobten hessischen Oberflächengewässern wurde Bisphenol F nicht nachgewiesen. Die BG lag bei 25 ng/L.

Bisphenol A fand sich 1999 in sechs, 2000 in 12 Gewässern. In drei dieser Gewässer (Nidda, Rodau und Werra) war BPA in beiden Jahren nachweisbar.

Die Konzentrationen reichten 1999 von <BG (<0,025 µg/L) bis 0,44 µg/L, 2000 von <BG bis 0,13 µg/L (Medianwert in 2000: 33 ng/L). Das Maximum (Lahn, Limburg/Staffel) lag 1999 mit 0,44 µg/L um eine Größenordnung höher als die übrigen positiven Befunde. Am gleichen Messort war BPA im folgenden Jahr aber nicht nachweisbar.

**Tab. 6.22.2: Bisphenole und Abbauprodukte in hessischen Oberflächengewässern 1999/2000 (µg/L); n=20**

Verbindung	BG	1999	2000
Bisphenol F (BPF)	0,025	<BG	<BG
Bisphenol A (BPA)	0,025	<BG-0,44; n>BG=6	<BG-0,13; n>BG=12
4-Hydroxyacetophenon (HAP)	0,05	<BG-1,5; n>BG=1	<BG-0,81; n>BG=12
4-Hydroxybenzoesäure (PHB)	0,05	0,19-1,2; n>BG=20	0,34-2,1; n>BG=20



Im Jahr 2007 wurde bei ca. einem Drittel der hessischen Pflanzenschutzmittel-Gewässermessstellen BPA mit erfasst. Bei einer BG von 0,02 µg/L reichten die Mittelwerte von <BG bis 0,15 µg/L, als Maximum wurden 1,9 µg/L gemessen; nur bei einer einzigen Messstelle lagen alle Werte unterhalb der BG. Die in südhessischen Fließgewässern gemessenen Konzentrationen waren durchweg höher als jene in Nordhessen (33 Messstellen, 17 bzw. 8 Messungen; HLUg 2007).

4-Hydroxyacetophenon (HAP) wurde 1999 nur in einem Fall gefunden (1,5 µg/L). Im darauf folgenden Jahr 2000 waren mehr als die Hälfte der Proben positiv. Die Werte reichten von <BG (<0,05 µg/L) bis 0,81 µg/L, der Median betrug 72 ng/L.

4-Hydroxybenzoesäure (PHB) konnte in beiden Jahren in allen Proben nachgewiesen werden. Gemessen wurden 1999 0,19-1,2 µg/L, 2000 0,34-2,1 µg/L. Die Medianwerte lauten 0,395 µg/L für 1999 und 1 µg/L für 2000 (Tab. 6.22.2).

*Vergleichswerte:* Im Rhein bei Karlsruhe wurden zwischen 1999 und 2001 BPA-Konzentrationen von 51-79 ng/L gemessen (90-Perzentil). Die Mittelwerte reichten von 23 bis 30 ng/L (Fleig et al. 2001). Bei Mainz und Düsseldorf betragen 1999 die 90-Perzentil-Werte 196 bzw. 73 ng/L (Brauch et al. 1999). In den Beprobungen von Rhein, Ruhr und Lippe, die mit einer BG von 100 ng/L durchgeführt wurden, war BPA einmal im Rhein (2000, 200 ng/L) und einmal in der Ruhr (2001, 260 ng/L) auffällig (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 2002).

In acht Flüssen aus Thüringen war BPA im Jahr 2000 in der Hälfte der Proben nachweisbar (BG: 40 ng/L; n = 50). Die Maximalwerte reichten von 170 bis 4.410 ng/L. Die höchsten Maximalwerte hatten die Pleiße (4,4 µg/L), die Weiße Elster (2,6 µg/L) und die Saale (1,6 µg/L) (Thüringer Landesanstalt 2002).

In der Elbe reichten die 1998 gemessenen BPA-Werte von 17 ng/L bei Cuxhaven bis zu 776 ng/L bei Scharfenberg. Der Mittelwert betrug (ohne Scharfenberg) 47 ng/L. In den Nebenflüssen der Elbe lagen die BPA-Konzentrationen bei 9 ng/L (Schwarze Elster), 37 ng/L (Mulde) und 125 ng/L (Saale). Die HAP-Konzentrationen reichten von 0,2 ng/L (Cuxhaven) bis 1,1 ng/L (Grauerort) und lagen in den Nebenflüssen durchgehend bei 0,2 ng/L (Heemken et al. 2000).

Messungen in Hamburg ergaben 1998 für BPA Konzentrationen zwischen 40 und 86 ng/L, in der Außenalster von 221 ng/L, und für BPF Konzentrationen im Bereich von 0,21-0,97 ng/L. In Hamburg wurden auch Sediment und schwebstoffbürtiges Sediment gemessen: Im schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe fanden sich BPA-Konzentrationen von 128 bis zu 311 µg/kg TS. Die BPF-Konzentrationen bewegten sich zwischen 1,5 und 21,5 µg/kg TS. Die Sedimentwerte von 1998 umfassen eine Spanne von 81 bis 618 µg/kg TS für BPA und von nn bis 48 µg/kg TS für BPF (Umweltbehörde Hamburg 2000).

## *2. Bisphenole im Ablauf (Wasser) kommunaler Kläranlagen 1999-2000*

In den kommunalen Kläranlagenabläufen (Tab. 6.22.3) war Bisphenol F in beiden Jahren ebensowenig nachweisbar wie in den Oberflächengewässern. Die BG war hier mit 0,05 µg/L etwas höher als bei den Oberflächengewässern.

Bisphenol A wurde in 5 von 9 Abläufen in Konzentrationen zwischen 0,051 und 0,26 µg/L (1999) bzw. 0,07-0,37 µg/L (2000) gemessen. HAP war 1999 nicht, im Folgejahr

jedoch in fünf von 9 Kläranlagen mit maximal 0,18 µg/L nachweisbar. Die PHB-Konzentrationen lagen in beiden Jahren zwischen 0,6 und 2,5 µg/L.

**Tab. 6.22.3: Bisphenole und Abbauprodukte in hessischen kommunalen Kläranlagenabläufen 1999/2000 (µg/L); n=9**

Verbindung	BG	1999	2000
Bisphenol F (BPF)	0,05	<BG	<BG
Bisphenol A (BPA)	0,05	<BG-0,26; n>BG=5	<BG-0,37; n>BG=5
4-Hydroxyacetophenon (HAP)	0,1	<BG	<BG-0,18; n>BG=5
4-Hydroxybenzoesäure (PHB)	0,1	0,61-2,5; n>BG=9	0,58-2,2; n>BG=9

*Vergleichswerte:* Die BPA-Konzentration im Ablauf des Klärwerks Köhlbrandhöft/Dradenau in Hamburg wurde 1998 mit 60 ng/L bestimmt; BPF war nicht nachweisbar (BG 1 ng/L) (Umweltbehörde Hamburg 2000). Körner et al. (1999) geben für die von ihnen beprobten Abläufe von neun kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg BPA-Konzentrationen von 39 bis 1.044 ng/L an (Median: 103 ng/L). Höhere Werte fanden Weltin et al. (2002) bei 12 nicht näher charakterisierten kommunalen Kläranlagen mit BPA-Konzentrationen zwischen 30 und 2.520 ng/L (Mittelwert: 310 ng/L). Drei kommunale Kläranlagen aus dem Elbeeinzugsgebiet (Heemken et al. 2000) wiesen Ablaufkonzentrationen von BPA zwischen 34 und 521 ng/L, von HAP um 6 ng/L auf. Bei zwei industriellen Kläranlagen (ebenfalls Elbeeinzugsbereich) wurden 0,140 bzw. 118,45 µg/L BPA gemessen sowie 62 bzw. 104 ng/L HAP. Bei den kommunalen Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim wurden 2002/2003 im Zulauf BPA-Konzentrationen (Median) von 12,3 bzw. 4,6 µg/L gemessen; die Ablaufkonzentrationen betragen <3 µg/L (Median), was einer Eliminationsrate von 97 Prozent entspricht. Die Maximalwerte betragen 91 µg/L (Düsseldorf) bzw. 10 µg/L (MUNLV 2004). Die bei der Düsseldorfer KA ganz aus dem Rahmen fallende hohe Zulaufkonzentration von 91 µg/L verweist auf eine chargenweise Einleitung von BPA.

## V. Bewertung

### 1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Für die untersuchten Bisphenole und Abbauprodukte von Bisphenol A liegen keine Zielwerte vor. Für BPA wird eine UQN von 0,8 ng/L vorgeschlagen (Moltmann et al. 2007), die der Bewertung zugrunde gelegt werden kann.

### 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Trendaussagen sind nicht möglich, da die Bisphenole im Rahmen der Orientierenden Messungen nur 1999 und 2000 gemessen wurden. Ein Vergleich der Messwerte aus den orientierenden Messungen mit den erwähnten Messdaten aus 2007 zeigt keine Belastungsabnahme.

Den Vergleichsdaten zufolge liegen die hessischen BPA-Werte in Oberflächengewässern mit <0,025-0,44 µg/L und einem Median für 2000 von 33 ng/L im Rahmen einer „Normalbelastung“: Die Mittelwerte der Rhein-Beprobung 1999-2001 betragen 23-30 ng/L, Maximalwerte im Rhein 0,2 und in der Ruhr 0,26 µg/L. Von der Elbe wird ein Mittelwert von 47 ng/L berichtet. In einer Reihe von Flüssen wurden deutlich höhere Werte als in Hessen gemessen (z.B. Pleiße mit 0,17-4,4 µg/L, Weiße Elster mit max. 2,6 µg/L u.a.).

Die hessischen HAP-Werte in Oberflächengewässern ( $<0,05$ - $1,5$   $\mu\text{g/L}$ ; Median 2000:  $72$   $\text{ng/L}$ ) sind deutlich höher als Vergleichswerte aus der Elbe ( $0,2$ - $2$   $\text{ng/L}$ ) und Nebenflüssen der Elbe ( $0,2$   $\text{ng/L}$ ).

Die BPA-Konzentrationen in den hessischen Kläranlagenabläufen ( $<0,05$ - $0,37$   $\mu\text{g/L}$ ) liegen in der gleichen Größenordnung wie bei Kläranlagen aus anderen Bundesländern, wenn auch eher im unteren Bereich. Dies zeigt der Vergleich mit Daten aus Baden-Württemberg ( $0,039$ - $1,044$   $\mu\text{g/L}$ ; Median  $103$   $\text{ng/L}$ ) u.a. z.T. darüber liegenden Befunden.

### 3. Zusammenfassende Bewertung

Da für Bisphenole und deren Abbauprodukte keine verbindlichen Zielwerte vorliegen, muss sich die Bewertung an den ökotoxikologischen Daten orientieren. Dies ist hier nur für BPA möglich, für das auch der UQN-Vorschlag von  $0,8$   $\text{ng/L}$  vorliegt. Der vom RA für BPA ohne Berücksichtigung der endokrinen Wirkwerte angenommene PNEC-Wert von  $1,6$   $\mu\text{g/L}$  liegt um den Faktor 50 über dem Medianwert für BPA von  $33$   $\text{ng/L}$  (2000) und um das Vierfache über dem im Rahmen der Orientierenden Messungen festgestellten Maximalwert von  $0,44$   $\mu\text{g/L}$ . Der im RA mit Blick auf niedrigere Wirkwerte vorgeschlagene PNEC-Wert von  $0,1$   $\mu\text{g/L}$  liegt bereits in der Größenordnung des Medians der hessischen BPA-Gewässerkonzentrationen und unter dem Maximalwert. Die neueren Befunde zur endokrinen Wirksamkeit von BPA bei Schnecken mit einem NOEC-Wert von  $8$   $\text{ng/L}$  (niedrigste Wirkkonzentration) bewegen sich im Bereich der durchschnittlichen BPA-Konzentrationen in Oberflächengewässern. Die abgeleitete UQN von  $0,8$   $\text{ng/L}$  liegt unterhalb der BG und wird von allen positiven Werten überschritten. Die Bisphenol A-Konzentrationen in Oberflächengewässern geben also zur Besorgnis Anlass.

Die Verwendungsstruktur von BPA verweist auf diffuse Einträge und ubiquitäre Verbreitung in geringen, ökotoxikologisch jedoch relevanten Konzentrationen. Kläranlagenabläufe sind eine Eintragsquelle. Dies gilt auch für die BPA-Abbauprodukte HAP und PHB.

Bisphenol F ist umweltrelevant. Dies zeigen Messdaten aus Hamburg, die etwas über der hessischen BG von  $25$   $\text{ng/L}$  lagen. BPF wurde aber in Hessen nicht gefunden.

## VI. Lit.

- J. Ashby et al., Lack of effects for low dose levels of bisphenol A and diethylstilbestrol on the prostate gland of CF1 mice exposed in utero, in: Regul. Toxicol. Pharmacol. 30, 1999, S. 156-166
- Bakelite AG, Duisburg-Meiderich, Dr. Herzog, pers. Mitt., 2003
- H.-J. Brauch et al., Der Rhein im Jahr 1999, in: ARW (Arbeitsgemeinschaft der Rhein-Wasserwerke e.V.), 56. Bericht 1999, Köln o.J., S. 13-47
- H.-J. Bruckert/H. Rüdél, Teilbericht III: Bisphenol A, in: H. Rüdél et al., Organische Zinnverbindungen, Alkylphenole und Bisphenol A in marinen und limnischen Biota der Umweltprobenbank. Methodische Entwicklungen sowie aktuelles und retrospektives Monitoring, Umweltbundesamt Texte 06/01, Berlin 2001
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Bisphenol A, BUA-Stoffbericht 203, Stuttgart [Hirzel] 1997

- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), BUA-Stoffbericht 215 (Ergänzungsberichte V), Stuttgart [Hirzel] 1999
- P. B. Dorn et al., Degradation of bisphenol A in natural waters, *Chemosphere* 16, 1987, S. 1501-1507
- EC (European Commission), Joint Research Centre, 4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol-A), CAS No: 80-05-7, Summary Risk Assessment Report, Ispra 2003
- ECB (European Chemicals Bureau), European Union Risk Assessment Report 4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol-A), CAS No: 80-05-7, 3<sup>rd</sup> Priority List, Vol. 37, 2003
- EFSA (European Food Safety Authority), Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food on a request from the Commission related to 2,2-Bis(4-Hydroxyphenyl)Propane (Bisphenol A), *The EFSA Journal* 2006, 428, 1-75
- M. Fleig et al., Ergebnisse der AWBR-Untersuchungen im Jahr 2001, in: AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein), Jahresbericht 2001, Stuttgart o.J., S. 67-95
- H. Fromme et al., Expositionsmonitoring endokrin wirksamer Substanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten, Umweltbundesamt, Forschungsbericht 21602001/02, Berlin 1998
- FSA (Food Standard Agency), Contaminants-Consultation: Migration of Bisphenol A from Can Coatings into Food, FSA Letter, 12. April 2001
- M. Gehring et al., Altpapier und Kunststoff als Quellen für Bisphenol A im kommunalen Klärschlamm, in: P. Bilitewski u.a. (Hrg.), Endokrin wirksame Stoffe in Abwasser und Klärschlamm – neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband 22.-23.4.2002 in Dresden, Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten Bd. 23, Dresden 2002, S. 160-171
- M. Gehring et al., Papier und Kunststoffe als Emissionsquellen für Xenöstrogene: Bisphenol A. Posterbeitrag DFG-Graduiertenkolleg AGEESA, Aachen 2.12.2003 (Vorveröff.)
- A. Goodson et al., Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods, in: *Food Additives and Contaminants* 19, 2002, No. 8
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- O. P. Heemken et al., Endokrin wirksame Stoffe in der Elbe, in Nebenflüssen und in der Nordsee, Arge Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2000
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fookken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2007: [http://www.hlug.de/medien/wasser/wasser\\_psm/bisphenol.htm](http://www.hlug.de/medien/wasser/wasser_psm/bisphenol.htm)
- K. L. Howdeshell et al., Exposure to bisphenol A advances puberty, in: *Nature* 401 (No. 6755), 1999, S. 763-764

- J. Kaiser, Endocrine disrupters. Panel cautiously confirms low-dose effects, in: *Science* 290, 2000, S. 695-697
- K. Kawai et al., Aggressive Behaviour and Serum Testosterone Concentration during the Maturation Process of Male Mice: The Effects of Fetal Exposure to Bisphenol A, in: *Environ. Health Perspect.* 111, 2003, S. 175-178
- W. Körner et al., Monitoring of estrogenic substances in sewage plant effluents by biological and chemical analysis, in: *Organohalogen Compounds* 42, 1999, S. 29-32
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, Messdaten, schriftl. Mitt. an das HLUG, 2002
- A. Leisewitz/W. Schwarz, Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenolethoxylate), Umweltbundesamt, Forschungsbericht 10601076, Berlin 1997
- J. H. Lobos et al., Biodegradation of bisphenol A and other bisphenols by a gram-negative aerobic bacterium, *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 1992, S. 1823-1831
- J. F. Moltmann et al., Gewässerrelevanz endokriner Stoffe und Arzneimittel. Neubewertung des Vorkommens, Erarbeitung eines Monitoringkonzepts sowie Ausarbeitung von Maßnahmen zur Reduzierung des Eintrags in Gewässer, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau, März 2007
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- S. C. Nagel et al., Relative binding affinity-serum modified access (RBA-SMA) assay predicts the relative in vivo bioactivity of the xenoestrogens bisphenol A and octylphenol, in: *Environ. Health Perspect.* 105, 1997, S. 70-76
- NN, Bisphenol A: Low Dose Effects – High Dose Effects, in: *Reprod. Toxicol.* 15, 2001, S. 587-599
- J. Oehlmann et al., Bisphenol A induces Superfeminization in the Ramshorn Snail *Marisa cornuarietis* (Gastropoda: Prosobranchia) at low Concentrations, in: *Environmental Health Perspectives* 2005, im Erscheinen
- P. Perez et al., The Estrogenicity of Bisphenol A-related Diphenylalkanes with various Substitutes at the Central Carbon and the Hydroxy Groups, in: *Environ. Health Perspect.* 106, 1998, S. 167-174
- F. vom Saal et al., A physiologically based approach to the study of bisphenol A and other estrogenic chemicals on the size of reproductive organs, daily sperm production, and behaviour, in: *Toxicol. Ind. Health* 14, 1998, S. 239-260
- G. Schönfelder et al., Parent Bisphenol A Accumulation in the Human Maternal-Fetal-Placental Unit, in: *Environ. Health Perspect.* 110, 2002, S. A703-A707
- U. Schulte-Oehlmann et al., Östrogenartige Wirkungen von Bisphenol A auf Vorderkiemerschnecken (Mollusca: Gastropoda: Prosobranchia), in: *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 13, 2001, S. 319-333
- T. Schultis/J. W. Metzger, Endokrine Aktivität verschiedener Bisphenole und deren Derivate BADGE und BFDGE, Posterbeitrag 8. Jahrestagung SETAC-GLB, 21.-23. Sept. 2003, Heidelberg
- Ch. A. Staples et al., A Review of the environmental Fate, Effects and Exposures of Bisphenol A, in: *Chemosphere* 36, 1998, S. 2149-2173
- Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie, Jena, Messdaten, schriftl. Mitt. an das HLUG, 2002

- UBA (Umweltbundesamt), Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien, Teil II: A. Gies et al., Umweltchemikalien, die auf das Hormonsystem wirken, UBA Texte 30/01, Berlin 2001
- Umweltbehörde Hamburg, Gewässergütebericht Hamburg 1999. Beschaffenheit der Oberflächengewässer in Hamburg. Hamburger Umweltberichte Bd. 59/2000, Hamburg 2000
- D. Weltin et al., Occurrence and Fate of Bisphenol A during Wastewater and Sewage Sludge Treatment in Selected German Wastewater Treatment Plants. In. Proceedings of the 2002 AWWA Endocrine Disruptors & the Water Industry Symposium, April 18-20, 2002, Cincinnati/Ohio (im Druck)
- A. Wenzel et al., Konzentrationen östrogen wirkender Substanzen in Umweltmedien, Umweltbundesamt, Forschungsbericht 21602011/11, Schmallenberg 1998

## 6.23 AOS/IOS

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 134-138; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 67-70; HLUg 2003a (für 1999-2000), S. 152-154  
 Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 66-67 (AOS) und Tab. 94-97 (IOS)

### **I. Allgemeine Angaben**

1992 und 1996-2000 wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen mit dem AOS (1992) bzw. dem IOS (1996-2000) zwei Summenparameter bestimmt, die organische Schwefelverbindungen in Oberflächenwasser und Abwasser von Kläranlagen erfassen.

Für die Bestimmung organischer Schwefelverbindungen in Wasserproben sind zahlreiche Versuche unternommen worden, die für Halogenorganika bewährten Analysemethoden der AOX-Bestimmung (Adsorption an Aktivkohle, Verbrennung, quantitative Bestimmung der Halogenwasserstoffe) im Grundsatz zu übertragen. Die Anfang der 80er Jahre entwickelten Verfahren zur Bestimmung der an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Schwefelverbindungen (AOS: adsorbierbarer organischer Schwefel) beinhalten jedoch eine Reihe von Problemen (Verluste bei Wiederfindung, z.T. nur schlechte Adsorbierbarkeit der schwefelorganischen Verbindungen an Aktivkohle, Kosten), die die Anwendbarkeit und Aussagefähigkeit der AOS-Bestimmung einschränken (vgl. Binde 1997). Das Anfang der 90er Jahre entwickelte Verfahren zur Bestimmung ionenpaar-extrahierbarer organischer Schwefelverbindungen (IOS: ionenpaar-extrahierbarer organischer Schwefel) ist vor allem zur Anreicherung und summarischen Bestimmung aromatischer Sulfonsäuren und ihrer Salze (Sulfonate) gut geeignet und ermöglicht neben der Bestimmung des Summenparameters auch die Identifizierung von Einzelsubstanzen. Der IOS deckt dabei nicht die gleiche Palette an Schwefelverbindungen ab wie der AOS. Beide Verfahren liefern jedoch Daten in gleicher Größenordnung und sind mit Einschränkung vergleichbar (vgl. Schullerer 1992; Lange/Brauch 1993; HLfU 1997).

Da sich der Summenparameter AOS (wie auch der IOS) aus einer Vielzahl von organischen Schwefelverbindungen zusammensetzt, deren ökotoxikologische Relevanz ganz unterschiedlich sein kann, wurde ab 1995/1996 in den Orientierenden Messungen parallel zur IOS-Bestimmung mit der Einzelstoff-Untersuchung dieser Substanzen begonnen (vgl. die folgenden Kapitel zu aromatischen Sulfonaten und Benzothiazolen).

### **II. Verfügbare Messdaten**

<b>Übersicht 6.23.1: AOS und IOS – Messdaten 1992 und 1996-2000</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe/ Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
1. Oberflächen- gewässer Wasser	AOS	1992	29 Oberflächengewässer
	IOS	1996-2000	12-18 Oberflächengewässer; Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau, wechselnde Gewässerzahl

<b>2. Kommunale Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	IOS	1996-2000	1996/97: 2 KKA, 1997-2000: 3 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	AOS	1992	10 IKA
	IOS	1996-2000	1996: 7 IKA, 1997-2000 6 IKA

Der AOS wird an der Messstation Main/Bischofsheim im Rahmen einer anderen Messreihe regelmäßig (wöchentlich) gemessen.

### **III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

#### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Hinter dem AOS bzw. IOS verbirgt sich jeweils eine – z.T. unterschiedliche – Vielzahl organischer Schwefelverbindungen aus ganz verschiedenen Substanzklassen schwefelhaltiger organischer Verbindungen. Es handelt sich dabei insbesondere um aromatische und aliphatische Sulfonsäuren (vgl. HLFU 1989, Schullerer 1992, Brauch/Fleig 1992). Von großer Bedeutung ist der Einsatz von Sulfonsäuren in Waschmitteln als Bestandteil der anionischen Tenside; über die kommunalen Abwässer gelangen sie in die Gewässer. Industriell werden Sulfonsäuren großtechnisch als Vor- und Zwischenprodukte für viele Synthesen eingesetzt, wodurch diese Stoffe im Abwasser chemischer Betriebe auftreten können.

#### *2. Stoffeigenschaften, Toxizität*

Da es sich bei AOS und IOS um Summenparameter handelt, die beide sehr unterschiedliche Verbindungen erfassen, ist eine generalisierende Aussage zu Toxizität und Ökotoxizität der durch sie repräsentierten schwefelorganischen Verbindungen nicht möglich. Allgemein lässt sich jedoch sagen, dass die in Gewässern als AOS bzw. IOS gemessenen Substanzen mehrheitlich relativ schwer abbaubar sind, da die leicht biologisch abbaubaren oder am Klärschlamm adsorbierbaren schwefelorganischen Verbindungen größtenteils bereits in der Kläranlage zurückgehalten werden. Als biologisch schlecht abbaubare Verbindungen können sie für die Trinkwassergewinnung Probleme aufwerfen. (Näheres zu Toxizität und Ökotoxizität von aromatischen Sulfonaten und Benzothiazolen siehe in den entspr. Kapiteln.)

#### *3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte*

Für AOS bzw. IOS liegen keine Zielwerte vor. Das IAWR-Memorandum von 1995 (Lindner et al. 1995) schlägt einen an der Trinkwasserversorgung orientierten Grenzwert von 80 µg/L vor, der vom 90-Perzentilwert nicht überschritten werden soll.

### **IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends**

#### **1. AOS im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1992 und im Main/Bischofsheim 1989-2001**

Die AOS-Werte in hessischen Fließgewässern lagen 1992 zwischen 22 und 560 µg/L (BG: 20 µg/L). Der Medianwert betrug 120 µg/L.

In kleineren Gewässern mit hohem Schmutzwasseranteil – Modau, Schwarzbach und Rodau – traten besonders hohe Werte auf (>250-560 µg/L); im Main bei Eddersheim wurden ebenfalls rd. 250 µg/L gemessen.



Das AOS-Maximum an der Schwarzbach-Mündung (560 µg/L) kommt durch den Zufluss des Landgrabens zustande, an dem die Kläranlage eines Chemiebetriebs liegt. Die AOS-Gehalte im Main stiegen zwischen Kleinostheim (Messstation oberhalb der Chemiestandorte Offenbach/Frankfurt) und Eddersheim deutlich an, um dann bis Bischofsheim wieder auf das Niveau von Kleinostheim abzufallen. Grund für diesen Anstieg dürften ebenfalls Einleitungen von chemischen Anrainer-Betrieben sein.

*Main bei Bischofsheim 1989-2001:* Bei der wöchentlichen Beprobung des Main bei Bischofsheim wurden zwischen 1989 und 1995 AOS-Gehalte von 120 bis 200 µg/L (Medianwerte) festgestellt. In diesem Zeitraum war keine einheitliche Entwicklung erkennbar. 2000 und 2001 lagen die AOS-Mittelwerte im Main bei Bischofsheim bei 114 bzw. 116 µg/L, also am unteren Rand der zwischen 1989 und 1995 gemessenen Werte.

Die AOS-Werte in den hessischen Flüssen lagen 1992 zu einem Drittel bei ca. 80 µg/L, in den übrigen Fällen deutlich darüber. Lediglich Eder und der Rhein (km 440, rechts) zeigten AOS-Gehalte unter 40 µg/L. Der im IAWR-Memorandum von 1995 unter Gesichtspunkten der Trinkwassergewinnung vorgeschlagene Wert von 80 µg/L (90-Perzentil) wird also sehr häufig überschritten. Dies gilt auch für den Main bei Bischofsheim 1989-2005 bzw. 2000 und 2001.

*Vergleichswerte:* In HLFU 1997 sind einige Vergleichswerte für AOS in Gewässern außerhalb Hessens von Mitte der 90er Jahre zusammengestellt. In der Elbe zwischen Magdeburg und Grauer Ort/Elbmündung wurden AOS-Medianwerte von 165-178 µg/L gemessen (Mittelwerte: 166-204 µg/L). Im Rhein stiegen die AOS-Konzentrationen (90-Perzentile) zwischen Basel und Mainz von 52 auf 103 µg/L an, fielen dann bis Köln wieder etwas ab und erreichten bei Düsseldorf 114 µg/L. Diese Zunahme geht auf zahlreiche Einleitungen aus industriellen und kommunalen Kläranlagen zurück. Größere Nebenflüsse des Rhein wie Neckar, Main, Mosel und Ruhr wiesen i.d.R. höhere AOS-Gehalte auf und trugen damit zur Erhöhung der AOS-Belastung im Längsprofil des Rhein bei.

## **2. AOS im Ablauf (Wasser) industrieller Kläranlagen 1992**

Die AOS-Gehalte im Ablauf industrieller Kläranlagen (n=10) fielen 1992 sehr unterschiedlich aus (100-9.800 µg/L):

- Der Höchstwert von 9,8 mg/L wurde bei einem Konzernbetrieb am Main (I11) gemessen, für den auch 1988-1990 vergleichbare Werte festgestellt worden waren (HLfU 1989).
- Bei zwei IKA wurden 100 µg/L gemessen (I51; I32).
- Die AOS-Ablaufwerte der meisten Betriebe bewegten sich zwischen 600 und 2.300 µg/L und damit ca. 10-20fach über dem AOS-Medianwert hessischer Fließgewässer (120 µg/L).

## **3. IOS im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1996-2000**

Die IOS-Werte in hessischen Oberflächengewässern lagen 1996-2000 zwischen 12 (Werra, 1998) und 340 µg/L (Schwarzbach, 1997), wobei im Rahmen der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau (kleinere, abwasserreiche Gewässer) Werte zwischen 45 und 900 µg/L (Darmbach, 1997) bestimmt wurden.

In Tabelle 6.23.1 werden von den insgesamt 18 Oberflächengewässern sowie den zusätzlich im Rahmen der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau beprobten kleineren Gewässern 14 Oberflächengewässer (mit 15 Messstellen) aufgeführt, für die im Berichtszeitraum 1996-2000 wenigstens aus vier von fünf Jahren ein Messwert vorliegt. Anhand der Mittelwerte/Messort, die von 46 bis 280 µg/L streuen, kann eine deutliche Differenzierung der Gewässer abgelesen werden: Ausgeprägte Belastungen (über 100 µg/L) weisen auf Landgraben, Schwarzbach, Rodau, Modau, der Main bei Bischofsheim sowie die Weschnitz. Fulda, Werra und Diemel haben niedrige Werte (<60 µg/L). Rhein, Nidda, Kinzig und Dill liegen dazwischen.

Für Gersprenz, Mümling, Ohm, Haune und Schwalm sind nur für 1999/2000 Werte verfügbar, die allesamt unter 100 µg/L (42-97 µg/L) lagen.

Gewässer/Ort	1996	1997	1998	1999	2000	Mittelwert
Rhein, km 480 (rechts)	-	73	65	52	49	60
Weschnitz, Mündung	130	140	98	77	83	106
Modau, Mündung	160	160	140	89	170	144
Schwarzbach, Mündung	260	340	305	160	140	241
Main, Seligenstadt	-	120	110	51	89	93
Main, Bischofsheim (r.)	120	160	110	110	89	118
Nidda, Mündung	91	100	84	75	73	85
Rodau, Mündung	260	190	180	180	180	198
Landgraben, Mündung	300	300	360	260	180	280
Kinzig, Mündung	81	76	69	43	61	66
Lahn, Mündung	83	84	60	86	54	73
Dill, Mündung	81	83	52	67	51	67
Fulda, Hann.Münden	73	59	18	58	57	53
Werra, Witzenhausen	44	62	12	66	48	46
Diemel, Mündung	48	41	71	60	62	56
Median	91	100	84	75	73	

Bei zwei Drittel der Gewässer aus Tab. 6.23.1 nehmen die IOS-Konzentrationen im Zeitverlauf leicht ab; es sind eher die Gewässer mit schon seit längerem niedrigen IOS-Konzentrationen, bei denen sich keine Veränderung zeigt. Auch der Median der 15 Messwerte/Jahr geht leicht zurück.

*Vergleichswerte:* IOS-Vergleichsdaten liegen offenbar nicht vor, da im Rahmen der Routineprogramme der Gewässerüberwachung nur AOS gemessen wird und Sondermessprogramme im in Rede stehenden Zeitraum nicht bekannt wurden (Fleig 2003).

#### **4. IOS im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 1995-2000**

1996/1997 wurden zwei, 1998-2000 jeweils drei *kommunale Kläranlagen* auf IOS im Ablaufwasser untersucht. Die Werte lagen i.d.R. zwischen 130 und 260 µg/L, wobei sie 1998 mit 65-70 µg/L niedriger ausfielen. Zwischen den Kläranlagen sind keine relevanten Unterschiede festzustellen. Bei allen drei Kläranlagen traten von Jahr zu Jahr Konzentrationsschwankungen um den Faktor 2-3 auf. Die Ablaufwerte der kommunalen Kläranlagen unterscheiden sich nicht grundsätzlich von den IOS-Konzentrationen, die in den stärker belasteten Oberflächengewässern gefunden wurden (z.B. Rodau Mündung: 180-260 µg/L).

Anders bei den *industriellen Kläranlagen* (1996: n=7; 1997-2000: n=6). Hier liegen die Werte zwischen 34 und 10.000 µg/L. Sie schwanken bei den einzelnen Betrieben von Jahr zu Jahr etwa um den Faktor 10, wobei in Einzelfällen noch größere Spannweiten auftreten können. Insgesamt zeigen sich ausgeprägte Unterschiede zwischen den Betrieben:

- Zwei Betriebe mit relativ niedrigen Werten liegen auf dem Niveau der kommunalen Kläranlagen bzw. dem stärker belasteter Oberflächengewässer oder etwas darüber (I12: 34-650 µg/L, MW 197 µg/L; I31: 64-140 µg/L, MW 105 µg/L).
- Bei drei IKA wurden regelmäßig bzw. zeitweilig Werte über 1 mg IOS/L registriert (I11, 1.127-4.400 µg/L, MW 2.983 µg/L; I13: 422-5.300 µg/L, MW 1.960 µg/L; I41: 132-10.000 µg/L, MW 2.513 µg/L).
- Ein Betrieb liegt zwischen den Extremen (MW knapp 600 µg/L, Einzelwerte 129-1.500 µg/L).

Die Höchstwerte wurden 1996 gemessen; danach gingen die IOS-Konzentrationen fast überall bis 1998 z.T. deutlich zurück, um dann wieder anzusteigen, ohne das Ausgangsniveau zu erreichen. Ein Trend ist in dieser Bewegung nicht zu erkennen. Verglichen mit dem AOS von 1992 ist jedoch bei vier von sechs Betrieben (Mittelwert 1996-2000) ein Belastungsrückgang auf ein Drittel und weniger des damaligen Wertes zu konstatieren; bei zwei Betrieben (I13; I41) ist die Größenordnung gleich geblieben.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Für die Parameter AOS und IOS liegen keine verbindlichen Zielwerte vor.

Das im IAWR-Memorandum von 1995 festgelegte AOS-Qualitätsziel von 80 µg/L (90-Perzentilwert; Lindner et al. 1995) orientiert sich an den Belangen der Trinkwassergewinnung. Dieser Wert wurde in den 1992 beprobten hessischen Oberflächengewässern an zwei Drittel der Messstellen überschritten, ebenso regelmäßig im Main bei Bischofsheim (Daten von 1989-1995 und 2000/2001).

Nimmt man für die Bewertung der IOS-Konzentrationen ebenfalls hilfsweise den 80 µg/L der IAWR, so wurde dieser Wert 1996-2000 regelmäßig in Weschnitz, Modau, Schwarzbach, Main/Bischofsheim, Rodau und Landgraben überschritten, zeitweilig im Main/Seligenstadt, in Nidda (bis 1998), Lahn (bis 1999) und Dill (bis 1997), d.h. zeitweilig oder regelmäßig in zwei Drittel der 1996-2000 durchgehend beprobten Gewässer (wie beim AOS 1992).

### *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Eine Trendbewertung ist für den AOS in hessischen Oberflächengewässern anhand der aus den Orientierenden Messungen vorliegenden Daten nicht möglich. Die zusätzlich angeführten Messdaten aus der wöchentlichen Beprobung des Main bei Bischofsheim ergeben für 1989-1995 kein eindeutiges Bild; die Werte für 2000/2001 lagen noch knapp unter dem 1989-1995 gemessenen Minimum von 120 µg/L.

Mit einem Median von 120 µg/L waren die hessischen AOS-Werte 1992 geringer als Vergleichswerte aus der Elbe (Medianwerte zwischen 165 und 178 µg/L), lagen aber

über den im Rhein gemessenen Konzentrationen (90-Perzentilwerte von 52-114 µg/L).

Die IOS-Gehalte nehmen zwischen 1996 und 2000 in zwei Drittel der hessischen Oberflächengewässer zumindest leicht ab. Dies gilt primär für die stärker belasteten Flüsse und Bäche. Bei den kommunalen Kläranlagen ist kein Trend erkennbar. Bei den industriellen Kläranlagen zeichnet sich mehrheitlich, verglichen mit dem AOS von 1992, eine Minderung der Belastung mit Schwefelorganika ab. Anhand der Messdaten für IOS (1996-2000) ist dieser Trend aber nicht eindeutig belegbar.

### *3. Zusammenfassende Bewertung*

Insgesamt überschreiten die Summenparameter für schwefelorganische Verbindungen (AOS und IOS) in den hessischen Oberflächengewässern häufig die unter Gesichtspunkten der Trinkwassergewinnung empfohlene Zielvorgabe der IAWR von 80 µg/L (AOS). In Oberflächengewässern und im Ablauf industrieller Kläranlagen zeichnet sich eine leichte Minderung der AOS- bzw. IOS-Gehalte ab, was bei den im Vergleich zu den IKA sehr viel schwächer belasteten kommunalen Kläranlagen nicht der Fall ist.

### **VI. Lit.**

- F. Binde, Entwicklung und Erprobung einer Analysenmethode zur summarischen Bestimmung schwefelorganischer Verbindungen in Wasser, Aachen 1997 (Diss. Univ. Halle 1997)
- H. Brauch/M. Fleig, Vorkommen wichtiger organischer Mikroverunreinigungen im Rhein unter Berücksichtigung des Zusammenhangs von Einzelstoffanalytik und Summenparametern sowie der Trinkwasserrelevanz – Abschlußbericht, Karlsruhe 1992
- M. Fleig, DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, mündl. Mitt., 2003
- C. Fooker/B. Stachel, Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994-1999, ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2000
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1989: B. Kröber/M. Häckl, Bericht über orientierende Messungen auf gefährliche, organische Stoffe in Abwassereingleitungen, Abwasserbehandlungsanlagen und Gewässern in Hessen. Untersuchungszeitraum: 1985 bis 1988, HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 96, Wiesbaden 1989
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HlfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließ-

- gewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG [Wiesbaden 2003]
- F. Th. Lange/H.-J. Brauch, Analytik und Vorkommen von Sulfonaten im Rhein, in: ARW (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), Jahresbericht 1993 (50. Bericht), Köln 1993, S. 69-81
- K. Lindner et al., Das IAWR-Rhein-Memorandum 1995, in: ARW (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), Jahresbericht 1994 (51. Bericht), Karlsruhe 1995
- S. Schullerer, Summarische Bestimmung und chromatographische Identifizierung organischer Schwefelverbindungen im Wasser auf der Basis der Ionenpaar-Extraktion, Diss. Univ. Karlsruhe 1992

## 6.24 Aromatische Sulfonate

Vorhergehende Berichte: HLFU 1997 (für 1995-1996), S. 139-144; HLFU 1999 (für 1997-1998), S. 64-66; HLOG 2003a (für 1999-2000), S. 140-151  
 Tabellen: HLOG 2003b, Tab. 90-94

### I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen von 1995-2000 wurden schwefelorganische Verbindungen aus den Gruppen Benzol-, Naphthalin- und Anthrachinonsulfonate im Wasser von Oberflächengewässern sowie von kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen gemessen.

1995 bis 1998 waren stichprobenartig Oberflächengewässer (n=24) und Abläufe kommunaler (n=2-3) und industrieller Kläranlagen (n=1-7) auf ca. 40 ausgewählte aromatische Sulfonate hin untersucht worden, die im wesentlichen den drei Gruppen Benzol-, Naphthalin- und Anthrachinonsulfonate zuzuordnen waren.

In die Stoffauswahl für die orientierenden Messungen der Jahre 1999/2000 und in die Übersicht der Analysenergebnisse 1995-2000 (HLOG 2003b) wurden jene Sulfonate aufgenommen, die bei den vorhergehenden Messungen oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen (Benzolsulfonate: BG = 0,2 µg/L; Naphthalinsulfonate: BG 0,02 µg/L). Dazu kamen zwei bei den bisherigen Messungen nicht nachweisbare Verbindungen (2-Amino-5-methylbenzolsulfonat und Naphthalin-1,3,7-trisulfonat) sowie als Vertreter der ebenfalls nicht nachweisbaren Anthrachinon-Sulfonate 4,4'-Diamino-1,1'-bi-anthrachinon-3,3'-disulfonat.

Es handelte sich bei diesen polaren aromatischen Sulfonaten (PAS) im einzelnen um folgende Verbindungen:

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Benzolsulfonate:</li> </ul> <p>3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat            2-Amino-5-methylbenzolsulfonat            2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Naphthalinsulfonate:</li> </ul> <p>Naphthalin-1-sulfonat (1-NS)            Naphthalin-2-sulfonat (2-NS)            Naphthalin-1,5-disulfonat (1,5-NDS)            Naphthalin-1,6-disulfonat (1,6-NDS)            Naphthalin-1,7-disulfonat (1,7-NDS)            Naphthalin-2,6-disulfonat (2,6-NDS)            Naphthalin-2,7-disulfonat (2,7-NDS)            Naphthalin-1,3,5-trisulfonat (1,3,5-NTS)            Naphthalin-1,3,6-trisulfonat (1,3,6-NTS)            Naphthalin-1,3,7-trisulfonat (1,3,7-NTS)            8,8'-Methylenbis-2-naphthalinsulfonat            2-Amino-1,5-naphthalindisulfonat            2-Amino-4,8-naphthalindisulfonat            2-Amino-6,8-naphthalindisulfonat</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anthrachinonsulfonate:</li> </ul> <p>4,4'-Diamino-1,1'-bi-anthrachinon-3,3'-disulfonat</p>	

Die gut wasserlöslichen polaren aromatischen Sulfonate sind im Unterschied zu den linearen Alkylbenzolsulfonaten i.d.R. mikrobiell nicht leicht abbaubar und werden in Kläranlagen nicht oder ungenügend zurückgehalten. Sie sind toxikolo-

gisch/ökotoxikologisch nach wie vor unzureichend untersucht, zeigen aber, soweit bekannt, nur eine geringe systemische Toxizität. Die Überschreitung der Zielvorgaben für AOS (adsorbierbarer organischer Schwefel) führte Anfang der 90er Jahre zur Aufnahme der aromatischen Sulfonate in Gewässeruntersuchungen (vgl. Lange/Brauch 1993; HLFU 1997), da sie mengenmäßig einen großen Anteil der synthetischen Schwefelverbindungen ausmachen, die in Oberflächengewässern gefunden werden. Wegen ihrer schlechteren Abbaubarkeit kommt dabei den polaren aromatischen Sulfonaten besondere Bedeutung zu. Einzelne Verbindungen sind trinkwasser- bzw. wasserwerksgängig. Zielwerte für die einzelnen Derivate liegen nicht vor.

## II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.24.1: Aromatische Sulfonate – Messdaten 1995-2000</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächengewässer</b> Wasser	Benzolsulfonate <sup>1</sup>	1995-2000	11-19 Oberflächengewässer; Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau, wechselnde Zahl von Gewässern
	Naphthalinsulfonate <sup>2</sup>	1995-2000	11-19 Oberflächengewässer; Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau, wechselnde Zahl von Gewässern
<b>2. Kommunale Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	Benzolsulfonate <sup>1</sup>	1995-2000	2-4 KKA
	Naphthalinsulfonate <sup>3</sup>	1995-2000	2-4 KKA
	Anthrachinonsulfonat	1997-2000	2-4 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	Benzolsulfonate <sup>4</sup>	1995-2000	1995 1, 1996 7, 1997-2000 6 IKA
	Naphthalinsulfonate <sup>3</sup>	1995-2000	1995 1, 1996 7, 1997-2000 6 IKA
	Anthrachinonsulfonat	1997-2000	6 IKA

<sup>1</sup> 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat 1996-2000; <sup>2</sup> Ohne 1,3,7-NTS; 8,8'-Methylenbis-2-naphthalinsulfonat 1996-2000; 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonat nur 1998 (15 Messwerte) und 1999 (ein Messwert); <sup>3</sup> 8,8'-Methylenbis-2-naphthalinsulfonat 1996-2000; ohne 2-Amino-6,8-disulfonat <sup>4</sup> 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat 1996-2000.

## III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Zu den aromatischen Sulfonaten gehören hauptsächlich entsprechend sulfonierte Benzole, Naphthaline und Anthrachinone sowie – hier nicht untersucht – sulfonierte Stilbene und Bisphenole. Die Sulfonierung von Aromaten verfolgt hauptsächlich das Ziel, ihnen eine größere Wasserlöslichkeit zu verleihen. Benzole und Anthrachinone sind meist einfach, Naphthaline ein- bis dreifach sulfoniert. Die Einführung des voluminösen und polaren Substituenten macht aus sonst natürlich vorkommenden Aromaten schwer abbaubare Fremdstoffe (Nörtemann/Knackmuss 1988). Sie haben seit langem als Vor- und Zwischenprodukte bei der Herstellung von Farbstoffen und optischen Aufhellern mengenmäßig große Bedeutung, ebenso als Zwischenprodukte bei

der Herstellung von Netz- und Dispergiemitteln sowie Pharmazeutika. Sie dienen darüber hinaus (meist Kondensate mit Formaldehyd) als Hilfsstoffe der Gerberei- und Textilindustrie, als Betonzusatzstoffe, Dispergiemittel, Stabilisatoren u.a.m. (Übersichten u.a. bei Huber 1999, Lange et al. 2000). 8,8'-Methylenbis-2-naphthalinsulfonat ist ein entsprechendes Formaldehyd-Kondensationsprodukt von Naphthalin-2-Sulfonsäure.

Die Herstellung entsprechender Sulfonate ist in der Bundesrepublik in den neunziger Jahren zugunsten von Importen weitestgehend eingestellt worden (Clariant 2003). Verarbeitung zu o.a. Produkten findet jedoch weiterhin statt. Hierzu sind aktuelle Mengenangaben nicht bekannt. Ältere, in der Literatur vorfindliche Angaben (Produktionsvolumen von 4-Methylbenzolsulfonat 1990 ca. 5.000 t/a; Verarbeitung von 150.000 t/a Naphthalin zu Naphthalinsulfonsäuren 1976; vgl. Lange et al. 2000) können höchstens als Anhaltspunkte für die Bedeutung der Produkte genommen werden. Zu den großen Herstellern von S-organischen Verbindungen gehörte früher Betriebe der Hoechst AG am Main.

Im Bereich der *Farbenherstellung und -formulierung* haben sich in den letzten zehn Jahren wesentliche Veränderungen vollzogen, die mit Blick auf das Gewässermonitoring in Hessen von Belang sind.

Für *Textilfarben* (DyStar 2003) findet Verarbeitung von Naphthalin-Sulfonaten (Buchstabensäuren) in der Bundesrepublik inzwischen nicht mehr am Main, sondern nur noch am Rhein (Ludwigshafen; Leverkusen) und an der Elbe (Brunsbüttel) statt. Beide Flüsse werden außerdem durch Einträge aromatischer Sulfonate durch Oberlieger belastet (Tschechien, Schweiz). Sowohl in den Elbe- wie in den Rheinmonitoring-Daten (Fooker/Stachel 2000; Lange et al. 2002) ist dies nachvollziehbar (s.u.). Die in Hessen ehemals ansässige Farbstoffchemie spielt nach Gründung von DyStar (Übernahme des Textilfarbengeschäfts von Bayer, BASF und Hoechst Mitte der 90er Jahre) und nach der Auflösung des Hoechst-Konzerns in dieser Hinsicht keine Rolle mehr, da die entsprechende Produktion vom Standort Hoechst (Hauptwerk) nach Brunsbüttel verlegt wurde. Kondensationsprodukte werden für die Formulierung unlöslicher (Textil-)Farbstoffe, die wasserlöslich gemacht werden sollen, nach wie vor in bedeutendem Maße eingesetzt. Eine entsprechende Produktion finden im hessischen Raum ebenfalls nicht statt, sollte aber nach Industrieauskunft prozesstechnisch auch zu keinen Abwassereinträgen führen, da hier mit Sprühtrocknung gearbeitet wird. Abwassereinträge ergeben sich bei Einsatz entsprechend dispergierter Farbstoffe bei deren Anwendung (Färbeprozesse). Dies wird z.B. in den Monitoring-Daten für den Oberen Kocher in Baden-Württemberg dokumentiert (vgl. Lange et al. 2002). Für sog. Schwefel-Farbstoffe werden keine Sulfonate und keine Dispergiemittel verwendet. Im Bereich der *Pigment-Herstellung und -Formulierung* (früher Hoechst, jetzt Clariant GmbH) werden Sulfonate in den Hoechst-Nachfolgebetrieben nicht mehr (oder höchstens noch für einzelne Spezialitäten/Nischenprodukte) eingesetzt.

Benzol-, Naphthalin- und z.T. auch Anthrachinonsulfonate wurden in den 90er Jahren in Sickerwässern von Deponien, in Kläranlagenabläufen, in Oberflächengewässern, in Uferfiltrat und in Trinkwasser (hier nur Naphthalinsulfonate) nachgewiesen (Bastian 1998; Lange et al. 1998; Neitzel et al. 1998; Lange et al. 2000; sh. auch HLFU 1997). Aromatische Sulfonate und besonders die Naphthalinsulfonate treten vornehmlich in Fließgewässern mit höheren Abwasseranteilen auf, wobei sie sowohl aus Punktquel-



len (Produktionsabwässer) wie aus diffusen, anwendungsbedingten Einträgen stammen.

Die nachstehenden Verwendungsangaben sind weitgehend der systematischen Übersicht von Lange et al. (2000) entnommen.

Bei den beiden in den hessischen orientierenden Messungen untersuchten und in Gewässern nachgewiesenen *Benzolsulfonaten* 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat bzw. 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat (CLT-Säure oder Lackrot-C-Säure) handelt es sich um Vor- und Ausgangsprodukte bei der Herstellung von Pigmenten (Rot 52, Rot 53). 1991/92 wurden vom Pigment Rot 53:1 im Werk Hoechst als alleinigem Hersteller rd. 1.500 t/a produziert (BUA 1994). Diese Produktion ist zwischenzeitlich stark vermindert worden (auf ca. 100 t/a, geschätzt; Clariant 2003). Bei abwassergängigem 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat kann es sich auch um ein Vorprodukt der PSM-Herstellung handeln.

Die *Naphthalin-Mono-, Di- und Trisulfonate* stellen gleichfalls Vor- und Zwischenprodukte der Farbchemie (Azo-Farbstoffe) sowie von Substanzen mit dispergierender Eigenschaft (Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, SNFK) dar. Wie oben dargelegt findet eine Herstellung der Sulfonate in der Bundesrepublik nicht mehr statt. Die Sulfonate werden jedoch weiter in der Bundesrepublik verarbeitet, wobei dies im Farbstoffbereich auf die hessischen Chemiestandorte auch nicht mehr zutrifft.

1- und 2-NS sind Vorprodukte für die Herstellung von 1,5-, 1,6-, 2,6-, 2,7-NDS und deren weitere Verarbeitungsprodukte (wie Amino-Naphthalinsulfonsäuren oder Kondensationsprodukte mit Formaldehyd). 1,5-NDS ist Zwischenprodukt und wichtiger Stabilisator für Diazo-Verbindungen. 1,7-NDS tritt als Beiprodukt bei der Herstellung von 1,6-NDS auf, offenbar ohne besondere Verwendung. 2,6- und 2,7-NDS sind ebenfalls Zwischenprodukte. Die Naphthalin-Trisulfonsäuren werden nitriert und zu Amino-Verbindungen weiterverarbeitet (1,3,6-NTS auch zu einem Diazo-Stabilisator). 1,3,7-NTS scheint keine bedeutende Verwendung zu haben. SNFK wie 8,8'-Methylenbis-2-naphthalinsulfonat haben mengenmäßig größere Bedeutung als Betonverflüssiger (Herb et al. 2000) und als Additive in galvanischen Bädern, als Ledergerbstoffe und Dispergiermittel bei Färbeprozessen und zur Pflanzenschutzmittel-Formulierung, also Verwendungen auch außerhalb der Farbstoffchemie. Es handelt sich bei den SNFK um Ketten von 2-Naphthalinsulfonat-Molekülen, die über Methylenbrücken miteinander verknüpft sind. Bei der Kondensationsreaktion kommt es auch zu De- und Umsulfonierungsreaktionen, bei denen u.a. auch 1,6-, 1,7-, 2,6- und 2,7-NDS als kleinprozentiger Bestandteil des technischen Gemischs von SNFK entstehen können (vgl. Redin et al. 1999; Wolf et al. 2000; Lange et al. 2002). 2-Amino-1,5-naphthalindisulfonat wird als Diazo-Komponente in orangefarbenen und roten Reaktivfarbstoffen verwendet. Informationen über 2-Amino-4,8-naphthalindisulfonat und 2-Amino-6,8-naphthalindisulfonat lagen nicht vor.

*Anthrachinonsulfonate*: Gleichfalls Vor- und Nebenprodukte der Farbstoffchemie. Zu dem in den Orientierenden Messungen in Kläranlagenabläufen nicht gefundenen 4,4'-Diamino-1,1'-bi-anthraquinon-3,3'-disulfonat sind weder Verwendungs- noch sonstige Stoffangaben verfügbar (Lange et al. 2002).

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Da es sich bei den polaren aromatischen Sulfonaten i.d.R. um Zwischen- und nicht um Endprodukte handelt, sind Stoff- und Toxizitäts-Daten nur in begrenztem Maße verfügbar (Übersicht bei Greim et al. 1994, Lange et al. 2000).

Aromatische Sulfonate sind im allgemeinen sehr gut wasserlöslich. Für Benzolsulfonsäuren werden  $\log K_{OW}$ -Werte zwischen -3,4 und 0,934, für Naphthalinsulfonsäuren zwischen -0,94 und -2,3 angegeben (für 1,5-NDS, freie Säure, beträgt der berechnete Wert -0,4), so dass mit Bioakkumulation und Feststoffadsorption (Schwebstoff-, Sedimentbindung) nicht zu rechnen ist (BUA 1992). Bei den sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensaten (sog. SNFK) hängt die Verteilung zwischen der Wasser- und der Feststoffphase (Schwebstoff bzw. Sediment) von der Molekülgröße ab. Kurzkettige Vertreter wie das hier untersuchte 8,8'-Methylenbis-2-naphthalinsulfonat finden sich in der Wasserphase, SNFK mit sechs und mehr Naphthalinsulfonateinheiten sind dagegen fast vollständig schwebstoff- bzw. sedimentgebunden (vgl. Lange et al. 2002).

Die Bioabbaubarkeit der PAS reicht von leicht abbaubar bis zu nicht abbaubar. Es wurde folgende Reihenfolge ansteigender Persistenz gefunden: 2NS  $\rightarrow$  1NS  $\rightarrow$  2,6-NDS  $\rightarrow$  2,7-NDS; 1,7-NDS  $\rightarrow$  1,5-NDS  $\rightarrow$  1,3,5-NTS (Altenbach 1996; Lange et al. 2000, 2002; Stüber et al. 2002). Dabei zeigen sich folgende Regelmäßigkeiten: (1) Mit steigender Zahl der Sulfonsäuregruppen bzw. anderer Substituenten nimmt die Abbaubarkeit ab. (2) Die  $\alpha$ -Stellung einer Sulfonsäuregruppe bzw. eines anderen Substituenten erschwert die Abbaubarkeit einer Naphthalinsulfonat-Verbindung im Vergleich zur  $\beta$ -Stellung. (3) Ein Substituent in  $\alpha$ -Stellung erschwert die Abbaubarkeit stärker als eine Sulfonsäure-Gruppe. (4) Mehrfachsulfonierung erschwert die Abbaubarkeit besonders. Obwohl viele Mikroorganismen Aromaten verwerten können, tun sie sich mit den natürlicherweise nicht vorkommenden sulfonierten Aromaten schwer, da die Sulfonatgruppe und deren Kombination mit anderen Substituenten ein sterisches Hemmnis darstellt.

Die Naphthalinmonosulfonate sind im OECD Confirmatory Test (Bestätigungstest) zu >60% abbaubar, 1,5-NDS und 1,3,5-NTS sind dagegen weitgehend persistent und in mechanisch-biologischen Kläranlagen nicht abbaubar. Damit können sie wasserwerks- und trinkwassergängig werden. 1,5-NDS erwies sich im Adsorptionstest an beladenen Kohlen im Rahmen des ARW/VCI-Forschungsvorhabens zur Beurteilung der Trinkwassergängigkeit organischer Einzelverbindungen allerdings als ausreichend adsorbierbar, so dass es als wasserwerks-, nicht aber als trinkwasserrelevant bezeichnet wird (Lindner et al. 2000).

Die akute Toxizität von aromatischen Sulfonaten ist offenbar gering. Allgemein hat die Einführung der Sulfo-Gruppe wegen der durch sie vermittelten Wasserlöslichkeit entgiftende Wirkung. Greim et al. (1994), die 33 Sulfonsäuren vorstellten (allerdings keine der im Rahmen der Orientierenden Messungen analysierten Verbindungen), fanden unabhängig von deren Struktur nur eine geringe systemische Toxizität (Wirkenschwellen im Bereich von g/kg Körpergewicht) und keine mutagene und karzinogene Wirkungen. Lange et al. (2000) verweisen in ihrer Übersicht zu Sulfonaten jedoch darauf, dass nur zu einem Teil der für die aquatische Umwelt relevanten Verbindungen überhaupt Daten vorliegen (Lange et al. [2000] fanden nur Angaben für 11 von 37 Verbindungen). Noch schlechter ist die ökotoxikologische Datenlage, da nur für sechs Verbindungen (drei Benzolsulfonate, 1,5-NDS und zwei Anthrachinonsulfona-

te) Angaben gefunden wurden. Der niedrigste berichtete Wirkwert ist ein LC<sub>0</sub>-Wert (Fisch, 48h) für das (im Rahmen der Orientierenden Messungen nicht bestimmte) 1-Amino-4-bromo-2-anthrachinonsulfonat mit 100 mg/L. Die meisten der bei Greim et al. (1994) referierten akuten Wirkwerte liegen über 100 mg/L, jedoch werden für einige Verbindungen auch niedrigere Effektkonzentrationen angeführt. Daten zur chronischen Toxizität lagen fast nicht vor. Insofern ist eine ökotoxikologische Bewertung der PAS kaum möglich.

Naphthalin-1,5-disulfonsäure (Di-Natriumsalz) ist in WGK 1 (schwach wassergefährdend) eingestuft.

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwert

Für Aromatische Sulfonate liegen keine Zielwerte vor.

## IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

Die in den Orientierenden Messungen gewonnenen Daten werden im folgenden nach Sulfonatgruppen getrennt behandelt und im Fall der Hauptgruppe (Naphthalinsulfonate) tabellarisch zusammengefasst. Bei der Trendbeurteilung sind die o.a. Veränderungen im Bereich der Farbstoffherstellung an den Standorten I11, I12 bzw. I13 zu berücksichtigen (Schließung der Sulfonierungsbetriebe bis ca. 1998 und weitgehende Einstellung der Verarbeitung von Naphthalinsulfonaten für Farbstoff- bzw. Pigment-Herstellung; Clariant 2003; DyStar 2003).

### IV.1 Benzolsulfonate

#### 1.1 Benzolsulfonate im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1995-2000

Drei Benzolsulfonate (vgl. Tab. 6.24.1) wurden 1995-2000 in 11-19 Oberflächengewässern sowie im Rahmen der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau analysiert. Die Bestimmungsgrenze lag bei 0,2 µg/L. Die Benzolsulfonate waren generell kaum nachweisbar.

Parameter	Oberflächengewässer <sup>1</sup>		Schwarzbach/Rodau Sonderuntersuchung	
	Anzahl der Messwerte	Werte >BG (0,2 µg/L)	Anzahl der Messwerte	Werte >BG (0,2 µg/L)
3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat	81	2	35	2
2-Amino-5-methylbenzolsulfonat	93	-	37	-
2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat	93	3	37	7

<sup>1</sup> Ohne Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau

Die einzelnen Benzolsulfonate zeigen in den untersuchten Oberflächengewässern einschl. Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau im Zeitverlauf folgendes Bild:

- 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat wurde 1996 noch im Main bei Bischofsheim (0,74 µg/L), in der Modau (0,24 µg/L) und in der Rodau oberhalb Bauerbach und Bieber (0,93-1,1 µg/L) gefunden, danach nicht mehr.
- 2-Amino-5-methylbenzolsulfonat lag stets unterhalb der BG.
- 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat tritt in Oberflächengewässern einmal im Main (1998, 1,9 µg/L), dagegen häufiger in der Rodau (oberhalb Bauerbach, Bieber und Mündung) mit Werten zwischen 2,5 und 13,2 µg/L auf.

*Vergleichswerte:* Benzolsulfonate werden im Rhein u.a. bei Mainz und Düsseldorf im Rahmen des ARW-Messprogramms bestimmt, darunter auch 2-Amino-5-methylbenzolsulfonat und 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat, die beide 1997 und 1998 unter der BG von 0,2 µg/L lagen (ARW 1997, 1998). In der Elbe konnten sie bei gleicher BG 1998 ebenfalls nicht nachgewiesen werden (Fooker/Stachel 2000). Zu 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat lagen keine Vergleichswerte vor.

### *1.2 Benzolsulfonate im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1995-2000*

Im Wasser von zwei bis vier zwischen 1995 und 2000 beprobten *kommunalen Kläranlagen* waren die drei Benzolsulfonate oberhalb der BG von 0,2 µg/L nicht nachweisbar.

Bei den *industriellen Kläranlagen* (1995 n=1, 1996 n=7, 1997-2000 (n=6) traten Benzolsulfonate dagegen mit abnehmender Tendenz in Abläufen von am Main gelegenen Betrieben auf:

- 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat war 1996/1997 bei I13 mit 240 bzw. 80 µg/L nachweisbar, mit um drei Größenordnungen niedrigerer Konzentration 1996 bis 1998 bei I12 (Werte 0,2, 7,9 und 5,8 µg/L) und geringfügig 1996 bei I61 (0,26 µg/L).
- 2-Amino-5-methylbenzolsulfonat lag stets unterhalb der BG.
- 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat wurde im Ablauf der IKA I11 1995-1999 mit abnehmender Konzentration von 1.200 µg/L 1995 über 860, 34, 440 und 150 µg/L (1999) bestimmt und war 2000 nicht nachweisbar. 1998 bis 2000 fand es sich auch mit Werten von 3,4, 9,4 und 15 µg/L im Ablauf von I12).

Die Konzentrationsabnahme der beiden nachweisbaren Benzolsulfonate entspricht den o.a. Angaben zur Verbrauchsminderung bei diesen beiden Pigment-Vorprodukten.

## **IV.2 Naphthalinsulfonate**

Diese Gruppe hatte sich in den letzten Jahren als jene unter den aromatischen organischen Schwefelverbindungen herausgestellt, die mit Abstand am häufigsten und mit den höchsten Konzentrationen in Oberflächengewässern gefunden wird.

### *2.1 Naphthalinsulfonate im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1995-2000*

Tab. 6.24.2 gibt die Medianwerte für die Naphthalinsulfonat-Konzentrationen in den zwischen 1995 und 2000 beprobten 11-19 Oberflächengewässern bzw. die Mittelwerte aus der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung (für 1996-2000; für 1995 können keine MW gebildet) wieder. Tab. 6.24.3 enthält die Spanne der jeweils gemessenen Werte.

- In den Oberflächengewässern liegen die Medianwerte zwischen <BG (0,02 µg/L) und 0,48 µg/L. Die Höchstwerte (vgl. Tab. 6.24.3) erreichten bei den einzelnen Parametern zwischen 0,21 (2,6-NDS) und 4,1 µg/L (1,7-NDS), unterscheiden sich also um eine Größenordnung. In abwasserreichen Kleingewässern (Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau) liegen die Mittelwerte um das 2- bis 5-, max. um das 10-fache über den für die anderen Oberflächengewässern angegebenen Medianwerten. Die Höchstwerte liegen dagegen in der gleichen Größenordnung wie bei den größeren Oberflächengewässern. Als Höchstwert wurde im Rahmen der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung 5,1 µg/L für 2-NS 1997 im Bach Bie-

ber gemessen, der sich durchgängig als am stärksten mit aromatischen Sulfonaten verschmutzt erwies.

- Höchstkonzentrationen über 1 µg/L bis 4,1 µg/L wurden in den größeren Oberflächengewässern gemessen für 2-NS, 1,5-, 1,6-, 1,7- und 2,7-NDS sowie 2-Aminonaphthalin-4,8-DS; in der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung waren es bei Höchstkonzentrationen zwischen 1 und 5,1 µg/L 2-NS, 1,6-, 1,7- und 2,7-NDS, 1,3,6-NTS und 8,8'-Methylenbis-2-NS.
- Die drei Gewässer, in denen am häufigsten die Höchstkonzentration der verschiedenen Naphthalinsulfonate gemessen wurde, sind die Rodau, der Schwarzbach und die Weschnitz (bei den kleineren Gewässern der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung die Bieber).
- Zeitverlauf: In den größeren Oberflächengewässern sind die Medianwerte der Jahre 1998-2000 durchgängig etwas geringer als die Werte für 1995-1997. Bei den Mittelwerten der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung liegen nur für drei Messpunkte (Landgraben/Mündung, Schwarzbach/Mündung, Rodau/Mündung) Vergleichsdaten für 1996-1997/1998-2000 vor; bei neun Parametern zeigt sich ebenfalls eine leichte Abnahme der Konzentrationen, in drei Fällen liegen die Werte für 1998-2000 etwas höher als in den Vorjahren (1,5-NDS, 2,6-NDS und 2-Amino-1,5-NDS).

**Tab. 6.24.2: Naphthalinsulfonate in hessischen Oberflächengewässern 1995-2000 (µg/L; BG: 0,02 µg/L)**

Parameter	11-19 Oberflächengewässer 1995-2000		Schwarzbach/Rodau Sonderunters. 1996-2000 (Mittelwert)
	Median	1998-2000/1995-1997	
1-NS	<BG-0,025	<1	<BG-0,15
2-NS	0,06-0,1	<1	0,11-0,94
1,5-NDS	0,05-0,113	<1	0,09-0,17
1,6-NDS	0,11-0,37	<1	0,38-0,69
1,7-NDS	0,13-0,48	<1	0,34-1,54
2,6-NDS	<BG-0,03	<1	0,04-0,1
2,7-NDS	0,05-0,16	<1	0,08-0,35
1,3,5-NTS	<BG-0,08	<1	<BG-0,09
1,3,6-NTS	0,03-0,09	<1	0,17-0,60
8,8'-Methylenbis-2-NS	<BG-0,14	<1	<BG-0,705
2-Amino-1,5-NDS	0,08-0,135	<1	0,16-0,40
2-Amino-4,8-NDS	0,03-0,08	<1	0,04-0,13
2-Amino-6,8-NDS [1998]	<BG	-	<BG

*Vergleichswerte:* Tabelle 6.24.3 stellt die Konzentrationsspannen der Naphthalinsulfonate in den hessischen Oberflächengewässern für 1995-2000 entsprechenden Vergleichsdaten von Elbe und Elbenebenflüssen für 1998 (Fooken/Stachel 2000) sowie aus dem baden-württembergischen Rhein für 2000 (Lange et al. 2002) gegenüber.

Die Konzentrationsspanne der Naphthalinsulfonate über alle Parameter reichte

- in Hessen von <BG bis 4,13 µg/L (in der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung von <BG bis 5,1 µg/L),
- in der Elbe von <BG bis 8,9 µg/L,
- in den Elbenebenflüssen von <BG bis 4,5 µg/L,
- im Rhein von <BG bis 7,4 µg/L.

**Tab. 6.24.3: Naphthalinsulfonate in hessischen Oberflächengewässern 1995-2000, in Elbe und Elbenebenflüssen 1998 sowie im Rhein 2000 ( $\mu\text{g/L}$ ; BG: 0,02  $\mu\text{g/L}$ )**

Verbindung	Hessische Oberflächengewässer <sup>1</sup> 1995-2000	Elbe 1998 (7 Messstellen; je 2 Proben)	Elbenebenflüsse 1998 <sup>2</sup> (3 Messstellen, je 2 Proben)	Rhein 2000 (35 Messstellen, z.T. Mehrfachmessungen)
1-NS	<0,02-0,53	<0,02-0,07	0,02-0,07	<0,02-0,45
2-NS	<0,02-1,45	0,02-0,12	0,02-0,05	<0,02-2,2
1,5-NDS	<0,02-2,0	0,81-4,0	0,08-3,2	0,03-2,5
1,6-NDS	<0,02-1,2	0,03-0,10	0,07-0,31	0,04-0,41
1,7-NDS	<0,02-4,13	0,09-5,0	0,09-1,0	<0,02-0,48
2,6-NDS	<0,02-0,21	<0,02-0,03	0,02-0,07	<0,02-0,09
2,7-NDS	<0,02-1,1	0,03-3,3	0,11-0,6	<0,02-0,31
1,3,5-NTS	<0,02-0,78	0,95-3,5	0,03-3,8	<0,02-0,17
1,3,6-NTS	<0,02-0,99	2,5-8,9	0,08-4,5	<0,02-0,59
8,8'-Methylenbis-2-NS	<0,02-0,51	<0,02-0,13	0,02-0,10	<0,02-0,46
2-Amino-1,5-NDS	<0,02-0,68	<0,02-1,2	<0,02-1,4	<0,02-7,4
2-Amino-4,8-NDS	<0,02-1,0	0,58-1,3	<0,02-11	

<sup>1</sup>n= Ohne Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau; <sup>2</sup>Schwarze Elster, Mulde, Saale, jeweils Flussmündung.

In Hessen weisen – gemessen an den Medianwerten – 1,6- und 1,7-NDS die höchsten Werte auf. In der Elbe und in ihren Nebenflüssen sind dies 1,3,6-NTS, 1,3,5-NTS und 1,5-NDS. Als Haupteintragsquellen für aromatische Sulfonate in die Elbe gelten chemische Betriebe der Tschechischen Republik, ferner Einleitungen in die Mulde, die unter den Nebenflüssen der Elbe meist am stärksten sulfonatbelastet ist (Fooker/Stachel 2000). Die im baden-württembergischen Rhein im Vergleich zu den hessischen Gewässern bei einigen Parametern höheren Naphthalinsulfonat-Maxima wurden fast immer in der Abwasserfahne der BASF bei Ludwigshafen gefunden.

Fooker/Stachel (2000) fassen die vorliegenden Mittelwerte für Sulfonat-Summenkonzentrationen in verschiedenen Flüssen aus den Jahren 1995-1998 folgendermaßen zusammen:

- Donau und Werra hatten mit ca. 0,2  $\mu\text{g/L}$  die niedrigsten Werte;
- ebenfalls recht niedrig lagen die Konzentrationen in Lahn und Fulda (ca. 1  $\mu\text{g/L}$ );
- Konzentrationen um 2  $\mu\text{g/L}$  zeigten Nidda, Kocher, Main und der Rhein bei Karlsruhe;
- die höchsten Werte besaßen der Rhein bei Düsseldorf sowie die kleinen hessischen Gewässer Schwarzbach und Rodau mit 4-5  $\mu\text{g/L}$ , die einen sehr großen Anteil an kommunalen Kläranlagenabwasser mit sich führen;
- die Elbe wies Sulfonat-Summenwerte auf, die höher als alle sonst angeführten Konzentrationen waren (6-30  $\mu\text{g/L}$ ).

## 2.2 Naphthalinsulfonate im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1995-2000

Im Ablauf *kommunaler Kläranlagen* (1995-1997 n=2; 1998/1999 n=3; 2000 n=4) konnten Naphthalinsulfonate im Wasser bei einer BG von 0,02  $\mu\text{g/L}$  regelmäßig (Mono-Sulfonate; Trisulfonate) bzw. stets (Disulfonate) nachgewiesen werden.

**Tab. 6.24.4: Naphthalinsulfonate in kommunalen Kläranlagenabläufen 1995-2000 ( $\mu\text{g/L}$ ; BG: 0,02  $\mu\text{g/L}$ ; n=2-4)**

Verbindung	Konzentrationsbereich 1995-2000	Mittelwerte 1998-2000
1-NS	<BG-0,45	0,06-0,2
2-NS	<BG-0,66	0,05-0,55
1,5-NDS	<BG-2,7	0,46-1
1,6-NDS	0,33-2,9	0,46-1,25
1,7-NDS	0,21-29	0,54-7,65
2,6-NDS	0,02-0,83 H	0,04-0,28
2,7-NDS	0,04-2,1	0,18-0,69
1,3,5-NTS	<BG-0,18	<BG-0,06
1,3,6-NTS	0,23-1,3	0,45-0,95
1,3,7-NTS	<BG-0,15	<BG-0,09
8,8'-Methylenbis-2-NS	<BG-6,8	<BG-1,83
2-Amino-1,5-NDS	<BG-0,69	0,36-0,47
2-Amino-4,8-NDS	0,05-0,48	0,07-0,25

Tab. 6.24.4 gibt die Konzentrationsbereiche für die einzelnen Parameter an, die von <BG bis max. 29  $\mu\text{g/L}$  reichen. Die drei höchsten Werte (1,7-NDS mit 29, 8,8'-Methylenbis-2-NS mit 6,8 und 1,6-NDS mit 2,9  $\mu\text{g/L}$ ) wurden 2000 im Ablauf der KKA Hanau gemessen (bei der KA wurden seinerzeit Umbauarbeiten durchgeführt). Ohne diese drei Werte reicht die Spanne bis maximal 2,7  $\mu\text{g/L}$  (1,5-NDS). Die Mittelwerte über alle beprobten KKA für 1998 bis 2000 erreichten im Maximum 7,7  $\mu\text{g/L}$  für 1,7 NDS (auch hier: KKA Hanau, 2000) und lagen i.d.R. unter 1  $\mu\text{g/L}$ .

Hauptkontaminanten waren 1,5-, 1,6- und 1,7-NDS sowie 8,8'-Methylenbis-2-NS. Regelmäßig nachgewiesen wurden ferner 2,6-, 2,7-NDS, 1,3,6-NTS und 2-Amino-4,8-NDS. (Hauptkontaminanten in Oberflächengewässern waren 1,6-, 1,7- und 2,7-NDS; vgl. Tab. 6.24.2).

Ein Trend ist bei der Konzentration der Naphthalinsulfonate in den KKA-Abflüssen nicht zu erkennen.

**Tab. 6.24.5: Naphthalinsulfonate in industriellen Kläranlagenabläufen 1995-2000 ( $\mu\text{g/L}$ ; BG: 0,02  $\mu\text{g/L}$ ; n=1-7)**

Verbindung	Konzentrationsbereich 1995-2000	Kläranlagenablauf mit der höchsten Belastung
1-NS	<BG-92	I13/I11
2-NS	<BG-22	Cassella
1,5-NDS	<BG-24	I13
1,6-NDS	<BG-29	I13/I11
1,7-NDS	<BG-14	I13/I11
2,6-NDS	<BG-12,8	I11
2,7-NDS	<BG-24,0	I13/I11
1,3,5-NTS	<BG-2,9	I13/I41
1,3,6-NTS	<BG-16	I13
1,3,7-NTS	<BG-5,3	I11
8,8'-Methylenbis-2-NS	<BG-9,5	I13
2-Amino-1,5-NDS	<BG-1,3	I31
2-Amino-4,8-NDS	<BG-17	I13

Bei den *industriellen Kläranlagen* (1995: n=1; 1996: n=7; 1997-200: n=6; vgl. Tab. 6.24.5) reichen die Konzentrationsspannen von <BG bis zu 92  $\mu\text{g/L}$  (1-NS, I13 1997). Bei den einzelnen Betrieben waren alle aromatischen Sulfonate nachweisbar, wenn

auch nicht in jeder Jahresprobe. Eine Ausnahme hiervon machten nur die 1996 beprobte I61 (7 von 13 Naphthalinsulfonaten nicht nachweisbar) und I41, wo in allen Jahren 1,3,7-NTS nicht bestimmbar war. Die höchsten Werte fanden sich bei I13 und I11. Werte  $>10 \mu\text{g/L}$  wurden bei beiden IKA für jeweils 6 von 13 Parametern gemessen (I11: 14 Prozent, I13: 13 Prozent der Messwerte), wobei entsprechend hohe Werte bei I11 bis 1998, bei I13 bis 2000 auftraten.

Maximalwerte  $>10 \mu\text{g/L}$  wurden bestimmt für 1-NS, 2-NS, 1,5-, 1,6- und 1,7-NDS sowie 3,6- und 2,7-NDS. Bei Betrachtung der Ablaufkonzentrationen der einzelnen Stoffe seit 1995/96 ergibt sich für die meisten Naphthalinsulfonate eine mehr oder weniger gleichbleibende Belastung. Bei 1-NS wurden bis 1998 Konzentrationen zwischen 11 und  $92 \mu\text{g/L}$  bei I13 bzw. I11 gemessen, die seitdem stark reduziert sind ( $<\text{BG} < 1 \mu\text{g/L}$ ). Eine gewisse Konzentrationsminderung zeigt sich hier auch bei 1,6-NDS und 8,8'-Methylenbis-2-NS.

Generell fällt auf, dass immer wieder stark erhöhte Einzelbefunde bzw. Konzentrationsdifferenzen auftreten, die Belastungen durch einen Chargenbetrieb vermuten lassen. Die Werte können von Jahr zu Jahr um den Faktor 10 und mehr schwanken. Erhöhte Ablaufwerte bei dem gut abbaubaren 2-NS verweisen auf entsprechend erhöhte Zulaufkonzentrationen; 1,5-NDS ist schlecht abbaubar, was ebenso wie beim 1,3,6-NTS eine Ursache für relativ hohe Konzentrationen im Ablauf sein dürfte. Die Abbaubarkeit von 1,6- und 1,7-NDS ist besser, so dass hier hohe Ablaufkonzentrationen auch auf höhere Zulaufkonzentrationen verweisen.

Der *Vergleich der kommunalen mit den industriellen Kläranlagen* ergibt für die meisten IKA eine ähnliche oder nicht wesentlich höhere Belastung mit aromatischen Sulfonaten im Ablaufwasser wie bei den KKA.

Die beiden stärker belasteten IKA fallen aus diesem Bild heraus. Ihre Maximalwerte liegen bei 8 von 13 Parametern öfter über  $10 \mu\text{g/L}$ ; bei den KKA überschreitet dagegen nur ein Messwert  $10 \mu\text{g/L}$ . Bei allen Parametern liegen die Maxima der IKA über  $1 \mu\text{g/L}$ , bei den KKA nur in 6 von 13 Fällen. Insofern ist von einer allgemeinen Grundbelastung der Kläranlagenabläufe mit PAS unter oder um  $1 \mu\text{g/L}$  auszugehen, die bei Hersteller-/Verarbeiterbetrieben betriebsspezifisch deutlich überschritten werden kann.

### **IV.3 Anthrachinonsulfonate**

4,4'-Diamino-1,1'-bi-anthrachinon-3,3'-disulfonat als Vertreter der Anthrachinonsulfonate wurde in Wasserproben aus den untersuchten Oberflächengewässern nicht bestimmt und war bei den kommunalen und industriellen KA im Ablauf-Wasser oberhalb der BG von  $0,02 \mu\text{g/L}$  nicht nachweisbar (1997-2000).

*Vergleichswerte:* Vergleichswerte zu 4,4'-Diamino-1,1'-bi-anthrachinon-3,3'-disulfonat liegen nicht vor; im Rhein bei Mainz waren verschiedene Anthrachinonsulfonate 1997 und 1998 oberhalb der BG von  $0,2 \mu\text{g/L}$  nicht nachweisbar (ARW 1997, 1998).

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Für die untersuchten aromatischen Sulfonate liegen keine Zielwerte vor.



## 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Die *Benzolsulfonate* sind in hessischen Oberflächengewässern nicht (2-Amino-5-methylbenzolsulfonat) oder nur selten nachweisbar (3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat und 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat) und treten ggfs. häufiger (2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat) in abwasserreichen Kleingewässern (Rodau, 3-13 µg/L) auf. Ein Trend ist nicht erkennbar. 2-Amino-5-methylbenzolsulfonat und 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat konnten in Rhein (1997/1998) und Elbe (1998) nicht nachgewiesen werden.

In kommunalen Kläranlagenabläufen waren die Benzolsulfonate nicht nachweisbar. Dagegen traten in industriellen KA-Abläufen zweier Main-Anlieger (I13, I12) 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat bis 1998 und 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat bis 2000 mit zeitweilig sehr hohen Konzentrationen auf – letzteres 1995 mit über 1 mg/L als Maximum. Die Tendenz ist hier jedoch deutlich abnehmend. Angesichts rückläufiger Verwendungsmengen ist dies plausibel. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass starke Unterschiede bei den Messbefunden auch mit Chargenbetrieb zu tun haben können.

Die *Naphthalinsulfonate* waren in den Oberflächengewässern mehr oder weniger stets nachweisbar (Höchstwerte um 4-5 µg/L), wobei abwasserreiche Kleingewässer höhere Gehalte aufweisen können. Bei den Naphthalinsulfonaten sind die Medianwerte für 1998-2000 gegenüber 1995-1997 durchgehend etwas erniedrigt. Ein eindeutiger Trend ist hieraus allerdings noch nicht abzulesen.

Im Vergleich zu anderen Oberflächengewässern aus der Bundesrepublik sind die hessischen Gewässerkonzentrationen an Naphthalinsulfonaten nicht ungewöhnlich.

Im Ablaufwasser kommunaler Kläranlagen sind Naphthalinsulfonate ebenfalls fast immer nachweisbar (im Maximum 29 µg/L für 1,7-NDS). Dies verweist auf ihre weitläufige Verbreitung. Ein Trend ist hier nicht zu erkennen. Bei den industriellen Kläranlagen traten die Naphthalinsulfonate gleichfalls regelmäßig und in ähnlicher Höhe wie bei den KKA auf, wobei sich bei zwei Mainanliegern (I13, I11) gehäuft deutlich höhere Werte (>10 µg/L) fanden. Bei den meisten Parametern zeigt sich im Zeitverlauf keine Konzentrationsveränderung. Bei den beiden stärker belasteten IKA-Abläufen ist eine Abschwächung der Gehalte an 1-NS, in geringerem Maße auch bei 1,6-NDS und 8,8'-Methylenbis-2-NS zu registrieren. Ob sich hierin (wie bei den Benzolsulfonaten im Ablauf der IKA) ein Trend ausdrückt, bleibt offen.

Das einzige untersuchte *Anthrachinonsulfat* war im Wasser von Kläranlagenabläufen nicht nachweisbar.

## 3. Zusammenfassende Bewertung

Angesichts fehlender Zielwerte und der schwachen Datenbasis zu Toxizität und Ökotoxizität ist eine Bewertung der auftretenden Gewässerkonzentrationen nicht möglich. Trotz einzelner Hinweise ist ein genereller Trend zur Konzentrationsabnahme nicht zu beobachten. Da die aromatischen Sulfonate zu großen Teilen nicht leicht abbaubar sind und da sie, soweit sie wasserwerksgängig sind, die Trinkwassergewinnung erschweren – in der RIWA-Monographie (Lange et al. 2000) wird ein Multibarrieren-Ansatz zur PAS-Eliminierung bei der Trinkwassergewinnung gefordert – ist eine Reduktion der Sulfonatbelastung der Gewässer anzustreben.

**VI. Lit.**

- B. Altenbach, Determination of substituted benzene- and naphthalenesulfonates in wastewater and their behaviour in sewage treatment, Diss. ETH Zürich 1996  
ARW 1997 (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), 54. Bericht 1997, Köln o.J.  
ARW 1998 (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), 55. Bericht 1998, Köln o.J.
- B. Bastian, Identifizierung, Quantifizierung und Verhalten von aromatischen Sulfonsäuren in Abwasser, Diss. TU Darmstadt 1998
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Umweltrelevante Alte Stoffe III. Prioritätensetzung und eingestufte Stoffe der dritten Stoffliste, Weinheim [VCH] 1992
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Pigment-Rot 53:1, BUA-Kurzbericht 124, in: BUA-Stoffberichte 121-124 (Kurzberichte), Weinheim [VCH] 1994
- Clariant GmbH, Frankfurt/M., pers. Mitt. 2003
- DyStar Textilfarben GmbH & Co Deutschland KG, Frankfurt/M. und Leverkusen, pers. Mitt. 2003
- C. Fooker/B. Stachel, Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994-1999, ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2000
- H. Greim et al., Toxicity and ecotoxicity of sulfonic acids: structure-activity relationship, in: Chemosphere 28, 1994, S. 2203-2236
- H. Herb et al., Elution von sulfonathaltigen Betonzusatzmitteln aus Zementstein, in: Vom Wasser 95, 2000, S. 205-214
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HlfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG [Wiesbaden 2003]
- A. Huber, Identifizierung von schwer abbaubaren schwefelhaltigen Reststoffen bei der Abwasserbehandlung, Diss. Univ. Stuttgart 1999

- F.-Th. Lange/H.-J. Brauch, Analytik und Vorkommen von Sulfonaten im Rhein, in: ARW (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), Jahresbericht 1993 (50. Bericht), Köln 1993, S. 69-81
- F. T. Lange et al., Auftreten aromatischer Sulfonate in Industrieabwasser, Flußwasser, Uferfiltrat und in der Trinkwasseraufbereitung, in: Vom Wasser 90, 1998, S. 121-134
- F. T. Lange et al., Polar Aromatic Sulfonates and their Relevance to Waterworks, Association of River Waterworks – RIWA, Amsterdam 2000
- F. T. Lange et al., Aromatische Sulfonate in Oberflächengewässern, Schwebstoffen und Sedimenten Baden-Württembergs. Herausgegeben von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. 1. A. Karlsruhe 2002
- K. Lindner et al., Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen. ARW/VCI-Forschungsvorhaben, Abschlußbericht, IAWR, Rheinthemen Bd. 3, o.O. [Karlsruhe], 2000
- P. L. Neitzel et al., Verhalten von Arylsulfonaten bei der Uferfiltration und unter Laborbedingungen, in: Vom Wasser 90, 1998, S. 245-271
- B. Nörtemann/H.-J. Knackmuss, Abbau sulfonierter Aromaten, in: gwf Wasser Abwasser 129, 1988, S. 21-25
- C. Redin et al., Synthesis of Sulfonated Naphthalene-Formaldehyde Condensates and their Trace-analytical Determination in Wastewater and River Water, in: Acta hydrochim. hydrobiol. 27, 1999, S. 136-142
- M. Stüber et al., Bestimmung von Naphthalinsulfonsäuren in Gerbereiabwasser und deren Verhalten in einer Biomembrankläranlage, in: Vom Wasser 98, 2002, S. 133-144
- C. Wolf et al., Analysis of sulfonated naphthalene-formaldehyde condensates by ion-pair chromatography and their quantitative determination from aqueous environmental samples, in: Anal. Chem. 72, 2000, S. 5466-5472

## 6.25 Benzothiazole

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 144-148; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 69-71; HLUg 2003a (für 1999-2000), S. 155-159  
 Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 98-100

### I. Allgemeine Angaben

1996-2000 wurden vier ausgewählte Benzothiazole in hessischen Oberflächengewässern sowie im Ablauf kommunaler und industrieller Kläranlagen untersucht. Es handelte sich um

- 1,3-Benzothiazol (BT)
- 2-Methylbenzothiazol (MeBT)
- 2-Chlorbenzothiazol (2-CIBT)
- 2-Methylthiobenzothiazol (MeSBT).

Benzothiazol besteht aus einem Benzolring und einer heterocyclischen Azolverbindung, die ein Stickstoff- und ein Schwefel-Atom enthält. Benzothiazol und seine Derivate werden in sehr unterschiedlichen Bereichen, darunter als Vulkanisationshilfsmittel, eingesetzt und sind ubiquitär verbreitet; eine Hauptquelle in der Umwelt ist Abrieb von Gummi-Reifen. Die Benzothiazole sind z.T. nicht abbaubar und bioakkumulativ; einige der Verbindungen des Benzothiazolsystems wie 2-Methylthiobenzo-thiazol (MeSBT) sind ausgesprochen ökotoxisch. Zielwerte liegen nicht vor.

### II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.25.1: Benzothiazole – Messdaten 1996-2000</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe/ Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächengewässer</b> Wasser	Benzothiazole	1996-1998 1999-2000	13 Oberflächengewässer, 15 Messstellen 18 Oberflächengewässer, 19 Messstellen
<b>2. Kommunale Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	Benzothiazole	1996-2000	9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	Benzothiazole	1996-1998 1999-2000	6 IKA 2 IKA

### III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

#### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Benzothiazol und seine Derivate werden in unterschiedlichen Anwendungsbereichen eingesetzt. 1,3-Benzothiazol (BT) und 2-Methylthiobenzothiazol (MeSBT) können in der Umwelt auch als Abbauprodukte des Fungizids 2-(Thiocyanomethylthio)benzothiazol (TCMTB) bzw. von 2-Mercaptobenzothiazol (MBT, Vulkanisationsbeschleuniger) auftreten. Daher wird auch auf diese Derivate kurz eingegangen. Eine

Übersicht zu den Benzothiazolen und ihrem Vorkommen in der Umwelt geben u.a. Schmeigel (1995) und Krumwiede (2002). Zu 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) liegt ein BUA-Bericht (BUA 1991), zu MBT und seinem Quasi-Dimeren MBTS (2,2'-Dithiobisbenzothiazol), TCMTB und anderen Benzothiazolen eine Bewertung des UBA vor (UBA 1996). Diesen Quellen sind viele der nachfolgenden Angaben entnommen.

*1,3-Benzothiazol (BT)* wird wegen seines hohen Siedepunktes von 227 °C technisch manchmal als Lösungsmittel für bei hohen Temperaturen ablaufende Reaktionen eingesetzt. Größere Anwendungsbedeutung haben die verschiedenen, 2-substituierten Derivate des 1,3-Benzothiazols, so als Vulkanisationsbeschleuniger in der Gummiherstellung, als Biozide, als Korrosionsinhibitoren, als Grundstoff in der Farbstoffherstellung, als pharmakologisch aktive Substanz, als Stabilisatoren, Fällungshilfsmittel u.a.m.

Die zu *2-Mercaptobenzothiazol (MBT)* im BUA-Bericht (BUA 1991) und der Bewertung des UBA (UBA 1996) aufgeführten Verwendungen betreffen u.a. seinen Einsatz als Stabilisator von Filmemulsionen (Photobereich), als Sammler bei Flotation von Erzen, als Fällungsmittel für Schwermetallsalze (Laborbereich), Hilfsstoff bei der elektrochemischen Metallbeschichtung, als Korrosionsschutzmittel (Kühlwasserkreisläufe, Galvanik), als Antioxidans in Gummiartikeln und Schmierölen. Salze des MBT werden oder wurden u.a. als Zwischenprodukt bei der Herstellung von TCMTB, als Korrosionsschutzmittel in Kühlschmierstoffen und anderen Metallbearbeitungsflüssigkeiten oder Kühlwasserkreisläufen, als Korrosionsinhibitor in der Papierindustrie oder Vulkanisationsbeschleuniger verwendet. Nur einige dieser Verwendungen sind oder waren mengenmäßig von Bedeutung, ohne dass darüber im einzelnen quantitative Daten vorliegen. Mengenmäßig entscheidend ist die Verwendung von Benzothiazol-Derivaten in der Gummi-Industrie als Vulkanisationsbeschleuniger für Reifen und technische Gummi-Artikel wie Dichtungen, Schläuche, Kabelmäntel, Förderbänder, Schuhwerk usw..

MBT, seine Salze, MBTS sowie Benzothiazolsulfenamide wurden lt. UBA (1996) in der Bundesrepublik nicht hergestellt. Für Anfang der 90er Jahre wird in der gleichen Quelle ein Jahresbedarf in der Bundesrepublik von 3.500-5.000 t Derivate, bezogen auf den MBT-Gehalt, angegeben.

Umwelteinträge von MBT, MBTS und Folgeprodukten wie Benzothiazol und 2-Methylbenzothiazol (MeSBT) können bei der Vulkanisation und Herstellung von Kautschuk-Mischungen in Abluft und Abwasser auftreten, insbesondere aber durch Reifenabrieb (15 Prozent der Masse eines Autoreifens gelangen in die Umwelt). In Reifenabrieb wurden 124,3 mg Benzothiazol/kg gemessen, in Straßenstaub 4,4 mg Benzothiazol/kg (UBA 1996). Die Benzothiazol-Belastung von kommunalen Kläranlagen ist nach Krumwiede (2002) zu wesentlichen Teilen auf Straßenablaufwasser mit Reifenabrieb zurückzuführen, was auch in einem entsprechenden Emissionsszenario der OECD berücksichtigt wird (OECD 2004).

Als Abbauprodukt von 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) kann in dessen verschiedenen Anwendungsbereichen ebenfalls *2-Methylthiobenzothiazol (MeSBT)* entstehen. Ein wesentlicher Eintragspfad in die Umwelt ist hier ebenfalls Reifenabrieb. Baumann/Ismaier (1997) errechneten für die Bundesrepublik eine jährliche Freisetzungsmenge von 18,3 t MeSBT aus dieser Quelle.

Den Zusammenhang mit Reifenabrieb legen auch folgende Daten aus der Untersuchung von Schmegel (1995) nahe: Im städtischen Gebiet von Bremen lagen die Konzentrationen von sieben Benzothiazol(-Derivaten) an 14 Probenahmestellen in Gewässern unter 1 µg/L. Höhere Konzentrationen von 1-6 µg/L BT und MeSBT fanden sich im straßennahen Wallgraben (Stadtgraben) und einem Graben mit Regenablaufwasser der Autobahn. In einer wässrigen Straßenkanalprobe (Probe aus dem Reinigungswagen) und einer Sickerwasserprobe von einer Mülldeponieanlage waren die Gehalte an BT, MeBT und MeSBT mit ca. 60 µg/L bzw. 65-96 µg/L um zwei Zehnerpotenzen höher als in den restlichen Wasserproben. Im Schlamm aus Straßenkanälen wurden die drei Benzothiazole jeweils mit Konzentrationen von über 2 mg/kg TS analysiert.

Bester et al. (1997) fanden MeSBT und Benzothiazol in Nordseewasser-Proben von 1995 in Konzentrationen von 0,04-1,37 ng/L (MeSBT) und 0,03-1,23 ng/L (BT). Einige Benzothiazolderivate wurden im Seewasser der Arktis nachgewiesen; insofern muss das Benzothiazolsystem als persistent angesehen werden (UBA 1996).

*2-(Thiocyanomethylthio)benzothiazol (TCMTB)* wird als Ersatzfungizid für Chlorphenole in der Holz- und besonders der Lederindustrie eingesetzt. Wo es gegenwärtig z.B. in Lederkonservierungsmitteln wie „Preventol CR plus“ der Bayer AG vorkommt, wird es als Vorprodukt importiert (Bayer AG 2003). Für 1990 berichtete das UBA (1996) noch einen Abwassereintrag von 250 kg MBT/a aus der TCMTB-Herstellung bei der Bayer AG. Umweltfreisetzungen können bei der Verarbeitung auftreten (vgl. ZEMA 1998). In Gerberei-Abwässern sowie Klärschlämmen wurden sowohl TCMTB wie Benzothiazol und MeSBT gefunden (UBA 1996). TCMTB soll auch als Tributylzinn-Substitut verwendet werden (van Wezel/van Vlaardingen 2001).

*2-Methylbenzothiazol (MeBT)* ist eine Vorläufersubstanz für einige Cyaninfarbstoffe. Umweltfunde (Abwasser einer Teppichfabrik) hängen ev. mit der Transformation oder Verunreinigung entsprechender Farbstoffe zusammen (Schmegel 1995).

Zu *2-Mercaptobenzothiazol* als Ausgangsverbindung für umweltrelevante Benzothiazole liegen ein IUCLID-Datensatz (IUCLID 2001) sowie eine die neuere Literatur zusammenführende Toxizitätsabschätzung vor (Stock 2001). In der Bundesrepublik wird das aus MBT synthetisierte Herbizid Methabenzthiazuron nicht hergestellt und sind entsprechende Pflanzenschutzmittel auch nicht mehr zugelassen (Kussatz et al. 1999).

## 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

*Benzothiazol* (BT) ist mit 3 g/L in Wasser mäßig löslich. Bei einem log  $K_{ow}$  von 1,99 ist keine relevante Bioakkumulation zu erwarten. In Egel (Hirundinea) wurden Konzentrationen bis 1.400 µg/kg gemessen (UBA 1996; Schmegel 1995). Bei der Untersuchung von Gerbereiabwässern stellten Reemtsma et al. (1995) die Bildung von BT unter anaeroben Bedingungen aus nicht identifizierbaren Vorläufersubstanzen fest. Im aeroben Milieu wird BT gut abgebaut. Es kann den Autoren zufolge als leicht biologisch abbaubar klassifiziert werden (Reemtsma et al. 2002). Der Nachweis von BT in Oberflächengewässern sowie im Kläranlagenablauf deutet jedoch auf einen langsamen bzw. nicht vollständigen Abbau hin (Reemtsma et al. 1995). Photoabbau im Wasser ist offenbar ohne Bedeutung.

Für Benzothiazol werden akute Wirkkonzentrationen im mg/L-Bereich angegeben (Mikroorganismen: 10d-EC<sub>40</sub>, Respirationshemmung = 1,5 mg/L; 20h-EC<sub>50</sub>, Lumineszenzhemmung = 4,4 mg/L; Fische: 48h-LC<sub>50</sub> = 110 mg/L; nach UBA 1996). Benzothiazol ist als „wassergefährdend“ (WGK 2) eingestuft.

*2-Methylthiobenzothiazol* (MeSBT) hat eine geringere Wasserlöslichkeit (125 mg/L) als BT und ist mit einem log K<sub>ow</sub> von 3,1 lipophiler; Bioakkumulation ist zu erwarten. In Egeln wurden Konzentrationen bis von 2.200-10.900 µg/kg gemessen. In Labortest zum biologischen Abbau erwies sich MeSBT als nicht abbaubar (UBA 1996); es ist in der Kläranlage aerob biologisch schwer abbaubar. TCMBT wird unter aeroben Bedingungen zu MBT abgebaut, das seinerseits zu MeSBT methyliert werden kann (Reemtsma et al. 1995). Im anaeroben Milieu kann MeSBT zu MBT demethyliert werden (Krumwiede 2002).

MeSBT ist die toxischste der untersuchten Benzothiazol-Testsubstanzen. Im Leuchtbakterientest weist sie eine EC<sub>10</sub> von 1,8 µg/L auf (Schmegel 1995). Diese Konzentration liegt im Bereich der gemessenen Umweltkonzentrationen oder darunter. Als EC<sub>50</sub> für Lumineszenzhemmung werden Werte zwischen 160 µg/L (Schmegel 1995) bzw. 2 mg/L (Reemtsma et al. 1995) angegeben.

Zu den im Rahmen der orientierenden Messungen nicht analysierten *Vorläufer- und Abbauprodukten* von Benzothiazolderivaten gehören, wie bereits angeführt, TCMTB und MBT. *2-(Thiocyanomethyl-thio)benzothiazol* (TCMTB) hat eine Wasserlöslichkeit von 40 mg/L und einen log K<sub>ow</sub> von 3,12 (UBA 1996). Insofern ist Bioakkumulation zu erwarten. TCMTB wird im Wasser hydrolytisch (DT<sub>50</sub> bei pH 5 und 7 >35d, bei pH 9 2-3d) und photolytisch (DT<sub>50</sub> 1,5-3,9d) zu MBT abgebaut. In der Kläranlage erfolgt unter aeroben Bedingungen mikrobieller Abbau zu MBT, anaerob zu BT. Es wurde für TCMTB eine Daphnien-NOEC (21d) von 3,8 µg/L gefunden; der 96h-LC<sub>50</sub>-Wert für Fisch liegt bei 21 µg/L. Als maximal duldbare Gewässerkonzentration werden 0,38 µg/L vorgeschlagen (Reemtsma et al. 1995; van Wezel/van Vlaardingen 2001). *2-Mercaptobenzothiazol* (MBT), das als anaerobes Methylierungsprodukt von MeSBT und als Abbauprodukt von TCMTB auftreten kann, ist ebenfalls toxisch; die niedrigste NOEC liegt bei 41 µg/L (89d, Längenwachstum von Fisch-Larven), der 20h-EC<sub>50</sub> im Test auf Lumineszenzhemmung wird mit 0,12 mg/L angegeben (UBA 1996).

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Zielwerte für Benzothiazole liegen nicht vor.

### IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

Die folgende Analyse zeigt, dass die Benzothiazol-Befunde in Oberflächengewässern und im Ablauf von Kläranlagen stark von der Höhe der BG abhängig sind. Die BG betrug

- für Oberflächengewässer und kommunale Kläranlagenabläufe 1996 0,5 µg/L, in den beiden folgenden Jahren 0,1 µg/L, 1999/2000 0,05 µg/L;
- für industrielle Kläranlagen 1996 1 µg/L, 1997 0,1-0,5 µg/L und 1998-2000 0,5 µg/L.

#### 1. Benzothiazole im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1996-2000

Von 1996 bis 1998 wurden 13, 1999/2000 18 hessische Oberflächengewässer auf Benzothiazole beprobt.

Benzothiazol (BT), 2-Methylbenzothiazol (MeBT) und 2-Chlorbenzothiazol (2-CIBT) waren in allen Jahren nicht oder fast nicht nachweisbar, während 2-Methylthiobenzothiazol (MeSBT) 1996 nicht, nach Reduzierung der BG in einigen und mit erneuter Reduzierung der BG ab 1999 in rd. der Hälfte der Gewässerproben auffindbar war:

- BT war nur 1997 und 1999 je zweimal mit 0,23 µg/L im Schwarzbach, 0,17 µg/L in der Diemel und mit je 0,07 µg/L in Gersprenz und Mümling nachzuweisen.
- MeBT wurde überhaupt nicht oberhalb der BG gefunden.
- 2-CIBT trat einmal mit 0,7 µg/L (Modau, 1997) auf.
- MeSBT: 1997 drei (0,11-0,17 µg/L), 1998 zwei positive Befunde (0,12-0,2 µg/L). 1999 wurde MeSBT in 7 von 19 Proben mit 0,05-0,11 µg/L nachgewiesen, 2000 in 9 von 19 Proben (0,05-0,16 µg/L). Das Maximum von 0,2 µg/L wurde 1998 im Schwarzbach registriert, die übrigen Höchstwerte in Weschnitz und Rodau.

*Vergleichswerte:* Im Jahresverlauf 1996/1997 wurde die Elbe im Längsverlauf beprobt. MeSBT konnte über das ganze Jahr in allen untersuchten Proben mit Werten zwischen 0,01 und 0,06 µg/L (Mittelwerte: 0,022-0,043 µg/L) nachgewiesen werden. Bei der Einmündung der Mulde in die Elbe traten höhere Werte (0,05-0,38 µg/L, MW 0,143 µg/L) auf (Details: HLFU 1997, 1999). 2001 fand sich das in den hessischen Gewässerproben nicht nachweisbare 2-Methylbenzothiazol in zwei von 16 Proben aus Werra, Saale, Weißer Elster und Unstrut in Konzentrationen von 0,02-0,03 µg/L (vgl. HLUG 2003a), also unterhalb der bei den Orientierenden Messungen gegebenen BG von 0,05 µg/L.

## 2. Benzothiazole im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 1996-2000

1996 bis 2000 wurden die Abläufe von neun *kommunalen Kläranlagen* überprüft.

- *Benzothiazol* konnte ab 1997 gelegentlich, ab 1999 häufig nachgewiesen werden. Wegen der niedrigeren BG von 0,05 µg/L sind die Werte für 1999/2000 am aussagefähigsten: 11 von 18 Messwerten lagen in diesen beiden Jahren über der BG zwischen 0,05 und 0,24 µg/L. Die Mittelwerte betragen 0,07 bzw. 0,08 µg/L. Die relativ niedrigen Konzentrationen konnten in den Vorjahren bei höherer BG gar nicht (1996) bzw. nur teilweise (1997/98: 4 von 18 Messwerte oberhalb 0,1 µg/L) detektiert werden.
- *2-Methylbenzothiazol (MeBT)* und *2-Chlorbenzothiazol (2-CIBT)* traten in keinem Ablauf auf.
- *2-Methylthiobenzothiazol (MeSBT)* war 1996 nur mit zwei Werten von 0,5 bzw. 1,5 µg/L nachweisbar und wurde ab 1997 (BG = 0,1 µg/L bzw. 1999/2000 = 0,05 µg/L) stets gefunden. Die Werte lagen zwischen 0,1 und 7,8 µg/L, die Mittelwerte zwischen 0,94 und 1,41 µg/L. Der Mittelwert für die einzelnen Kläranlagen aus den Messwerten für die Jahre 1997-2000 beträgt i.d.R. zwischen 0,18 und 0,53 µg/L; zwei der kommunalen Kläranlagen fallen mit Mittelwerten von 2,45 µg/L (Fulda-Gläserzell) bzw. 5,79 µg/L (Hanau) deutlich aus dem Rahmen. Bei der KKA Fulda-Gläserzell wird dies durch einen ungewöhnlich hohen Wert (5,36 µg/L, 2000) bewirkt, während bei der KKA Hanau 1997-2000 stets Werte zwischen 4,1 und 7,8 µg/L auftraten, also mehr als das Zehnfache der sonst üblichen Belastungen.



An *industriellen Kläranlagen* wurden 1996-1998 sechs, 1999/2000 nur zwei überprüft. Die BG war, wie o.a., deutlich höher als bei den KKA und Oberflächengewässern (1996 1 µg/L, 1997 0,1-0,5 µg/L, sonst 0,5 µg/L). Dies schränkt die Vergleichbarkeit mit den KKA und die Aussagefähigkeit der Messergebnisse ein.

- *Benzothiazol* war oberhalb der BG von 0,5 µg/L nur 1997/1998 bei I11 mit je 2,2 µg/L und 1997 bei I31 (1,6 µg/L; kein Gummi-Betrieb) nachweisbar.
- *2-Methylbenzothiazol* wurde einmal mit 0,11 µg/L bei I11 (1997) gefunden, *2-Chlorbenzothiazol* in keinem Fall.
- *2-Methylthiobenzothiazol* (MeSBT) trat nur 1997 bei I11 (0,28 µg/L) und I31 (0,26 µg/L) auf.

Fazit: Benzothiazole konnten nur in zwei von sechs IKA 1997 und einmal 1998 nachgewiesen werden und lagen sonst unter 0,5 µg/L bzw. 1 µg/L (1996).

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Für die untersuchten Benzothiazole liegen keine Zielwerte vor.

### *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Der häufigere Nachweis einzelner Benzothiazole in Oberflächengewässern und Abläufen von Kläranlagen gelingt nur bei einer BG unter 0,1 µg/L. Da die BG bis 1998 darüber lag, sind Tendaussagen nicht möglich.

Die in hessischen Oberflächengewässern gefundenen Konzentrationen an MeSBT – die am häufigsten nachgewiesene Benzothiazol-Verbindung – lagen meist im zwei-stelligen ng/L-Bereich. Dies entspricht Vergleichsdaten aus der Elbe (Fooken/Stachel 2000). Die hessischen Maxima um 0,1-0,2 µg/L stammten aus kleineren, schmutzwasserreichen Gewässern und lagen über den in der Elbe 1996 gefundenen MeSBT-Höchstwerten (<0,1 µg/L) mit Ausnahme des Mündungsbereichs der Mulde in die Elbe (dort Maximum 0,38 µg/L).

2-Methylbenzothiazol (MeBT) war in den hessischen Gewässern auch bei einer BG von 0,05 µg/L nicht nachweisbar. Positive Einzelbefunde aus Unstrut und Weißer Elster waren kleiner als 0,05 µg/L. Insgesamt gesehen sind die hessischen Messwerte nicht auffällig.

### *3. Zusammenfassende Bewertung*

Einzelne Benzothiazole, insbesondere MeSBT, sind in Oberflächengewässern im zwei- bis dreistelligen ng/L-Bereich nachweisbar. Benzothiazol (BT) tritt im Ablauf kommunaler Kläranlagen mit Mittelwerten um 80 ng/L (BT) auf und wurde bei zwei IKA-Abläufen im µg/L-Bereich gefunden. MeSBT wird normalerweise mit Mittelwerten von 180-530 ng/L (MeSBT) bei KKA nachgewiesen, bei einzelnen kommunalen Kläranlagen auch mit MW zwischen 2,5 und 5,8 µg/L. Für die Belastung der Oberflächengewässer ist der Eintrag primär über kommunale Abwässer offenbar entscheidend. Hierfür sprechen auch die Untersuchungen über Ablaufwasser von Straßen (Reifenabrieb).

Die vorliegenden Angaben zur aquatischen Toxizität von Benzothiazolen sind insgesamt ungenügend. Die in Hessen für MeSBT in mehreren Fällen nachgewiesenen

Gewässerkonzentrationen oberhalb 100 ng/L liegen nur um eine Zehnerpotenz unter dem niedrigsten bekannt gewordenen Wirkwert für aquatische Organismen (1,8 µg/L). Bei Kläranlagenabläufen treten MeSBT-Konzentrationen in der Größenordnung dieses Wertes auf. Angesichts fehlender Daten zu chronischer Toxizität, Gen-toxizität u.a. Effekten ist ein Sicherheitsfaktor von 1000 anzusetzen, woraus eine provisorische Zielvorgabe von 2 ng/L abzuleiten wäre (vgl. HLFU 1997). Es liegen mithin keine ausreichenden Sicherheitsabstände vor, so dass von einer Umweltge-fährdung durch MeSBT gesprochen werden muss. Bei Benzothiazol (BT) beträgt der gemessene Höchstwert in Oberflächengewässern 0,23 µg/L, der niedrigste berichte-te Wirkwert 1,5 mg/L. Der Abstand ist auch hier geringer als 1000. Insgesamt ist eine Minderung der Benzothiazol-Einträge in Gewässer angezeigt, die auf der Verwen-dungsseite (Vulkanisationsbeschleuniger, Belastung aus Reifenabrieb) einsetzen müsste.

## **VI. Lit.**

- W. Baumann/M. Ismeier, Exemplarische Erfassung der Umweltexposition ausge-wählter Kautschukderivate bei der bestimmungsgemäßen Verwendung in Rei-fen und deren Entsorgung. Endbericht zum UBA-FE-Vorhaben 20602081, In-stitut für Umweltforschung (INFU), Dortmund 1997
- Bayer AG, Dr. K.D. Stroech, schriftl. Mitt. v. 13.3.2003
- K. Bester et al., Results of non-target screening of lipophilic organic pollutants in the German Bight I: benzothiazoles, in: Sc. Tot. Environ. 207, 1997, S. 111-118
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Mercaptobenzothiazol. (2-(3-H)-Benzothiazolthion) und Salze, BUA-Stoffbericht 74, Weinheim [VCH] 1991
- C. Fooker/B. Stachel, Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994-1999, ARGE Elbe (Arbeitsgemein-schaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2000
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersu-chungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewäs-sern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HlfU, Umweltplanung, Ar-beits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Ori-entierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwäs-sern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließ-gewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Foo-ken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landes-weite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergeb-nisse, HLUG [Wiesbaden 2003]
- IUCLID Data Set Benzothiazole-2-thiol, CAS No. 205-736-8, 5. 11. 2001

- D. Krumwiede, Umwelteintrag von Benzothiazolen aus dem Reifenabrieb über Kanalisation und Kläranlage und vergleichende Untersuchungen zu umweltrelevanten Eigenschaften von Benzothiazolen, Benzimidazolen und Benzoxazolen, Diss. FB Biologie/Chemie Univ. Bremen, 2002
- C. Kussatz et al., Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Umweltbundesamt, Texte 76/99, Berlin 1999
- OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development), Emission Scenario Document on Additives in Rubber Industry. OECD Environmental and Health and Safety Publications. Series on Emission Scenario Documents No. 6, Paris 2004 (ENV/JM/Mono(2004)11)
- T. Reemtsma et al., Microbial Transformation and Biological Effects of Fungicide-Derived Benzothiazoles Determined in Industrial Wastewater, in: Environ. Sci. Technol. 29, 1995, S. 478-485
- T. Reemtsma et al., Removal of Sulfur-Organic Polar Micropollutants in a Membrane Bioreactor Treating Industrial Wastewater, in: Environ. Sci. Technol. 36, 2002, S. 1102-1106
- C. Schmegel, Struktur-Wirkungsbeziehungen in der prospektiven Analyse von Umweltgefährdungen am Beispiel der Substanzklasse der Benzothiazole, Diss. FB Biologie/Chemie Univ. Bremen, 1995
- F. Stock, Beurteilung der ökotoxikologischen Risiken verschiedener Vulkanisationsbeschleuniger. Vergleich der gesetzlich vorgeschriebenen Methode mit einer multidimensionalen Methode, Dipl. Arbeit FB Biologie/Chemie Univ. Bremen, 2001
- UBA (Umweltbundesamt) 1996: J. Ahlers et al., Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt, Teil II, Umweltbundesamt, Texte 38/96, Berlin 1996
- A.P. van Wezel/P. van Vlaardingen, Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for antifouling substances Irgarol 1051, dichlofluanid, ziram, chlorothalonil and TCMTB, Riksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven/NL, 2001
- ZEMA („Zentrale Störfallmelde- und Auswertestelle für Störfälle und Störungen in Verfahrenstechnischen Anlagen“ im Umweltbundesamt), [www.infosis.bam.de/zema\\_barrierefrei/index.php](http://www.infosis.bam.de/zema_barrierefrei/index.php), Eintrag Nr. 291

## 6.26 Siloxane

Vorhergehende Berichte: HlFU 1999 (für 1997-1998), S. 72-74  
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 101-103

### I. Allgemeine Angaben

Aus der Gruppe der organischen Siliciumverbindungen (Siloxane) wurden 1997 vier Verbindungen überprüft. Es handelte sich um drei lineare und eine cyclische Siloxan-Verbindung, die insgesamt als flüchtig eingestuft werden:

Lineare Polydimethylsiloxane (PDMS):	Cyclische Methylsiloxane:
Hexamethyldisiloxan (L2)	Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS; D4)
Octamethyltrisiloxan (L3)	
Decamethyltetrasiloxan (L4)	

Die Substanzgruppe wurde auf Grund ihrer hohen Verwendungsmenge, der wasserrelevanten offenen Anwendung, der hohen Toxizität einzelner Siloxan-Derivate, der geringen Bioabbaubarkeit, hohen Absorbierbarkeit, hohen Biokonzentration sowie der extremen Flüchtigkeit, die einen ubiquitären Eintrag aus der Luft in das Wasser vermuten lässt, in das Messprogramm aufgenommen.

### II. Verfügbare Messdaten

Es liegen Siloxan-Messungen für das Jahr 1997 aus 13 Oberflächengewässern sowie aus 9 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagenabläufen vor (vgl. Übers. 6.26.1).

Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe/Parameter	Jahre	Anmerkungen
<b>1. Oberflächengewässer</b> Wasser	L2, L3, L4, D4	1997	13 Oberflächengewässer
<b>2. Kommunale Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	L2, L3, L4, D4	1997	9 KKA
<b>3. Industrielle Kläranlagen</b> Ablauf (Wasser)	L2, L3, L4, D4	1997	6 IKA

### III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Siloxane sind Sauerstoffverbindungen des Siliciums mit der allgemeinen Formel  $H_3Si-[O-SiH_2]_n-O-SiH_3$  (dabei gilt:  $n = 0$ : Disiloxane;  $n = 1$ : Trisiloxane;  $n = 2$ : Tetrasiloxane, usw.). Die H-Atome können durch organische Reste ersetzt sein. Die Polymerisationsprodukte dieser Siloxane bezeichnet man als Silikone (Polyorganosiloxane). Lineare Methylsiloxane werden mit „L“, cyclische mit „D“ abgekürzt.

### 1. Umwelteinträge und Vorkommen

Silikone werden in unterschiedlichen Formen hergestellt und lassen sich je nach chemischer Zusammensetzung und entsprechenden physikalisch-chemischen Eigenschaften in Öle, Harze und Kautschuke einteilen (Übersicht: Moretto et al. 2003).

Bei den Silikonölen handelt es sich um lineare Diorganopolysiloxane. Die 1997 gemessenen *drei linearen Siloxane* gehören zu den Polydimethylsiloxanen (PDMS), die mit rd. 80 Prozent (Grümping 1999) den größten Anteil der kommerziell hergestellten Silikone darstellen. Silikonöle kommen in umweltoffenen Anwendungen als Öl oder in Form von Folgeprodukten wie Emulsionen, Silikonpasten oder Silikonfetten in sehr vielen Bereichen zum Einsatz: Als Gleitmittel, Hydrauliköle, Lacke, Textilhilfsmittel, bei Kosmetikprodukten, als Entschäumer in Waschmitteln, als Poliermittel für Autolacke, Leder und Möbel u.a.m. In Medizin und Kosmetik dienen sie als Bestandteile von Hautschutzsalben, Salbengrundlagen, zur Frisurstabilisierung, als Fixatur für Duftstoffe und Bestandteil von Zahnpasten. Kurzkettige Silikonöle mit weniger als 10 Siloxaneinheiten gelten als flüchtig (Volatile Methylsiloxane, VMS).

Hexamethyldisiloxan (L2) ist eine farblose Flüssigkeit, die hauptsächlich als Zwischenprodukt (Endblocker zur Begrenzung des Polymerisationsgrades bei Silikon-Herstellung), ferner in verschiedenen Spezialanwendungen wie z.B. als Standard in der NMR-Spektroskopie, als Löse- oder auch als Kühlmittel eingesetzt wird. Die anderen linearen niedermolekularen PDMS haben technisch geringere Bedeutung und finden in Spezialanwendungen u.a. der Kosmetikindustrie Verwendung.

Der Gebrauch von niedrigviskosen Silikonölen in Produkten der privaten Konsumtion ist gewässerrelevant. Studien aus den USA zufolge wurden etwa 14 Prozent des PDMS-Produktionsvolumens über den Abwasserpfad entsorgt. Wegen ihrer hohen Flüchtigkeit sind die in Gewässern nachgewiesenen VMS-Konzentrationen jedoch gering. Dies gilt, trotz ihrer Adsorptionsneigung, auch für die Anreicherung im Sediment. (Grümping 1999)

Bei dem vierten gemessenen Siloxan, dem *Octamethylcyclotetrasiloxan* (OMCTS, D4), handelt es sich um eine cyclische Verbindung, die zu 90-95 Prozent als Zwischenprodukt zur Synthese der PDMS und anderer großmolekularer Silikone dient. Hauptverwendung von OMCTS als Endprodukt war in der Vergangenheit der Lösemittlersatz bei Deo-Rollern. Es ist wegen der 2001 erfolgten Einstufung als fertilitätsmindernd (Repr. Cat. 3 nach 2001/59/EG; vgl. TRGS 905) nach Herstellerankunft weitgehend durch D5 (Decamethylcyclopentasiloxan) ersetzt worden (Dow Corning 2003).

Die Produktions- bzw. Verarbeitungsmenge von OMCTS wurde für Mitte der 90er Jahre mit 30.000 t/a (Bundesrepublik) angegeben, wovon aber nur ca. 5 Prozent auch als Endprodukt eingesetzt wurden (Rest: Zwischenprodukt). Damalige Hersteller/Verarbeiter: Dow Corning Europe, Wacker-Chemie Burghausen (HLfU 1999; Dow Corning 2003).

### 2. Stoffeigenschaften, Toxizität

OMCTS – für die Substanz ist auch die Abkürzung D4 üblich – gehört zu den niedermolekularen leichtflüchtigen Methylsiloxanen. Die Verbindung ist unpolar und hat einen  $\log K_{ow}$  von 5,1 (Hobson/Silberhorn 1995), was Bioakkumulation bzw. Geoakkumulation erwarten lässt. In der neueren Literatur werden die Henry-Konstante mit

3,4 bei Normalbedingungen und der Dampfdruck mit 1,2 - 1,33 hPa angegeben (Dow Corning S.A. 2003; Grümping 1999). Die Wasserlöslichkeit ist mit 74 µg/L gering. Wegen dieser geringen Löslichkeit, des hohen  $\log K_{ow}$  und der sehr hohen Flüchtigkeit wird angenommen, dass die aus der Anwendung von OMCTS resultierende Belastung über den Wasserpfad nur vorübergehender Natur ist. Die VMS wandern bevorzugt aus dem Wasser in die Atmosphäre. Dort unterliegen sie einem relativ raschen Abbau durch Hydroxyl-Radikale. Es wird für OMCTS bei einer Verdunstungsrate ( $k_v^c/k_v^0$ ) von 0,57 eine Halbwertszeit in Oberflächengewässern zwischen 3 Stunden und 6 Tagen angenommen (Hobson/Silberhorn 1995). Dabei zeigt OMCTS neben der starken Tendenz zur Verflüchtigung auch eine starke Tendenz zur Adsorption, so dass eine rasche Bindung an Schwebstoff und Sediment zu vermuten ist (Ternes et al. 2003; Hobson/Silberhorn 1995 schätzen, dass >50 Prozent des OMCTS im Kläranlagen-Abfluss an organische Materie gebunden sind). Es wird jedoch meist angenommen, dass die niedermolekularen VMS (darunter OMCTS) sich bereits im Kläranlagenzufluss fast vollständig aus dem Abwasser verflüchtigen und nur in geringer Konzentration an Klärschlamm adsorbieren (ca. 1,5 Prozent lt. Grümping 1999). Bei der Klärschlammbehandlung vermindert sich dieser Gehalt durch Verflüchtigung weiter, wobei sich die VMS im Faulgas anreichern (Schröder 1997; Rossol et al. 2003)<sup>1</sup>.

Ein Bioabbau von OMCTS im Wasser konnte nicht festgestellt werden; der Biokonzentrationsfaktor (BCF) lag bei 12.400 (Hobson/Silberhorn 1995). Grümping (1999) fand Hinweise auf einen (in der Literatur sonst weitgehend verneinten) Bioabbau von kurzkettigen Siloxanen (VMS) in organischen Matrices. Chemischer Abbau im Boden an Tonmineralien wurde dagegen vielfach nachgewiesen. Daher ist unterschiedliches Verhalten von Siloxanen in Klärschlamm und in Böden zu beobachten.

Die niedrigste ermittelte NOEC für OMCTS im Wasser (Regenbogenforelle) lag für akute und chronische Toxizität bei 4,4 µg/L. Bezüglich Sediment-Toxizität wurde für die Mücke eine 14d-NOEC von 54-120 mg OMCTS/kg Sediment ermittelt. Das um 5 bis 6 Größenordnungen höhere Toxizitätspotential von OMCTS im Vergleich zu höhermolekularen PDMS wird mit der unterschiedlichen Molekülgröße und dadurch verminderter Membrangängigkeit erklärt (Hobson/Silberhorn 1995; Grümping 1999). Die akute Toxizität von OMCTS ist gering. Zu weiteren Daten zur aquatischen Toxizität sh. die angeführte Literatur.

Bei Untersuchungen zur endokrinen Aktivität von Organosiloxanen zeigten sich im Gegensatz zu den phenylsubstituierten Verbindungen die Derivate mit einer H-, Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe anstelle des Phenyls als inaktiv (Gülden et al. 1997). Untersuchungen zur Kanzerogenität liegen nicht vor, Hinweise auf ein gentoxisches Potential wurden nicht gefunden. OMCTS hat sich jedoch als fertilitätsmindernd (Repr. Cat. 3 nach 2001/59/EG) erwiesen (TRGS 905; BAuA 2001).

Auf Grund dieser Befunde wird OMCTS als R62 (Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen; daher Gefahrensymbol Xn: Gesundheitsschädlich) und

---

<sup>1</sup> In der Vergangenheit traten verschiedentlich bei mit Faulgas oder Deponiegas betriebenen Blockheizkraftwerken Probleme an Gasmotoren durch siliciumhaltige Ablagerungen auf. Das in Faulbehältern von Klärwerken produzierte Faulgas stellte sich als Quelle des Siliciums heraus. Im Einzugsbereich von Emscher und Lippe konnte ein Hersteller von Kosmetika als Haupteinleiter von Siloxanen ermittelt werden. Nach Verminderung des Kläranlagenzuflusses von Siloxanen durch Inbetriebnahme einer Ultrafiltrationsanlage bei dem Verursacherbetrieb wurden nur noch geringe Siliciumkonzentrationen im Faulgas beobachtet. (Rossol et al. 2003)

R53 (Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben) eingestuft; Wassergefährdungsklasse 2 (Dow Corning S.A. 2003; Wacker-Chemie 2004).

*Polydimethylsiloxane (PDMS)*: Die hier untersuchten *kurzkettigen* linearen PDMS (L2-L4) gehören ebenfalls zu den niedermolekularen flüchtigen Methylsiloxanen (VMS) mit hohem Dampfdruck. Er beträgt im Fall von Hexamethyldisiloxan 42 hPa (Dow Corning S.A. 2003). Sie werden wie die cyclischen Vertreter in Deponiegasen nachgewiesen und gehen (anders als die hier nicht in Rede stehenden höhermolekularen, nichtflüchtigen PDMS mit mehr als 10 Siloxaneinheiten) aus dem Wasser in die Atmosphäre über, zeigen aber auch eine starke Adsorptionsneigung. Hinsichtlich des VMS-Abbaus und dabei relevanter mikrobieller Prozesse gilt das gleiche, was oben über OMCTS gesagt wurde. Die PDMS stören die Abbauleistung von biologischen Kläranlagen nicht und werden selbst biologisch nicht abgebaut. Das Biokonzentrationspotential nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu. (Griessbach/Lehmann 1999; Grümping 1999; Dow Corning Corp. 1999).

*Hexamethyldisiloxan* ist mit einem LC<sub>50</sub>-Wert (96h) von 0,46 mg/L (Fisch [*Oncorhynchus mykiss*]), einem EC<sub>50</sub>-Wert (72h) für Invertebraten (*Daphnia magna*) von 0,79 mg/L und einem EC<sub>50</sub>-Wert (96h) für Algen (*Selenastrum capricornutum*) von >0,93 mg/L als Stoff eingestuft, der sehr giftig für Wasserorganismen ist und in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben kann (R50/53; dementsprechend Gefahrensymbol N, Umweltgefährlich und Wassergefährdungsklasse 2. (Dow Corning S.A. 2003)

Die beiden anderen linearen PDMS *Octamethyltrisiloxan* und *Decamethyltetrasiloxan* sind als R53 (Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben) sowie in Wassergefährdungsklasse 1 eingestuft. (Dow Corning S.A. 2003)

### 3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Siloxane liegen keine Zielwerte vor.

## IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

### 1. Siloxane im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1997

Aus der Gruppe der flüchtigen Siloxane konnte 1997 in den hessischen Oberflächengewässern bei jeweils 15 Messwerten nur Octamethylcyclotetrasiloxan in einem Fall mit 0,7 µg/L in der Modau nachgewiesen werden. Alle anderen Derivate lagen unter der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/L.

### 2. Siloxane im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 1997

In den Abläufen von 9 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagen waren die vier Siloxane bei einer BG von 0,1 µg/L nicht nachweisbar.

*Vergleichswerte*: Im Rahmen einer Monitoring-Studie in den USA wurden in Zuflüssen von Kläranlagen 2-7 µg/L OMCTS gemessen, was weniger als 5 Prozent der dort verbrauchten OMCTS-Menge entspricht. Im Klärschlamm wurden Konzentrationen von 16,6 mg/kg ermittelt. Im Ablauf von Kläranlagen waren dagegen nur 0,06-0,41 µg/L OMCTS nachweisbar, was im Vergleich zum Zulauf einer Verminderung um 95 Prozent entspricht (Hobson/Silberhorn 1995). Unter der Annahme einer Bioverfügbarkeit von 50 Prozent und eines Verdünnungsfaktors von 3 liegen die von den

genannten Autoren geschätzten Konzentrationen von OMCTS in Oberflächenwasser im Bereich von 0,01-0,068 µg/L.

## **V. Bewertung**

### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Es gibt keine Zielvorgaben für Siloxane in Schwebstoff oder Wasser. Hilfsweise kann die Konzentration in der Wasserphase mit in der Literatur angeführten Toxizitätsdaten verglichen werden. Die NOEC für das aquatoxisch relevanteste Siloxan, OMCTS, liegt bei 4,4 µg/L. In den hessischen Gewässern lagen alle 1997 gemessenen Konzentrationen von OMCTS unter der BG von 0,1 µg/L.

### *2. Belastungstrend und Vergleichsdaten*

Eine Tendaussage ist nicht möglich, da nur Messdaten aus 1997 vorliegen. Ebenso fehlen Vergleichsdaten.

### *3. Zusammenfassende Bewertung*

Nach den vorliegenden Daten stellen Siloxane in der Wasserphase keine Gefahr für Oberflächengewässern dar. Da bei den stark hydrophoben Siloxanen neben dem Ausgasen aus dem Wasser auch Adsorption an Feststoff auftritt, müssten für eine abschließende Beurteilung Daten zu Schwebstoffgehalten (und Klärschlammgehalten) herangezogen werden, die jedoch nicht verfügbar sind.

## **VI. Lit.**

- BAuA 2001: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Begründungen zur Bewertung von Stoffen als krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend: Octamethylcyclotetrasiloxan (D4), Ausgabe März 2001
- Dow Corning 2003: Dow Corning GmbH, Wiesbaden, pers. Mitt. Februar 2003
- Dow Corning Corp. 1999, An Overview of Volatile Methylsiloxane (VMS) Fluids in the Environment, Last revision 12/99
- Dow Corning S.A. 2003: Sicherheitsdatenblätter Dow Corning 200(R)Fluid, 0.65 CST (= Hexamethyldisiloxan, CAS-Nr. 107-46-0); Dow Corning 200(R)Fluid, 1 CST (= Octamethyltrisiloxan, CAS-Nr. 107-51-7); Dow Corning 200(R)Fluid, 1.5 CST (= Decamethyltetrasiloxan 98,0%, CAS-Nr. 141-62-8); Dow Corning 200(R)244 Fluid (= Octamethylcyclotetrasiloxan 99,0%, CAS-Nr. 556-67-2)
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- E. F. C. Griessbach/R. G. Lehmann, Degradation of Polydimethylsiloxane Fluids in the Environment – a Review, in: Chemosphere 38, 1999, S. 1461-1468
- R. Grümping, Umweltrelevante Studien zur Verteilung und zum Verhalten von Methylsiloxanen, München 1999 [Diss. Gesamthochschule Essen 1999]
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG [Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie] 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen



- Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG, Wiesbaden [2003]
- J. F. Hobson/E. M. Silberhorn, Octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS), a case study: summary and aquatic risk assessment, in: *Environmental Toxicology and Chemistry* 14, 1995, 1667-1673
- H.-H. Moretto et al., Silicones, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Compl. Revised Ed., Vol. 32, Weinheim [Wiley-VCH] 2003, S. 531-570
- D. Rossol et al., Siloxane im Faulgas. Erfahrungen mit verschiedenen Gasreinigungsverfahren bei Emschergenossenschaft und Lippeverband, in : *KA – Abwasser, Abfall* 50, 2003, Nr. 8, S. 1043-1051
- H. F. Schröder, Biochemisch schwer abbaubare organische Stoffe in Abwässern und Oberflächenwässern – Vorkommen, Bedeutung und Elimination, Aachen 1997
- Th. A. Ternes et al., Körperpflegemittel in der aquatischen Umwelt. Eine bisher vernachlässigte Stoffgruppe, in: *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 15, 2003, S. 169-180
- TRGS 905: Technische Regeln für Gefahrstoffe. Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe, *Bundesarbeitsblatt* H. 3/2001, S. 97 ff.
- Wacker-Chemie 2004: Wacker-Chemie GmbH, Sicherheitsdatenblatt Cyclen D4 (Octamethylcyclotetrasiloxan), München 2004