



Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen



Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

**Untersuchungen zum Eintrag und zur
Elimination von gefährlichen Stoffen
in kommunalen Kläranlagen**

Düsseldorf, März 2004

Impressum

Herausgeber:
Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

Verantwortlich:
MUNLV, Abteilung IV
Dr. Harald Friedrich, Dr. Viktor Mertsch,
Dr. Ulrike M. Grüter
Schwannstraße 3
40476 Düsseldorf
Tel. 02 11-4 56 60
Fax 02 11-4 55 66-3 88
E-Mail: poststelle@munlv.nrw.de

Inhaltliche Bearbeitung:
Universität Dortmund
Fachbereich Chemietechnik,
Lehrstuhl Umwelttechnik
Prof. Dr. Hans Fahlenkamp,
Dipl.-Ing. Tobias Nöthe
Emil-Figge-Straße 70
44221 Dortmund



Dr. Thomas Ries, Dipl.-Ing. Christoph B. Hannich,
Dipl.-Ing. Claudia Peulen
Graeffstraße 5
50823 Köln
Tel. 02 21-5 74 02-7 11
Fax 02 21-5 74 02-7 48
E-Mail: info@dpu.de

Beteiligte Laboratorien:
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
Dr. Hans-Dieter Stock, Rolf Reupert
Auf dem Draap 25
40221 Düsseldorf

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Dr. Joachim Danzig, Dr. Edda Möhle
Osterfelder Straße 3
46047 Oberhausen

Universität Dortmund
Institut für Umweltforschung
Prof. Dr. Michael Spittler
Otto-Hahn-Straße 6
44221 Dortmund

TÜV Süddeutschland
Schelsenweg 6
41238 Mönchengladbach

Stadtentwässerungsbetriebe Düsseldorf
Dr. Claus-Henning Rolfs, Dr. Bernd Pehl

Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR
Dipl.-Ing. Otto Schaaf, Dr. Andrea Poppe

Gestaltung:
ID-Kommunikation
Agentur für umweltorientierte Kommunikation
Projektbearbeitung:
Susanne Haupt, Michael Kleinböhl, Bianca Radke
S 1, 1
68161 Mannheim
Tel. 06 21-10 29 24
Fax 06 21-10 29 91
E-Mail: id-kommunikation@t-online.de

Fotos:
Hubert Harst, P. Dannewitz StEB,
JF Fotodesign

Herstellung:
Greiserdruck GmbH & Co. KG
Karlsruher Straße 22
76437 Rastatt
Tel. 0 72 22-105-0
Fax 0 72 22-105-137
www.greiserdruck.de

ISBN 3-9808617-6-7

1	Einleitung	21
1.1	Thema und Ziel des Forschungsvorhabens	22
1.2	Veranlassung	22
1.3	Vorgehensweise	24
1.3.1	Projektablauf	24
1.3.2	Beteiligte Institutionen	26
1.3.3	Betrachtete Kläranlagen	27
1.3.3.1	GKW Köln-Stammheim	27
1.3.3.2	KW Düsseldorf-Süd	31
1.3.4	Probenahme	34
1.3.5	Analytik	40
2	Literaturrecherche	41
2.1	Einleitung	42
2.1.1	Ursprung des Anhangs X der EU WRRL	43
2.1.2	Stoffgruppen des Anhangs X und ihre Eintragswege in die Umwelt	46
2.1.3	Weitere wasserrelevante Substanzen	49
2.1.4	Auswertung des Berichtes zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG	51
2.2	Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL	56
2.2.1	Alachlor	56
2.2.2	Atrazin	57
2.2.3	Bromierte Diphenylether (PBDE)	59
2.2.4	C ₁₀₋₁₃ -Chloralkane	61
2.2.5	Chlorfenvinphos	63
2.2.6	Chlorpyrifos	64
2.2.7	Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	65
2.2.8	Diuron	67
2.2.9	Endosulfan	69
2.2.10	Hexachlorbenzol	71
2.2.11	Hexachlorbutadien	73
2.2.12	Isoproturon	74
2.2.13	Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan)	76
2.2.14	Nonylphenol/Octylphenol	78
2.2.15	Pentachlorbenzol	80
2.2.16	Pentachlorphenol	82
2.2.17	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	84
2.2.18	Schwermetalle	88
2.2.19	Simazin	91
2.2.20	Organozinnverbindungen – Tributylzinn	93

Inhalt

2.2.21	Trichlorbenzole	95
2.2.22	Trifluralin	97
2.3	Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen	99
2.3.1	Organophosphate (Phosphororganische Flammschutzmittel)	99
2.3.2	Pharmaka	101
2.3.3	Moschusduftstoffe	103
2.3.4	Desinfektionsmittel	105
2.3.5	Hormonell aktive Substanzen	106
2.3.6	Komplexbildner	108
2.3.7	Bisphenol A	111
2.3.8	Dioxine/Furane	113
2.3.9	Lineare Alkylbenzolsulfonate	115
2.3.10	AOX – Summenparameter versus Einzelanalytik	117
2.4	Fazit der Literaturrecherche für die Projektentwicklung	120
3	Ergebnisse des Forschungsvorhabens	123
3.1	Lineare Alkylbenzolsulfonate	124
3.1.1	Darstellung der Ergebnisse	124
3.1.1.1	Messergebnisse im Zu- und Ablauf	124
3.1.1.2	Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserwegs	128
3.1.1.3	Ergebnisse im Faulschlamm	129
3.1.1.4	Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen	130
3.1.2	Bewertung der Ergebnisse	131
3.1.2.1	Bewertung der Reduzierung über die Kläranlage	131
3.1.2.2	Bewertung der Ablaufkonzentrationen	131
3.1.2.3	Weiterer Umgang mit den LAS	131
3.2	Pflanzenbehandlungs- und Pflanzenschutzmittel	132
3.2.1	Messergebnisse für das GWK Köln-Stammheim	132
3.2.2	Messergebnisse für das GW Düsseldorf-Süd	133
3.2.3	Bewertung der Ergebnisse	135
3.3	Di-(2-ethylhexyl)phtalat (DEHP)	137
3.3.1	Darstellung der Ergebnisse	137
3.3.1.1	Messergebnisse im Zu- und Ablauf	137
3.3.1.2	Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserwegs	140
3.3.1.3	Ergebnisse im Faulschlamm	142
3.3.1.4	Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen	142
3.3.2	Bewertung der Ergebnisse	143
3.3.2.1	Bewertung der Reduzierung über die Kläranlage und weiterer Umgang mit DEHP	143
3.3.2.2	Bewertung der Ablaufkonzentrationen	143

3.4	Organische Zinnverbindungen	144
3.4.1	Darstellung der Ergebnisse	144
3.4.1.1	Ergebnisse für die Messstellen des Wasserwegs	144
3.4.1.2	Zinnorganische Verbindungen im Faulschlamm	146
3.4.2	Bewertung der Ergebnisse	148
3.4.2.1	Bewertung der Messergebnisse und der Elimination	148
3.4.2.2	Weiterer Umgang mit den zinnorganischen Verbindungen	148
3.5	Desinfektionsmittel Triclosan	149
3.5.1	Darstellung der Messergebnisse	149
3.5.1.1	Ergebnisse im Faulschlamm	153
3.5.1.2	Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen	153
3.5.2	Bewertung der Ergebnisse	154
3.5.2.1	Bewertung der Elimination und der Ablaufkonzentrationen	154
3.5.2.2	Weiterer Umgang mit Triclosan	154
3.6	Moschusverbindungen	155
3.6.1	Darstellung der Messergebnisse	155
3.6.2	Bewertung der Ergebnisse	159
3.6.2.1	Bewertung der Elimination und der Konzentrationen	159
3.6.2.2	Weiterer Umgang mit den synthetischen Moschusverbindungen	160
3.7	Bisphenol A	161
3.7.1	Darstellung der Ergebnisse	161
3.7.1.1	Ergebnisse im Zu- und Ablauf	161
3.7.1.2	Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserwegs	164
3.7.1.3	Ergebnisse im Faulschlamm	165
3.7.1.4	Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen	166
3.7.2	Bewertung der Ergebnisse	167
3.7.2.1	Bewertung der Reduzierung über die Kläranlage und weiterer Umgang	167
3.7.2.2	Bewertung der Ablaufkonzentrationen	167
3.8	Alkylphenole	168
3.8.1	Darstellung der Ergebnisse	168
3.8.1.1	Ergebnisse im Zu- und Ablauf	168
3.8.1.2	Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserwegs	175
3.8.1.3	Ergebnisse im Faulschlamm	177
3.8.1.4	Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen	178
3.8.2	Bewertung der Ergebnisse	179
3.8.2.1	Bewertung der Reduzierung und weiterer Umgang	179
3.8.2.2	Bewertung der Ablaufkonzentrationen	179

Inhalt

3.9	Chlorbenzole und Hexachlorbutadien	180
3.9.1	Messergebnisse für das GWK Köln-Stammheim	180
3.9.2	Messergebnisse für das KW Düsseldorf-Süd	183
3.9.3	Konzentrationen im Klärschlamm	184
3.9.4	Bewertung der Ergebnisse	185
3.9.4.1	Bewertung der Elimination und der Ablaufkonzentrationen	185
3.9.4.2	Weiterer Umgang mit den Chlorbenzolen und Hexachlorbutadien	185
3.10	Pentachlorphenol	186
3.10.1	Messergebnisse des GWK Köln-Stammheim	186
3.10.2	Messergebnisse des KW Düsseldorf-Süd	187
3.10.3	Ergebnisse im Faulschlamm	189
3.10.4	Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten	189
3.10.5	Bewertung der Ergebnisse und weiterer Umgang mit Pentachlorphenol	190
3.11	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	191
3.11.1	Darstellung der Ergebnisse	191
3.11.1.1	Ergebnisse im Zu- und Ablauf	191
3.11.1.2	Weitere Messstellen des Wasserwegs	195
3.11.1.3	Messwerte im Schlamm	198
3.11.2	Bewertung der Ergebnisse	202
3.12	Pharmaka	203
3.12.1	Darstellung der Ergebnisse	203
3.12.1.1	Messergebnisse im Zu- und Ablauf	204
3.12.1.2	Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserwegs	209
3.12.1.3	Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen	211
3.12.2	Bewertung der Ergebnisse	214
3.13	Schwermetalle	216
3.13.1	Frachten im Zu- und Ablauf der Kläranlagen	216
3.13.2	Frachten im Schlamm der Kläranlagen	220
3.13.3	Bewertung der Ergebnisse	226
3.14	Organophosphate	227
3.14.1	Darstellung der Ergebnisse	227
3.14.1.1	Messergebnisse im Zu- und Ablauf	227
3.14.1.2	Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserwegs	230
3.14.1.3	Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen	232
3.14.2	Bewertung der Ergebnisse	233

3.15	Estrogene	234
3.15.1	Darstellung der Ergebnisse	234
3.15.2	Bewertung der Ergebnisse	236
4	Zusammenfassung und Ausblick	237
5	Literatur	251
6	Anhang	267
6.1	Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt	268
6.1.1	Atrazin	268
6.1.2	Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	271
6.1.3	Diuron	273
6.1.4	Hexachlorbenzol	275
6.1.5	Isoproturon	277
6.1.6	Lindan	279
6.1.7	Nonylphenol/Octylphenol	280
6.1.8	Schwermetalle	281
6.1.9	Simazin	282
6.1.10	Organozinnverbindungen	284
6.1.11	Trichlorbenzol	286
6.1.12	Trifluralin	287
6.1.13	Pharmaka	288
6.1.14	Komplexbildner	292
6.1.15	Bisphenol A	293
6.1.16	Dioxine/Furane	294
6.2	Anhang 2: Ergänzende Tabellen	297

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Fließbild des GWK Köln-Stammheim	29
Abb. 2:	Fließbild des KW Düsseldorf-Süd	33
Abb. 3:	Übersicht über das Messprogramm im KW Düsseldorf-Süd und GWK Köln-Stammheim	36
Abb. 4:	Konzentrationen von HCBD [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS] in Lippesedimenten in 1988/1989 [BUA-Stoffbericht 62, 1991]	72
Abb. 5:	Allgemeine Strukturformel für die organisch substituierten Triphosphate	99
Abb. 6:	Strukturformeln der wichtigsten synthetischen Moschusduftstoffe	103
Abb. 7:	Steroidhormone im Kläranlagenablauf [BLAC, 2003]	107
Abb. 8:	Strukturformeln der unterschiedlichen Komplexbildner	109
Abb. 9:	AOX(AOCI)-Frachten des Rheins vom Alpenrhein (Au/Lustenau) bis zum Niederrhein (Wesel)	118
Abb. 10:	LAS-Konzentrationen und Frachten im Zulauf des KW Düsseldorf-Süd, Messblock A	124
Abb. 11:	LAS-Konzentrationen und Frachten im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim, Messblock A	125
Abb. 12:	Mediane der LAS-Konzentrationen, KW Düsseldorf-Süd, Messblock A	127
Abb. 13:	Mediane der LAS-Konzentrationen, GWK Köln-Stammheim, Messblock A	127
Abb. 14:	Mediane der LAS-Konzentrationen der Klärwerke im Vergleich, Messblock A	128
Abb. 15:	DEHP-Konzentrationen im Zulauf des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke A und B	138
Abb. 16:	DEHP-Konzentrationen im Zulauf des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke A und C	138
Abb. 17:	Elimination von DEHP in den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke A und B bzw. A und C	140
Abb. 18:	Elimination von Mono (MBT)- und Dibutylzinn (DBT) in den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblock A	146
Abb. 19:	Triclosan-Konzentrationen des Zu- und Ablaufs des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke B und C	150
Abb. 20:	Vergleich der Konzentrationen von Triclosan vor und nach der A-Stufe, GWK Köln-Stammheim, Messblöcke B und C	150
Abb. 21:	Vergleich der Konzentrationen von Triclosan in den Stichproben Ablauf NK und dem Medianwert der 24h-Mischproben Ablauf Filtration, GWK Köln-Stammheim, Messblöcke B und C	151
Abb. 22:	Triclosan-Konzentrationen im Abwasser des Zu- und Ablaufs des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke B und C	152
Abb. 23:	Elimination von Triclosan in den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke B und C	152
Abb. 24:	PCM-Konzentrationen in den Abwässern des Zu- und Ablaufs der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke B und C	157
Abb. 25:	NM-Konzentrationen in den Abwässern des Zu- und Ablaufs der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke B und C	158
Abb. 26:	Bisphenol A-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke B und C	161
Abb. 27:	Bisphenol A-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd (bis $20 \mu\text{g}/\text{l}$), Messblöcke B und C	162
Abb. 28:	Bisphenol A-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke B und C	162
Abb. 29:	Elimination von Bisphenol A in den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke B und C	164
Abb. 30:	Nonylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke A und B	168
Abb. 31:	Nonylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd (bis $50 \mu\text{g}/\text{l}$), Messblöcke A und B	169
Abb. 32:	Nonylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke A und B	169
Abb. 33:	Elimination von Nonylphenol in den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke B und C	171
Abb. 34:	Octylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke A und B	172
Abb. 35:	Octylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke A bis C	173
Abb. 36:	Elimination von Octylphenol in den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke A bis C	175
Abb. 37:	Mediane der PAK-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd, Messblock A	192
Abb. 38:	Mediane der PAK-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim, Messblock A	192

Abbildungsverzeichnis

Abb. 39:	Mittelwerte der Schlammkonzentrationen von 1996 bis 2000, KW Düsseldorf-Süd	199
Abb. 40:	Mittelwerte der Schlammkonzentrationen von 1997 bis 2001, GW Köln-Stammheim	201
Abb. 41:	Antibiotikakonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des GW Köln-Stammheim, Messblöcke B und C	205
Abb. 42:	β -Rezeptorenblockerkonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des GW Köln-Stammheim, Messblöcke B und C	205
Abb. 43:	Pharmakakonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des GW Köln-Stammheim	206
Abb. 44:	Pharmakakonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke B und C	208
Abb. 45:	Entwicklung der Cr-Frachten im Schlamm des GW Köln-Stammheim	221
Abb. 46:	Entwicklung der Ni-Frachten im Schlamm des GW Köln-Stammheim	221
Abb. 47:	Entwicklung der Pb-Frachten im Schlamm des GW Köln-Stammheim	222
Abb. 48:	Entwicklung der Cu-Frachten im Schlamm des GW Köln-Stammheim	222
Abb. 49:	Entwicklung der Hg-Frachten im Schlamm des GW Köln-Stammheim	223
Abb. 50:	Entwicklung der Zn-Frachten im Schlamm des GW Köln-Stammheim	223
Abb. 51:	Entwicklung der Pb-Frachten im Schlamm des KW Düsseldorf-Süd	224
Abb. 52:	Entwicklung der Hg-Frachten im Schlamm des KW Düsseldorf-Süd	224
Abb. 53:	Entwicklung der Zn-Frachten im Schlamm des KW Düsseldorf-Süd	225
Abb. 54:	Organophosphat-Konzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke B und C	228
Abb. 55:	Organophosphat-Konzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des GW Köln-Stammheim, Messblöcke B und C	228
Abb. 56:	17 α -Ethinylestradiol-Konzentrationen im Abwasser des Ablaufs Filterstufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim	235
Abb. 57:	Prozentuale Überschreitungshäufigkeiten des Grenzwertes der TVO (0,1 $\mu\text{g/l}$) der Atrazin- und Desethylatrazin-Konzentrationen von insgesamt 1.188 bzw. 1.190 Messstellen in Baden-Württemberg in den Jahren 1992 bis 1996 und 2000	270
Abb. 58:	DEHP-Konzentrationen in Flüssen [UBA-Forschungsbericht 29828245, 2001]	271
Abb. 59:	DEHP-Gehalte (Medianwerte) in Schwebstoffen aus der Ruhr und den Mündungsbereichen einiger Nebenflüsse [Ruhrverband 2002]	272
Abb. 60:	Nachweis von HCB im Rhein (NL), Jahresmittelwerte, inkl. susp. Teilchen [Greve, 1986]	276
Abb. 61:	Monobutylzinnkation-Konzentrationen (Medianwerte) in Schwebstoffen aus der Ruhr und den Mündungsbereichen einiger Nebenflüsse [Ruhrverband 2002]	284
Abb. 62:	Dibutylzinnkation-Konzentrationen (Medianwerte) in Schwebstoffen aus der Ruhr und den Mündungsbereichen einiger Nebenflüsse [Ruhrverband 2002]	285
Abb. 63:	Tributylzinnkation-Konzentrationen (Medianwerte) in Schwebstoffen aus der Ruhr und den Mündungsbereichen einiger Nebenflüsse [Ruhrverband 2002]	285
Abb. 64:	Vergleich von Zu- und Ablaufwerten (90% Perzentile, 5 Kläranlagen) [BLAC, 2003]	291
Abb. 65:	Median der Konzentrationen der Komplexbildner im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd im Jahr 2000	292
Abb. 66:	Toxizitätsäquivalente der PCDD/F nach AbklärV KW Düsseldorf-Süd und GW Köln-Stammheim	294
Abb. 67:	Summen der Toxizitätsäquivalente der PCDD/F nach AbklärV KW Düsseldorf-Süd und GW Köln-Stammheim	295

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Ausbau- und Anschlussgröße des GWK Köln-Stammheim	28
Tab. 2:	Verfahrensschritte des GWK Köln-Stammheim	28
Tab. 3:	Ausbau- und Anschlussgröße des KW Düsseldorf-Süd	31
Tab. 4:	Verfahrensschritte des KW Düsseldorf-Süd	32
Tab. 5:	Anhang X: Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik	44
Tab. 6:	Übersicht über die Stoffe der Liste I mit Ergebnissen teilweise größer als das Qualitätsziel	51
Tab. 7:	Übersicht über die Stoffe der Liste II mit Ergebnissen teilweise größer als der Zielwert	52
Tab. 8:	Physiko-chemische Eigenschaften einiger Chlorparaffine [BUA Stoffbericht 93, 1992]	61
Tab. 9:	Ergebnisse der Messkampagne zur EG RL 76/464/EWG (Ausschnitte)	87
Tab. 10:	Kenndaten zu einigen organisch substituierten Triphosphaten	99
Tab. 11:	LAS-Konzentrationen in der aquatischen Umwelt	115
Tab. 12:	LAS-Konzentrationen in der Kläranlage	116
Tab. 13:	Zulassungsstatus der Stoffe des Anhangs X in Deutschland	121
Tab. 14:	Mediane der LAS-Konzentrationen, KW Düsseldorf-Süd	126
Tab. 15:	Mediane der LAS-Frachten, KW Düsseldorf-Süd	126
Tab. 16:	Mediane der LAS-Konzentrationen, GWK Köln-Stammheim	126
Tab. 17:	Mediane der LAS-Frachten, GWK Köln-Stammheim	126
Tab. 18:	LAS-Konzentrationen an weiteren Messstellen auf den Klärwerken	129
Tab. 19:	Median der LAS-Konzentrationen im Schlamm der Klärwerke	129
Tab. 20:	Vergleich der Messwerte mit Literaturwerten	130
Tab. 21:	Nachweis von Atrazin in den Abwässern des GWK Köln-Stammheim	132
Tab. 22:	Nachweis von Diuron in den Abwässern des GWK Köln-Stammheim	132
Tab. 23:	Nachweis von Isoproturon in den Abwässern des GWK Köln-Stammheim	133
Tab. 24:	Nachweis von Lindan in den Abwässern des GWK Köln-Stammheim	133
Tab. 25:	Nachweis von Atrazin in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd	134
Tab. 26:	Nachweis von Diuron in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd	134
Tab. 27:	Nachweis von Isoproturon in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd	134
Tab. 28:	Nachweis von Lindan in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd	135
Tab. 29:	Mediane der DEHP-Konzentrationen, KW Düsseldorf-Süd	139
Tab. 30:	Mediane der DEHP-Konzentrationen, GWK Köln-Stammheim	139
Tab. 31:	Mediane der DEHP-Frachten des KW Düsseldorf-Süd	139
Tab. 32:	Mediane der DEHP-Frachten des GWK Köln-Stammheim	139
Tab. 33:	DEHP-Konzentrationen an weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd	141
Tab. 34:	DEHP-Konzentrationen an weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim	141
Tab. 35:	DEHP-Konzentrationen im Schlamm der Kläranlagen	142
Tab. 36:	Vergleich der Messwerte mit Literaturdaten	142
Tab. 37:	Nachweis des Dibutylzinnkations in den Abwässern des GWK Köln-Stammheim	144
Tab. 38:	Nachweis des Monobutylzinnkations in den Abwässern des GWK Köln-Stammheim	144
Tab. 39:	Nachweis des Dibutylzinnkations in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd	145
Tab. 40:	Nachweis des Monobutylzinnkations in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd	145
Tab. 41:	Belastungen des Faulschlammes mit Organozinnverbindungen	147
Tab. 42:	Faulschlammproben, Vergleich mit Literaturdaten [Umweltbundesamt 2000]	147
Tab. 43:	Triclosan-Konzentrationen in verschiedenen Matrices	153
Tab. 44:	Eliminationsraten der synthetischen Moschusverbindungen im GWK Köln-Stammheim	155

Tabellenverzeichnis

Tab. 45:	Eliminationsraten der synthetischen Moschusverbindungen im KW Düsseldorf-Süd	157
Tab. 46:	Vergleich der Eliminationsraten der Klärwerke Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd mit Literaturwerten	159
Tab. 47:	Mediane der Bisphenol A-Zu- und Ablaufkonzentrationen, KW Düsseldorf-Süd	163
Tab. 48:	Mediane der Bisphenol A-Zu- und Ablaufkonzentrationen, GWK Köln-Stammheim	163
Tab. 49:	Mediane der Bisphenol A-Frachten des KW Düsseldorf-Süd	163
Tab. 50:	Mediane der Bisphenol A-Frachten des GWK Köln-Stammheim	163
Tab. 51:	Bisphenol A-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd	165
Tab. 52:	Bisphenol A-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim	165
Tab. 53:	Bisphenol A-Konzentrationen im Schlamm des GWK Köln-Stammheim	166
Tab. 54:	Vergleich der Messwerte mit Literaturdaten	166
Tab. 55:	Mediane der Nonylphenol-Zu- und Ablaufkonzentrationen, KW Düsseldorf-Süd	170
Tab. 56:	Mediane der Nonylphenol-Zu- und Ablaufkonzentrationen, GWK Köln-Stammheim	170
Tab. 57:	Mediane der Nonylphenol-Frachten des KW Düsseldorf-Süd	170
Tab. 58:	Mediane der Nonylphenol-Frachten des GWK Köln-Stammheim	170
Tab. 59:	Mediane der Octylphenol-Zu- und Ablaufkonzentrationen des KW Düsseldorf-Süd	173
Tab. 60:	Mediane der Octylphenol-Zu- und Ablaufkonzentrationen des GWK Köln-Stammheim	174
Tab. 61:	Mediane der Octylphenol-Frachten des KW Düsseldorf-Süd	174
Tab. 62:	Mediane der Octylphenol-Frachten des GWK Köln-Stammheim	174
Tab. 63:	Nonylphenol-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd	176
Tab. 64:	Nonylphenol-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim	176
Tab. 65:	Octylphenol-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd	177
Tab. 66:	Octylphenol-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim	177
Tab. 67:	Nonylphenol-Konzentrationen im Schlamm des GWK Köln-Stammheim	177
Tab. 68:	Vergleich der Nonylphenol-Konzentrationen mit Literaturdaten	178
Tab. 69:	Vergleich der Octylphenol-Konzentrationen mit Literaturdaten	178
Tab. 70:	Messergebnisse Chlorbenzole und Hexachlorbutadien im GWK Köln-Stammheim	181
Tab. 71:	Messergebnisse Chlorbenzole und Hexachlorbutadien im KW Düsseldorf-Süd	182
Tab. 72:	Hexachlorbenzol-Konzentrationen im Schlamm des GWK Köln-Stammheim	184
Tab. 73:	Nachweis von PCP im Abwasser des GWK Köln-Stammheim	186
Tab. 74:	Nachweis von PCP im Abwasser des KW Düsseldorf-Süd	188
Tab. 75:	PCP-Konzentrationen im Faulschlamm	189
Tab. 76:	24h-Mischproben der PAK im Abwasser des KW Düsseldorf-Süd	193
Tab. 77:	24h-Mischproben der PAK im Abwasser des GWK Köln-Stammheim	194
Tab. 78:	Frachten „Summe PAK“ im Zulauf zum KW Düsseldorf-Süd	195
Tab. 79:	Frachten „Summe PAK“ im Zulauf zum GWK Köln-Stammheim	195
Tab. 80:	PAK mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze des KW Düsseldorf-Süd an weiteren Messstellen des Wasserwegs	196
Tab. 81:	PAK mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze an weiteren Messstellen des Wasserwegs	198
Tab. 82:	PAK-Konzentrationen im Klärschlamm des KW Düsseldorf-Süd	199
Tab. 83:	Bilanz für ausgewählte PAK für das KW Düsseldorf-Süd	200
Tab. 84:	PAK-Konzentrationen im Klärschlamm des GWK Köln-Stammheim	201
Tab. 85:	Vergleich der Ablaufkonzentrationen ausgewählter PAK mit den Qualitätszielen der GewQV	202
Tab. 86:	Pharmakakonzentrationen, GWK Köln-Stammheim	207
Tab. 87:	Pharmakakonzentrationen an weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd	209

Tabellenverzeichnis

Tab. 88: Pharmakakonzentrationen an weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim	210
Tab. 89: Vergleich der Messwerte mit Daten aus der Literatur	212
Tab. 90: Berechnung des Jahresverbrauchs der Pharmazeutika über die Anzahl der Tagesdosen (DDD) [Schwabe, 2001] und die Höhe der mittleren Tagesdosis [Rote Liste, 2002]	215
Tab. 91: Vergleich der Schwermetallfrachten im Zu- und Ablauf, GWK Köln Stammheim	217
Tab. 92: Vergleich der Schwermetallfrachten im Zu- und Ablauf, KW Düsseldorf-Süd	218
Tab. 93: Vergleich der ermittelten Eliminationsraten mit Literaturdaten	219
Tab. 94: Schwermetallfrachten im Klärschlamm des GWK Köln-Stammheim	220
Tab. 95: Schwermetallfrachten im Klärschlamm des KW Düsseldorf-Süd	220
Tab. 96: Organophosphat-Konzentrationen im Abwasser des KW Düsseldorf-Süd	229
Tab. 97: Organophosphat-Konzentrationen im Abwasser des GWK Köln-Stammheim	229
Tab. 98: Organophosphat-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd	231
Tab. 99: Organophosphat-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim	231
Tab. 100: Vergleich der Organophosphat-Messwerte mit Daten aus der Literatur	232
Tab. 101: Natürliche und synthetische Estrogene im Ablauf Filterstufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim	234
Tab. 102: Zusätzliche gesonderte Bestimmung des synthetischen 17 α -Ethinylestradiols im Ablauf Filterstufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim	235
Tab. 103: Liste der untersuchten Stoffe und ihre Gruppierung	241
Tab. 104: Stoffe, die in geringen Konzentrationen im Abwasser vorkommen	244
Tab. 105: Stoffe, die in der Kläranlage erheblich vermindert werden	247
Tab. 106: Stoffe, die in der Kläranlage nicht oder geringfügig vermindert werden	249
Tab. 107: Atrazinbefunde im Grundwasser in Deutschland [Umweltbundesamt 2002 a]	268
Tab. 108: Desethylatrazinbefunde im Grundwasser in Deutschland [Umweltbundesamt 2002 a]	268
Tab. 109: Atrazin- und Desethylatrazinbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002]	269
Tab. 110: Atrazin und Desethylatrazin in Fließgewässern in Baden-Württemberg, Untersuchungsjahr 2000 [Gütebericht 2000, 2001]	270
Tab. 111: DEHP im Sediment und Wasser der Elbe bzw. im Sediment der städtischen Gewässer [Gewässergütebericht Hamburg, 1999]	272
Tab. 112: Diuronbefunde im Grundwasser in Deutschland [Umweltbundesamt 2002 a]	273
Tab. 113: Diuronbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002].	274
Tab. 114: Diuron in Fließgewässern in Baden-Württemberg, Untersuchungsjahr 2000 [Gütebericht 2000, 2001]	274
Tab. 115: HCB-Konzentrationen in Klärschlämmen aus verschiedenen Schweizer Kläranlagen [Müller, 1982]	275
Tab. 116: Isoproturonbefunde im Grundwasser in der BRD [Umweltbundesamt 2002 a]	277
Tab. 117: Isoproturonbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002]	278
Tab. 118: Isoproturon in Fließgewässern in Baden-Württemberg, Untersuchungsjahr 2000 [Gütebericht 2000, 2001]	278
Tab. 119: γ -HCH-Belastungen des Rheins im Mittel für die Jahre 1980 – 1988 [Rippen, 1995]	279
Tab. 120: γ -HCH und Isomere im schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe [Gewässergütebericht Hamburg, 1999]	279
Tab. 121: Nonylphenol-Konzentrationen in Fließgewässern [ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4, 2002]	280
Tab. 122: Konzentrationen von Nonylphenol in Kläranlagen [BLfW, 2001]	280
Tab. 123: 4-tert.-Octylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen [Umweltbundesamt Österreich 2000]	280
Tab. 124: Mittlere Hintergrundkonzentration für Oberflächengewässer sowie in Rhein, Ruhr und Weser gemessene Konzentrationen [ATV, 1999]	281
Tab. 125: Schwermetallgehalte kommunaler Klärschlämme [ATV, 1999], Grenzwerte der AbfklärVO ergänzt durch aktuelle Überwachungsdaten des GWK Köln-Stammheim	281

Tabellenverzeichnis

Tab. 126: Simazinbefunde im Grundwasser in der BRD [Umweltbundesamt 2002 a]	282
Tab. 127: Simazinbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002]	283
Tab. 128: Simazin in Fließgewässern in Baden-Württemberg, Untersuchungsjahr 2000 [Gütebericht 2000, 2001]	283
Tab. 129: Konzentrationen von 1,2,4-Trichlorbenzol in Klärschlamm und Abwasser in Hessen [Kröber und Häckl, 1990]	286
Tab. 130: Analyseergebnisse von Trifluralin an den Mündungen der Sieg und Wupper [Gewässergütebericht 1997, 1999]	287
Tab. 131: Pharmaka, die im Abwasser von Kläranlagenabläufen nachgewiesen wurden	288
Tab. 132: Nachgewiesene Antibiotika in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Deutschland; Ergebnisse der Jahre 1996–1998; Konzentrationen in µg/l [Ternes, Hirsch u. a., 1999]	290
Tab. 133: Bisphenol A im Kläranlagenzu- und -ablauf [Umweltbundesamt Österreich 2000]	293
Tab. 134: Bisphenol A-Werte im Klärschlamm [Wenzel et al., 1998]	293
Tab. 135: Maxima der Konzentrationen in Oberflächengewässern	293
Tab. 136: Zusammenfassung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL	296
Tab. 137: Analyseergebnisse für die Estrogene aus den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Ablauf	298
Tab. 138: Analyseergebnisse für die Estrogene aus den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Zulauf	300

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitrilbutadienstyrol	DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
AbwAG	Abwasserabgabegesetz	DTPMP	Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)
ADA	β -Alanindiessigsäure	EC₁₀	Effect concentration eines Stoffes in der Atemluft, bei dessen Einatmen es bei 10 % der Versuchstiere zu Veränderungen kommt
AOCl	Adsorbierbare organische Chlorverbindungen	EC₅₀	Effect concentration eines Stoffes in der Atemluft, bei dessen Einatmen es bei 50 % der Versuchstiere zu Veränderungen kommt
AOX	Adsorbierbare organische Halogene	EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
APE	Alkylphenoethoxylate	EDTMP	Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)
AHTN	6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin	EPA	Environmental Protection Agency
ATMP	Aminotrimethylenphosphonsäure	EU WRRL	Europäische Wasserrahmenrichtlinie
BBA	Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft	FSM	Flammschutzmittel
BG	Bestimmungsgrenze	GewQV	Gewässerqualitätsverordnung
BIA	Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit	GKW	Großklärwerk
COMMPS	Combined Monitoring-based and Modelling-based Priority Setting	HCB	Hexachlorbenzol
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan	HCBD	Hexachlorbutadien
DEA	Desethylatrazin	HCH	Hexachlorcyclohexan
DEHP	Di-(2-ethylhexyl)phthalat	HDTMP	Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)
DHEG	N, N-Di(hydroxyethyl)glycin		
DT₅₀	Degradation time, 50 % Abbau		
DT₉₀	Degradation time, 90 % Abbau		

Abkürzungsverzeichnis

HEDTA	Hydroxyethylendiamintriessigsäure	MBA	Messblock A
HEIDA	N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure)	MBB	Messblock B
HHCB	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -benzopyran	MBC	Messblock C
HKW	Halogenkohlenwasserstoffe	MGDA	Methylglycindiessigsäure
HOV	Halogenorganische Verbindungen	MEC	Measured environmental concentration
IAWR	Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet	MIC	Minimum inhibitory concentration (die geringste Testkonzentration, die das Wachstum von Testorganismen verhindert)
IKSR	Internationale Kommission zum Schutze des Rheins	MW	Mittelwert
IVA	Industrieverband Agrar	NG	Nachweisgrenze
KW	Klärwerk	NM	Nitromoschusverbindungen
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser	NOEC	Non observed effected concentration
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate	NP1EO	Nonylphenolmonoethoxylat
LC₁₀	Letale Konzentration eines Stoffes in der Atemluft, bei dessen Einatmen 10 % der Versuchstiere zu Tode kommen	NP2EO	Nonylphenoldiethoxylat
LC₅₀	Letale Konzentration eines Stoffes in der Atemluft, bei dessen Einatmen die Hälfte der Versuchstiere zu Tode kommt	NPE	Nonylphenoethoxylat
LUA NRW	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen	OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development
		OPE	Octylphenoethoxylat
		OSPAR	Oslo-Paris-Kommission
		PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
		PBDE	Polybromierte Diphenylether

Abkürzungsverzeichnis

PBSM	Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel	TBT	Tributylzinn
PBTC	2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure	TBTO	Tributylzinnoxid
PCB	Polychlorierte Biphenyle	TCEP	Tris (2-chlorethyl)-phosphat
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine	TDCP	Tris(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat
PCDF	Polychlorierte Dibenzo-p-furane	TETRA	Tetrachlormethan
PCM	Polyzyklische Moschusverbindungen	TPP	Triphenylphosphat
PCP	Pentachlorphenol	TS	Trockensubstanz
PCP-Na	Pentachlorphenol Natriumsalz	TVO	Trinkwasserverordnung
PDTA	1,3-Propylendiamintetraessigsäure	UBA	Umweltbundesamt
PEC	Predicted Environmental Concentration	WHO	Weltgesundheitsorganisation
PER	Tetrachlorethan	WWF	World Wildlife Fund
PNEC	Predicted no effect concentration	ZV(T)	Zielvorgabe Schutzgut Trinkwasserversorgung
P_{ow}	Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser	ZV(A)	Zielvorgabe Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften
PVC	Polyvinylchlorid		
QZ	Qualitätsziel		
SCE-Test	Sister chromatid exchange		
TBEP	Tris(2-butoxyethyl)-phosphat		



Für die moderne Umweltpolitik steht das Vorsorgeprinzip in der Wasserwirtschaft auf der Tagesordnung. Der politische Leitbegriff lautet „nachhaltige Wasserwirtschaft“. Wirtschaftliche Entwicklung und soziale Sicherheit müssen mit dem langfristigen Schutz der natürlichen Lebensgrundlage Wasser verträglich sein.

Dieses Nachhaltigkeitsprinzip findet sich auch in der EU-Wasserrahmenrichtlinie wieder, die eine länder- und staatenübergreifende Neuausrichtung der Gewässerschutzpolitik in Europa bewirkt.

Die EU-Wasserrahmenrichtlinie definiert erstmals europaweit verbindliche Qualitätskriterien für unsere Gewässer. Zielsetzung ist es, bis 2015 einen guten ökologischen Zustand zu erreichen.

Das vielleicht ehrgeizigste Ziel stellt das sogenannte „phasing out“ von gefähr-

lichen Stoffen dar. Es geht darum, jegliche Einleitung von gefährlichen, das heißt toxisch nicht abbaubaren (persistenten), sich anreichernden (und damit besonders für die Meeresumwelt relevanten) Stoffen zu unterbinden.

Viele toxische Stoffe werden heute in geringen Dosen in vielfältigen industriellen Fertigungsprodukten eingesetzt. Sie gelangen deshalb mehr oder weniger diffus in die Umwelt. Einen maßgeblichen Eintragspfad stellt das kommunale Abwasser dar, in dem sich gefährliche Stoffe von indirekteinleitenden Industrie- und Gewerbebetrieben, von Haushalten (Haushaltschemikalien, Medikamenten) aber auch von belastetem Niederschlagswasser (Straßenabrieb, Dachflächen) sammeln.

Die Aufklärung über das Verhalten von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen muss eines der vordringlichsten Anliegen einer nachhaltigen Wasserwirtschaft sein, zu der das Land Nordrhein-Westfalen mit dem hier beschriebenen Forschungsvorhaben einen entscheidenden Beitrag leisten will.

In dem hier dargestellten Untersuchungsprogramm wurden mehr als 70 Einzelstoffe aus verschiedenen chemischen Substanzklassen untersucht, an deren qualitativer und quantitativer Analyse hochqualifizierte Laboratorien beteiligt waren. Die Analyse einer solchen Zahl von zum Teil erheblich unterschiedlichen chemischen Verbindungen stellt eine immense Herausforderung an die teilweise sehr aufwändige Analytik dar. Es mussten unterschiedlichste Analyseverfahren eingesetzt und für

Vorwort

einige Stoffe sogar neu entwickelt werden. Es waren zur Absicherung der Ergebnisse aufwändige Maßnahmen zur Qualitätssicherung nötig, die nur unter der Beteiligung verschiedener forschungsorientierter Laboratorien zu bewältigen waren.

Bei der Stoffauswahl wurden neben den bestehenden gesetzlichen Grundlagen, wie dem Anhang X der prioritären Stoffe zur EU WRRL, auch aktuell in der Diskussion stehende Stoffe erfasst, wie z. B. die Pharmaka und „Personal Care“-Produkte.

Im Hinblick auf ein europäisches Flussgebiets-Management zur Umsetzung eines innovativen und zukunftsorientierten Gewässerschutzes wird die ökologisch-toxikologische Bewertung des Themenkreises „gefährliche Stoffe“ einen entscheidenden Einfluss auf den wasserwirtschaftlichen Vollzug haben.

Das vorliegende Vorhaben trägt maßgeblich dazu bei, diesen Vorgang voranzutreiben. Einerseits wurden Konzentrationen bereits als gefährliche Stoffe identifizierter Substanzen in ausgewählten nordrhein-westfälischen Kläranlagen ermittelt, andererseits wurden weitere relevante Stoffe identifiziert und auf ihre konzentrationspezifische Relevanz in kommunalen Kläranlagen untersucht.

Die Broschüre vermittelt einen umfassenden Eindruck von der Vielschichtigkeit der Problematik zur Erfassung des Eintrags und der Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Die Tatsache, dass für eine Reihe von gefährlichen Stoffen die Ablaufkonzentrationen über den Quali-

tätszielen für die Gewässer liegen und viele gefährliche Stoffe nicht oder nur teilweise in den Kläranlagen eliminiert wurden, zeigt den weiteren Handlungsbedarf auf. Zielsetzung muss es sein, ubiquitär auftretende gefährliche Stoffe, die auch in der Zukunft produziert und eingesetzt werden, in den Kläranlagen zurückzuhalten und insgesamt eine signifikante Verminderung des Eintrags der relevanten gefährlichen Stoffe in die Gewässer zu erreichen.

Mein besonderer Dank gilt den Städten Düsseldorf und Köln, die dieses Vorhaben unterstützt haben.



(Bärbel Höhn),
Ministerin für Umwelt und Naturschutz,
Landwirtschaft und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen



1

Einleitung

1.1

Thema und Ziel des Forschungsvorhabens

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es,

- **den Eintrag von ausgewählten gefährlichen Stoffen in das öffentliche Kanalnetz (dies entspricht dem stofflichen Input in die kommunale Kläranlage) zu charakterisieren,**
- **die Elimination dieser gefährlichen Stoffe innerhalb der Kläranlage auf exemplarisch ausgewählten kommunalen Anlagen zu untersuchen und**
- **die Leistungsfähigkeit der biologisch-mechanischen Kläranlagen sowohl stofflich als auch quantitativ zu charakterisieren.**

Dazu erfolgt ein Messprogramm sowie eine Bilanzierung ausgewählter Stoffe über den Wasser- und Schlammweg der Kläranlagen.

Im Anschluss an die Nachweisführung, welche Stoffe überhaupt in der biologisch-mechanischen Kläranlage durch welche chemisch-physikalischen Reaktionen vermindert werden, erfolgt im zweiten Schritt das Aufzeigen und Überprüfen von Möglichkeiten zur verbesserten Elimination der Stoffe.

Als **gefährliche Stoffe** werden die Stoffe oder Gruppen verstanden, die persistent, toxisch und bioakkumulierbar sind oder ähnlichen Anlass zur Besorgnis geben. Dabei schließt der Begriff „toxisch“ die klassischen chronischen Effekte wie Mutagenität, Karzinogenität oder chronische aquatische Toxizität und Effekte wie Wirkungen auf das hormonelle System ein.



1.2

Veranlassung

Mit dem Inkrafttreten der Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft am 22.12.2000 fiel der Startschuss für eine grenzüberschreitende Gewässerpolitik in Europa. Ein wesentliches Ziel der Richtlinie ist es, eine ökologisch-nachhaltige Wasserwirtschaft auf hohem Standard zu etablieren.

Im Hinblick auf die Charakterisierung und Bilanzierung von Schadstoffen im Gewässer wird eine kombinierte Emissions- und Immissionsbetrachtung durchgeführt.

Der einzelstoff- und gruppenparameterbezogene Ansatz soll letztendlich zu einer integrierten Bewirtschaftung der Gewässer nach Flussgebietseinheiten führen.

Ein wichtiger Teil der Umsetzung der EU WRRL besteht in der Verbindlichkeit von Grenzwerten sowohl für Emissionen als auch für Immissionen aus der Liste der prioritären Stoffe. Bis Dezember 2004 muss eine Fortschreibung der prioritären Liste gemäß Anhang X der EU WRRL erfolgen.

In diesem Punkt setzt auch dieses Forschungsvorhaben an.

Gemäß der Liste der prioritären Stoffe und mehrerer Parameterlisten von bereits existierenden stofflichen Vorgaben wurde dieses Untersuchungsprogramm aufgelegt.

In der vorliegenden Untersuchung gilt es, eine gezielte Auswahl an bisher in der Parameterliste der EU WRRL festgelegten Stoffen umfassend und zugleich repräsentativ in ausgewählten Kläranlagen sowohl im Zulauf als auch im Ablauf derselben Anlage zu untersuchen.

Das Vorhandensein gefährlicher Stoffe wurde im Rahmen eines bereits durchgeführten Untersuchungsprogramms des Bundes und der Länder für das Auftreten von Arzneistoffen in der Umwelt ermittelt, um so ein möglichst repräsentatives Bild der Umweltbelastung durch diese Stoffe zu erhalten. Die Ergebnisse sind im Bericht „Arzneimittel in der Umwelt“ des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit (BLAC) zusammengefasst.

Hierbei wurden kommunale Kläranlagen als wichtigste Quellen des Eintrags von Arzneistoffen in die aquatische Umwelt identifiziert.

Arzneistoffe sind somit, aufbauend auf diesen Daten, in Umweltüberwachungsprogramme einzubeziehen und werden dementsprechend ebenfalls im vorliegenden Forschungsvorhaben berücksichtigt.

In diesem Forschungsvorhaben wird zum ersten Mal der Frage nachgegangen, ob die im Zulauf nachgewiesenen Substanzen eine quantitative Verminderung innerhalb der Verfahrensbehandlung in der biologisch-mechanischen Kläranlage erfahren.



Diese Fragestellung ist von besonderer Bedeutung.

Hier wird die Frage aufgeworfen, ob die technische Konstruktion der biologisch-mechanischen Kläranlage ausreicht bzw. geeignet ist, die Anforderungen der EU WRRL zur Begrenzung der gefährlichen Substanzen sicherzustellen.

Dies bedarf einer hohen Abscheideleistung der Kläranlagen und wird ausführlich in diesem Forschungsvorhaben für eine große Anzahl von chemischen Parametern untersucht.

1.3 Vorgehensweise

1.3.1 Projektablauf

1.3.1 Projektablauf

Neben den Stoffen, die zur Zeit auf der Liste der prioritären Stoffe im Anhang X der EU WRRL geführt werden oder die in der Gewässerqualitätsverordnung NRW mit Qualitätszielen versehen wurden, existieren zahlreiche weitere gewässerrelevante Stoffgruppen. Für diese wurden bislang noch keine Qualitätsziele vereinbart.

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, eine möglichst vollständige Liste wasserrelevanter gefährlicher Stoffe zu erfassen. Die Auswahl der Stoffe sollte dabei im Hinblick auf ihr Auftreten im Abwasser und ihre Eintragsmengen in die Kläranlagen erfolgen. Die Relevanz der Kläranlagen als Eintragspfad in die aquatische Umwelt für diese einzelnen Stoffe steht dabei im Vordergrund.

Zunächst wurde ein Messprogramm durchgeführt. Dieses beschränkte sich hauptsächlich auf die Erfassung der Zu- und Ablaufkonzentrationen der ausgewählten Kläranlagen, um Aussagen zum generellen Auftreten der Stoffe und zur Reduzierung über den Wasserweg der Kläranlagen als Ganzes zu treffen.

Die Ausgangsstoffliste bildete dabei der Anhang X der EU WRRL. Zusätzlich wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, die neben der Zusammenstellung stoffspezifischer Informationen auch die Sammlung von bereits vorliegenden Messdaten aus Kläranlagen und der aquatischen Umwelt beinhaltete. Darin wurden auch weitere relevante Stoffgruppen, die über den Anhang X der EU WRRL hinausgehen, aufge-

nommen. Die Erarbeitung der endgültigen Stoffliste wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW) durchgeführt.

Das Messprogramm wurde in drei Messblöcke je Klärwerk innerhalb eines Jahres aufgeteilt. Somit konnte die aufwändige Analytik in den Laboratorien zeitnah erfolgen und die Auswertung der Analyseergebnisse ermöglicht werden, bevor der nächste Messblock begann. Durch dieses Vorgehen konnten auch Stoffgruppen, die aktuell in der Diskussion standen, zusätzlich in das Messprogramm aufgenommen werden.

Aus den Ergebnissen des Messprogramms wurde nachfolgend eine Liste von Stoffen erarbeitet, die sich hinsichtlich ihres Auftretens im Zulauf der Kläranlage und ihres Verhaltens über den Wasserweg der Anlagen in drei Gruppen einteilen ließen.



Es wurde die folgende Gruppeneinteilung vorgenommen:

Gruppe 1	Stoffe, deren Konzentrationen bereits im Zulauf unterhalb der Bestimmungsgrenzen liegen
Gruppe 2	Stoffe, die im Zulauf und z.T. im Ablauf oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert werden und deren Konzentrationen zwischen Zulauf und Ablauf erheblich reduziert werden
Gruppe 3	Stoffe, die im Zulauf und im Ablauf oberhalb der Bestimmungsgrenzen detektiert werden und für die keine oder nur eine geringe Reduzierung der Konzentration auftritt

Für Substanzen, die im Forschungsvorhaben betrachtet werden sollten, für die aber bereits eine umfangreiche Datenbasis auf Grund der routinemäßigen Klärwerksanalytik vorlag, wurden keine oder nur ergänzende Messungen vorgenommen. Die genauen Probenahmepunkte und die Zeiträume, in denen die Messblöcke durchgeführt wurden, werden in den Kapiteln „Betrachtete Kläranlagen“ und „Probenahme“ genauer erläutert.

Die festgestellten Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen wurden hinsichtlich verschiedener Qualitätsziele bewertet. Dabei wurde auch der Klärschlamm als Produkt der Abwasserreinigung auf Basis bestehender Werte in die Betrachtung mit einbezogen.



Für die Stoffe der **Gruppe 1** ist **keine weitere Betrachtung** im Forschungsvorhaben vorgesehen.

Für die Stoffe der **Gruppe 2** soll eine **Bilanzierung** über die Verfahrensstufen der Kläranlagen erfolgen.

Für die Stoffe der **Gruppe 3** sollen **Möglichkeiten zur verbesserten Elimination** aufgezeigt und entwickelt werden.

Neben der Gruppierung der untersuchten Stoffe wurde insbesondere für die Gruppe 2 der Verbleib der Stoffe abgeschätzt. Für diese Abschätzung wurde sowohl auf stoffspezifisches Wissen, auf bestehendes Datenmaterial sowie einzelne Stichproben an weiteren verfahrenstechnisch relevanten Stellen der Klärwerke zurückgegriffen.

1.3 Vorgehensweise

1.3.2 Beteiligte Institutionen

1.3.2 Beteiligte Institutionen

Das vorliegende Forschungsvorhaben wurde unter der Gesamtleitung der Universität Dortmund, Fachbereich Chemietechnik, Lehrstuhl Umwelttechnik, durchgeführt. Darüber hinaus beteiligt waren die Deutsche Projekt Union GmbH (DPU), Köln, das Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen, sowie die Stadtentwässerungsbetriebe Köln und Düsseldorf.

Durch diese Konstellation an Projektbeteiligten konnte eine interdisziplinäre Zusammenarbeit von Verfahrenstechnikern, Chemieingenieuren und Chemikern gewährleistet werden. Des Weiteren bestand über den gesamten Projektverlauf ein enger Kontakt mit dem LUA NRW, das als beratende Institution besonders bei der Auswahl der jeweilig zu analysierenden Stoffe in den einzelnen Messblöcken beteiligt war.

Die Analyse der auf den Klärwerken entnommenen Abwasserproben erfolgte wegen des bereits erwähnten Arbeitsaufwands in mehreren Laboratorien. Somit konnte gewährleistet werden, dass die Probenaufbereitung und Stabilisierung möglichst zeitnah nach der Probenahme erfolgte. Die beteiligten Laboratorien waren:

- Labor des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- Labor des Fraunhofer-Instituts für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen

- Labor des Instituts für Umweltforschung (INFU) der Universität Dortmund

- Labor des TÜV Süddeutschland, Mönchengladbach

- Chemisch-Biologische Laboratorien der Stadtentwässerungsbetriebe Düsseldorf, KW Düsseldorf-Süd

- Abwasserinstitut der Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR, GWK Köln-Stammheim

Bei den beauftragten Laboratorien handelte es sich um Institute, die Kenntnisse bei der Analytik der beauftragten Substanzen besitzen und über Erfahrung mit der Matrix „Abwasser“ verfügen.

Zur Absicherung der Analyseergebnisse wurden für die meisten der Parameter, die außerhalb des LUA NRW analysiert wurden, vergleichende Qualitätssicherungsproben im Landesumweltamt bearbeitet. Durch diese Vergleichsmessungen konnten auf Basis der umfangreichen Erfahrungen des LUA NRW bei der Abwasseranalytik der betreffenden Stoffe die Analyseergebnisse der extern beauftragten Laboratorien bewertet werden. Bei deutlichen Abweichungen der Analyseergebnisse zwischen Landesumweltamt und externem Labor wurde zusätzlich zu den Vergleichsuntersuchungen anhand von realen Abwasserproben auch eine Qualitätssicherung mittels definierter Standardproben sowie der Austausch der Aufbereitungs- und Analyseverfahren durchgeführt. Des Weiteren wurde die Teilnahme eines Labors an einem Ringtest unter Leitung des Landesumweltamtes veranlasst.



1.3.3

Betrachtete Kläranlagen

Für die Untersuchungszwecke wurden das KW Düsseldorf-Süd und das GWK Köln-Stammheim ausgewählt.

Wesentliche Kriterien für diese Auswahl waren:

- Der Ausbau der Anlagen ist weitgehend abgeschlossen.
- Infolge der Größe der Anlagen ist ein stabiler Betrieb der einzelnen Verfahrensstufen zu erwarten.
- Bedingt durch das großstädtische Einzugsgebiet liegt ein großer Anteil an industriellen Indirekteinleitern vor.
- Die vorhandenen Strukturen wie Laboreinrichtungen, Messeinrichtungen und Probenahmestellen bieten gute Untersuchungsmöglichkeiten.
- Das erfahrene Betriebs- und Laborpersonal beider Anlagen konnte mit in die Probenahme und Untersuchungen eingebunden werden.
- Beide Anlagen unterscheiden sich hinsichtlich der Konfiguration der Belebungsstufe.
- Beide Anlagen besitzen eine Filteranlage.



1.3.3.1

GWK Köln-Stammheim

Das GWK Köln-Stammheim ist eine der größten kommunalen Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Die Belastung der Anlage setzt sich zu ähnlichen Teilen aus häuslichem und gewerblich-industriellem Abwasser zusammen.

In der folgenden Tabelle ist die vorhandene Ausbaugröße der aktuellen Anschlussgröße des GWK Köln-Stammheim gegenübergestellt.

1.3 Vorgehensweise

1.3.3 Betrachtete Kläranlagen

Tab. 1

Ausbau- und Anschlussgröße des GWK Köln-Stammheim

Parameter	Anschlusswerte – Stand 2002	Ausbaugröße
Einwohnerwerte (gesamt)	1.110.000 E	1.570.000 E
Industrieanteile EGW ₆₀	470.000 E	

Das GWK Köln-Stammheim ist als zweistufige Belebungsanlage mit nachgeschalteter biologischer Filtration ausgebildet. Der folgenden Tabelle sind die

wesentlichen Verfahrensschritte der Abwasserreinigung und Schlammbehandlung zu entnehmen.

Tab. 2

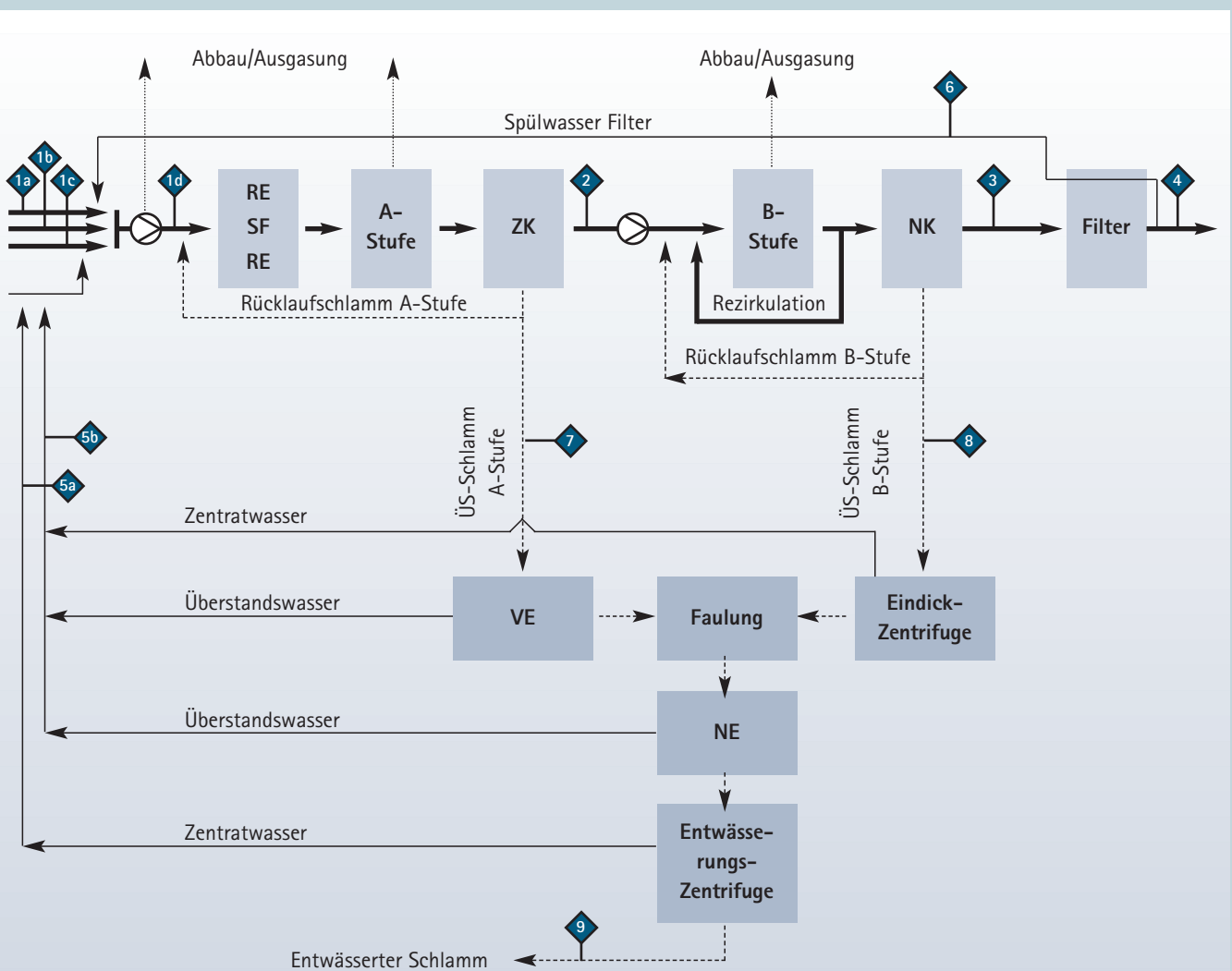
Verfahrensschritte des GWK Köln-Stammheim

Verfahrensstufe	Verfahrensschritt	Anlagenkomponente
Mechanik		
	Rechen 1	Grobrechen
	Sandfang	belüfteter Langsandfang
	Rechen 2	Feinrechen
Biologische Reinigungsstufe		
	Hochlastbelegung	$V_{ges} = 12.000 \text{ m}^3$
	Zwischenklärung	$V_{ges} = 29.385 \text{ m}^3$
	Schwachlastbelegung mit vorgeschalteter Denitrifikation	$V_{ges} = 124.000 \text{ m}^3$
	Nachklärung (8-straßig)	$V_{ges} = 97.940 \text{ m}^3$
	biologische Filtrationsanlage	48 Filtereinheiten, $A_{ges} = 3.500 \text{ m}^2$
	chemische Phosphat-Fällung	Simultan- und Nachfällung
Schlammbehandlung		
	Schlammeindickung	<ul style="list-style-type: none"> statische Primärschlammeindickung, $V_{ges} = 7.080 \text{ m}^3$ maschinelle Schlammeindickung (Zentrifugen)
	anaerobe Schlammstabilisierung (mesophile Faulung)	$V_{ges} = 55.000 \text{ m}^3$
	Nacheindickung	$V_{ges} = 2.640 \text{ m}^3$
	Schlammwässerung	Zentrifugen
	Faulgasspeicherung und -nutzung	

Die Anordnung der Verfahrensschritte und die Fließwege des Schlamm- und Wasserwegs sind in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

Zusätzlich sind die vorgesehenen Messstellen des Forschungsvorhabens eingezeichnet. Hierbei sind auch weitere Messstellen z. B. zur Durchführung von Massenbilanzen berücksichtigt.

Abb. 1
Fließbild des GWK Köln-Stammheim



GWK Köln-Stammheim

RE: Rechen
A-Stufe: Hochlastbelebung
ZK: Zwischenklärung
B-Stufe: Schwachlastbelebung

NK: Nachklärung
ÜSS: Überschussschlamm
VE: Voreindickung
NE: Nacheindickung



→ Wasserweg
- - - - - Schlammweg
- - - - - Prozesswasser

1.3 Vorgehensweise

1.3.3 Betrachtete Kläranlagen

Für das Prescreening wurden als hauptsächliche Probenahmepunkte die Messstellen 1d und 4 genutzt. Hier wurden stationäre Dauerprobenehmer installiert.

An der Messstelle 1d konnten alle aus den einzelnen Entwässerungsgebieten der Kläranlage zufließenden Sammler gemeinsam beprobt werden, ohne bereits den rückgeführten Belebtschlamm der Hochlastbelebungsstufe (A-Stufe) mit zu erfassen. Bei der Bewertung der Zulaufkonzentrationen muss beachtet werden, dass mit dieser Probenahmestelle die Belastung der ersten biologischen Stufe, also auch interne Prozesswasserströme, aus der Schlammwässerung mit erfasst werden.

An der Messstelle 4 wird der Ablauf der Kläranlage beprobt. Das Abwasser hat die letzte Behandlungsstufe durchlaufen und wird von dort unverändert in die Vorflut eingeleitet. Neben diesen beiden erläuterten Probenahmestellen 1d und 4 wurden vereinzelt Stichproben an den Stellen 2 und 3 entnommen. Die Platzierung dieser Messstellen soll erste Rückschlüsse auf den Rückhalt einzelner Behandlungsschritte der Kläranlage hinsichtlich der betrachteten Stoffe ermöglichen.

An der Probenahmestelle 2 wird das in der Mechanik und der Hochlastbelebungsstufe behandelte Abwasser erfasst. Durch die Lage der Probenahmestelle kann hier teilgereinigtes Abwasser entnommen werden, das in der Zwischenklärung bereits vom Belebtschlamm der A-Stufe getrennt wurde. An der Probenahmestelle 3 wird Wasser entnommen, das die Verfahrensschritte einer biologischen Abwasserreinigungsanlage durchlaufen hat, die ohne zusätzliche Filtereinheit ausgebildet wurde. Auch hier erfolgt die Probenahme erst nach der Abtrennung des Belebtschlammes in der Nachklärung.



1.3.3.2

KW Düsseldorf-Süd

Auch das KW Düsseldorf-Süd ist zu den größten kommunalen Kläranlagen Nordrhein-Westfalens zu zählen. Analog zum GWK Köln-Stammheim ist die Zulaufbelastung des KW Düsseldorf-Süd erheblich von gewerblichem und industriellem Abwasser geprägt. In der folgenden Tabelle ist die vorhandene Ausbaugröße der aktuellen Anschlussgröße gegenübergestellt.



Tab. 3

Ausbau- und Anschlussgröße des KW Düsseldorf-Süd

Parameter	Anschlusswerte – Stand 2002	Ausbaugröße
Einwohnerwerte (gesamt)	1.090.000 E	1.090.000 E
Industrieanteile EGW_{60}	770.000 E	

1.3 Vorgehensweise

1.3.3 Betrachtete Kläranlagen

Das KW Düsseldorf-Süd ist als einstufige Belebungsanlage mit nachgeschalteter Flockungsfiltration ausgebildet. Die einzelnen Verfahrensschritte mit den dazugehörigen Anlagenkomponenten sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

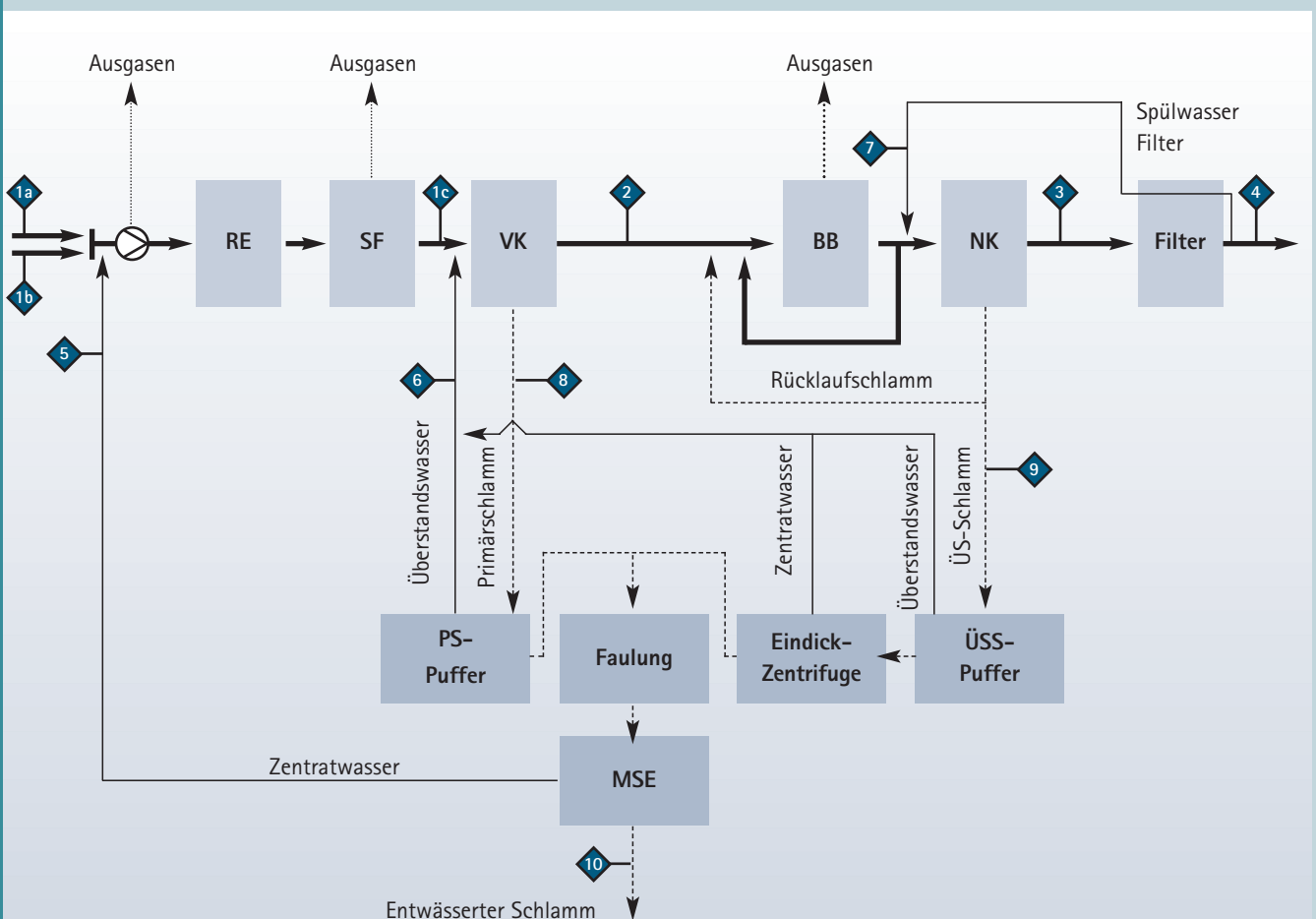
Tab. 4
Verfahrensschritte des KW Düsseldorf-Süd

Verfahrensstufe	Verfahrensschritt	Anlagenkomponente
Mechanik		
	Rechen	Grobrechen und Feinrechen
	Sandfang	2 Rundsandfänge
	Vorklärung	6 Becken ($V_{ges} = 13.700 \text{ m}^3$)
Biologische Reinigungsstufe		
	Anaerob-Stufe (Bio-P)	$V_{ges} = 13.700 \text{ m}^3$
	einstufiges Belevungsverfahren mit simultaner Denitrifikation (5-straßig)	$V_{ges} = 116.000 \text{ m}^3$
	Nachklärung (9-straßig)	$V_{ges} = 63.198 \text{ m}^3$
	Flockungsfiltration	24 Filtereinheiten, $A_{ges} = 1.440 \text{ m}^2$
	chemische Phosphat-Fällung (Simultan- und Nachfällung)	
Schlammbehandlung		
	Schlammeindickung	<ul style="list-style-type: none"> • statische Primärschlamm-eindickung, $V_{ges} = 5.000 \text{ m}^3$ • maschinelle Schlamm-eindickung (Zentrifugen)
	anaerobe Schlammstabilisierung (mesophile Faulung)	$V_{ges} = 36.000 \text{ m}^3$
	maschinelle Schlamm-twässerung (Kammerfilterpressen)	
	Schlamm-trocknung	
	Faulgasspeicherung und -nutzung	

Die Anordnung der Verfahrensschritte und die Fließwege des Schlamm- und Wasserwegs sind in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

Zusätzlich sind die vorgesehenen Messstellen des Forschungsvorhabens eingezeichnet. Hierbei sind auch weitere Messstellen z. B. zur Durchführung von Massenbilanzen berücksichtigt.

Abb. 2
Fließbild des KW Düsseldorf-Süd



KW Düsseldorf-Süd

- | | | | |
|-----|-----------------|------|--------------------------------------|
| RE: | Rechen | PS: | Primärschlamm |
| SF: | Sandfang | ÜSS: | Überschussschlamm |
| VK: | Vorklärung | MSE: | Maschinelle Schlamm-
entwässerung |
| BB: | Belebungsbecken | | |
| NK: | Nachklärung | | |

- | | |
|--|---------------|
| | Messstelle |
| | Wasserweg |
| | Schlammweg |
| | Prozesswasser |

1.3 Vorgehensweise

1.3.3 Betrachtete Kläranlagen

Die stationären Dauerprobenehmer des KW Düsseldorf-Süd sind an den Messstellen 1c und 4 installiert. An der 1c, Ablauf Sandfang, wurde der Gesamtzulauf als Summe der einzelnen Sammler erfasst. Wie auch beim GWK Köln-Stammheim ist bei der Auswertung zu beachten, dass interne Prozesswasserströme aus der Schlammmentwässerung bereits enthalten sind.

An der Probenahmestelle 4 wird das gereinigte Abwasser erfasst, nachdem es alle Reinigungsschritte des Klärwerks durchlaufen hat, bevor es in die Vorflut eingeleitet wird. Zusätzliche Proben wurden im KW Düsseldorf-Süd an den Probenahmestellen 1a, 1b, 2 und 3 entnommen. Um die Wirkung der Vorklärung hinsichtlich des Rückhalts der untersuchten Stoffe einschätzen zu können, wurden an der Probenahmestelle 2 vereinzelt Stichproben entnommen und analysiert. An der Messstelle 3 wurden ebenfalls einzelne Stichproben entnommen, um im Vergleich zu Messstelle 4 Rückschlüsse auf die Rückhaltleistungen von Belebung und Filtereinheit zu ziehen.

Die Zuleitung vom Abwasser in das KW Düsseldorf-Süd erfolgt über den Hauptsammler Süd (1a) und den Hauptsammler Mitte (1b). Dabei entwässert der Hauptsammler Mitte weitgehend die Wohngebiete Düsseldorfs. Dieser Zulauf besteht somit überwiegend aus kommunal-häuslichem Abwasser. Der Hauptsammler Süd entwässert die großen Industriebetriebe aus dem Düsseldorfer Stadtgebiet und führt daher überwiegend industriell-gewerbliches Abwasser. Die Gesamtzulaufwassermenge der Kläranlage teilt

sich annähernd gleichmäßig auf die beiden Sammler auf.

Das KW Düsseldorf-Süd bietet die Möglichkeit, den Eintrag der untersuchten Stoffe nach ihrer Herkunft getrennt voneinander zu bestimmen. Nachdem sich bei der Auswertung von einzelnen Stichproben bereits deutliche Abweichungen in den Konzentrationen zwischen Messstelle 1a und 1b zeigten, wurden aus den beiden Sammlern anschließend zeitproportionale 24h-Mischproben mittels mobiler Dauerprobenehmer entnommen.

1.3.4 Probenahme

Die Probenahme an den Dauermessstellen im Zu- und Ablauf der Klärwerke wurde durch stationäre, klimatisierte (gekühlt auf 4 °C) Dauerprobenehmer durchgeführt. Die Probenehmer wurden zur Minimierung der Einflüsse durch Probenahme und Lagerung mit Glasflaschen bestückt. An den Dauermessstellen im Zu- und Ablauf der Kläranlagen wurden zeitproportionale 24h-Mischproben mittels der automatischen Probenehmer entnommen. Die Probenahme erstreckte sich in den Klärwerken jeweils über einen Zyklus von 24h, beginnend um 7.00 Uhr. Wegen des hohen Analyseaufwands wurde zur Abarbeitung der Parameterliste die Analysearbeit auf verschiedene Laboratorien in Nordrhein-Westfalen verteilt. Die beteiligten Laboratorien können dem Kapitel „Beteiligte Institutionen“ entnommen werden.

Um alle Laboratorien mit genügend Probenmengen zu versorgen, wurde



täglich eine Probenmenge von 4–10 Litern entnommen, homogenisiert und in entsprechend vorbereitete Glasflaschen abgefüllt. Der Probentransport erfolgte weitestgehend am selben Tag. Alle Proben wurden vor dem Transport und bis zur Aufbereitung im Labor gekühlt und abgedunkelt gelagert.

Da die Einzugsgebiete beider Kläranlagen überwiegend in Mischkanalisation entwässert werden, war von einer starken Verdünnung des häuslichen und gewerblich-industriellen Abwassers bei Regenwetterabfluss auszugehen. Da die Bestimmungsgrenzen für die Parameter zum Teil bereits bei reinem Trockenwetterzufluss im Bereich der Zulaufkonzentrationen oder darüber lagen, wurde eine Probenahme nur bei Trockenwetterzufluss durchgeführt. Da auf Grund der großen Einzugsgebiete ein Regenwetter- bzw. Trockenwettertag nicht allein aus den Witterungsbedingungen an den Klärwerken bestimmt werden kann, wurde die Tageszulaufmenge bzw. die in den Proben bestimmte Leitfähigkeit als Entscheidungsgrundlage hinzugezogen.









Insgesamt wurden drei Messblöcke (Messblöcke A bis C) je Klärwerk durchgeführt. Die Messblöcke erstreckten sich jeweils über Zeiträume von zwei bis vier Wochen. Die einzelnen Probenahmetage wurden entsprechend der Kläranlage und dem Messblock, zu dem sie gehören, bezeichnet. Dabei steht der Buchstabe „K“ für das GKW Köln-Stammheim, der Buchstabe „D“ für das KW Düsseldorf-Süd. Zusätzlich wurde jeder Probenahmetag mit einem Kennbuchstaben für den jeweiligen Messblock (A bis C) und einer fortlaufenden Nummer bezeichnet. Der

Probenahmetag „DB2“ bezeichnet somit den zweiten Probenahmetag im Messblock B auf dem KW Düsseldorf-Süd. Diese Bezeichnung wurde für alle Grafiken in den Kapiteln 3.1 bis 3.13 verwendet.

Zu berücksichtigen ist hierbei, dass nicht an jedem Probenahmetag eine 24h-Mischprobe entnommen wurde. Dies ist auf die Berücksichtigung äußerer Randbedingungen wie beispielsweise Regenwettertage zurückzuführen (siehe oben). Des Weiteren sind auf Grund der analytischen Kapazitäten in den beteiligten Laboratorien nicht in jeder Probe alle Parameter analysiert worden. Dieses führt dazu, dass einzelnen Probenahmetagen kein Messwert zugeordnet ist.

Eine Übersicht über alle durchgeführten Analysen und die dazugehörigen Laboratorien gibt die Abb. 3. Die gesamten Messwerte sind im Anhang enthalten.

Legende zu Abb. 3 (siehe folgende Seiten)

Farbe	=	Analyselabor
	=	Düsseldorf
	=	Köln
	=	LUA
	=	TÜV
	=	TÜV und LUA
	=	INFU
	=	UMSICHT
	=	UMSICHT und LUA

MBA	=	Messblock A
MBB	=	Messblock B
MBC	=	Messblock C
24h MP	=	24-Stunden-Mischprobe
[]	=	Ergebnisse nicht bestimmbar
*	=	separater Messblock in 05/03

1.3 Vorgehensweise

1.3.4 Probenahme

Abb. 3
Übersicht über das Messprogramm im KW Düsseldorf-Süd (Teil 1)

Analysen KW Düsseldorf-Süd																		
	Ablauf Sandfang			Ablauf Filter			Hauptsammler Süd			Hauptsammler Mitte			Ablauf Vorklärung			Ablauf Nachklärung		
	24h MP			24h MP			Stichprobe			Stichprobe			Stichprobe			Stichprobe		
	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC
	07/02	11/02	02/03	07/02	11/02	02/03	07/02	11/02	02/03	07/02	11/02	02/03	07/02	11/02	02/03	07/02	11/02	02/03
ANHANG X DER EU WRRL																		
PAK																		
Acenaphten	10			10			1			1			2			2		
Anthracen	10			10			1			1			2			2		
Benz(a)anthracen	10			10			1			1			2			2		
Chrysen	10			10			1			1			2			2		
Dibenz(a,h)anthracen	10			10			1			1			2			2		
Fluoren	10			10			1			1			2			2		
Naphthalin	10			10			1			1			2			2		
Phenanthren	10			10			1			1			2			2		
Pyren	10			10			1			1			2			2		
Benzo(a)pyren	10			10			1			1			2			2		
Benzo(b)fluoranthen	10			10			1			1			2			2		
Benzo(k)fluoranthen	10			10			1			1			2			2		
Benzo(g,h,i)perylen	10			10			1			1			2			2		
Fluoranthen	10			10			1			1			2			2		
Indeno(1,2,3-cd)pyren	10			10			1			1			2			2		
Chlorbenzole und HCB																		
1,2,3-Trichlorbenzol	10			10			1			1			2			2		
1,2,4-Trichlorbenzol	10			10			1			1			2			2		
1,3,5-Trichlorbenzol	10			10			1			1			2			2		
Pentachlorbenzol	10			10			1			1			2			2		
Hexachlorbenzol	10			10			1			1			2			2		
Hexachlorbutadien	10			10			1			1			2			2		
PBSM aus Anhang X																		
Atrazin	7			7			1			1			2			2		
Diuron	7			7			1			1			2			2		
Isoproturon	7			7			1			1			2			2		
Lindan	7			7			1			1			2			2		
Zinnorganika																		
Tributylzinn-Kation	7			7			1			1			2			2		
Dibutylzinn-Kation	7			7			1			1			2			2		

Abb. 3

Übersicht über das Messprogramm im KW Düsseldorf-Süd (Teil 2)

Analysen KW Düsseldorf-Süd																		
	Ablauf Sandfang			Ablauf Filter			Hauptsammler Süd			Hauptsammler Mitte			Ablauf Vorklärung			Ablauf Nachklärung		
	24h MP			24h MP			Stichprobe			Stichprobe			Stichprobe			Stichprobe		
	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC
	07/02	11/02	02/03	07/02	11/02	02/03	07/02	11/02	02/03	07/02	11/02	02/03	07/02	11/02	02/03	07/02	11/02	02/03
Zinnorganika (Fortsetzung)																		
Monobutylzinn-Kation	7			7			1			1			2			2		
Tetrabutylzinn	7			7			1			1			2			2		
Tricyclohexylzinn-Kation	7			7			1			1			2			2		
Triphenylzinn-Kation	7			7			1			1			2			2		
Weitere Stoffe aus Anhang X																		
									24h MP			24h MP						
DEHP	7	5		7	5		1	1	2	1	1	2	2			2	1	
Nonylphenol	7	5		7	5		1	1	2	1	1	2	2			2	1	
Octylphenol	7	5		7	5		1	1	2	1	1	2	2			2	1	
Pentachlorphenol	7			7			1			1			2			2		
WEITERE WASSER-RELEVANTE STOFFE																		
Phosphororganische Flammschutzmittel																		
									24h MP			24h MP						
TCPP, TCEP, TDCP, TPP, TBP, TBEP		5	7		5	7		1	4		1	4			4		1	4
Synthetische Moschusduftstoffe																		
									24h MP			24h MP						
Nitroarom. Moschusduftst.		5	7		5	7		1	4		1	4			4		1	4
Polyzykl. Moschusduftst.		5	7		5	7		1	4		1	4			4		1	4
Pharmaka																		
									24h MP			24h MP						
Antibiotika			5			5			4			4			4			4
Sonstige Pharmaka		5	5		5	5		1	4		1	4			4		1	4
Sonstige																		
									24h MP			24h MP						
LAS	7			7			1			1			1			1		
Triclosan		5	7		5	7		1	4		1	4			4		1	4
Bisphenol A		5	7		5	7		1	4		1	3			3		1	3
Estrogene			[7]*			7*												

1.3 Vorgehensweise

1.3.4 Probenahme

Abb. 3
Übersicht über das Messprogramm im GWK Köln-Stammheim (Teil 1)

Analysen GWK Köln-Stammheim												
	Gesamtzulauf			Ablauf Filterstufe			Ablauf Zwischenklärung			Ablauf Nachklärung		
	24h MP			24h MP			Stichproben			Stichproben		
	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC
	08/02	02/03	03/03	08/02	02/03	03/03	08/02	02/03	03/03	08/02	02/03	03/03
ANHANG X DER EU WRRL												
PAK												
Acenaphthen	9			9			2			2		
Anthracen	9			9			2			2		
Benzo(a)anthracen	9			9			2			2		
Chrysen	9			9			2			2		
Dibenz(a,h)anthracen	9			9			2			2		
Fluoren	9			9			2			2		
Naphthalin	9			9			2			2		
Phenanthren	9			9			2			2		
Pyren	9			9			2			2		
Benzo(a)pyren	9			9			2			2		
Benzo(b)fluoranthen	9			9			2			2		
Benzo(k)fluoranthen	9			9			2			2		
Benzo(g,h,i)perylene	9			9			2			2		
Fluoranthen	9			9			2			2		
Indeno(1,2,3-cd)pyren	9			9			2			2		
Chlorbenzole und HCB												
1,2,3-Trichlorbenzol	9			9			2			2		
1,2,4-Trichlorbenzol	9			9			2			2		
1,3,5-Trichlorbenzol	9			9			2			2		
Pentachlorbenzol	9			9			2			2		
Hexachlorbenzol	9			9			2			2		
Hexachlorbutadien	9			9			2			2		
PBSM aus Anhang X												
Atrazin	7			7			2			2		
Diuron	7			6			2			2		
Isoproturon	7			7			2			2		
Lindan	7			7			2			2		
Zinnorganika												
Tributylzinn-Kation	7			7			2			2		
Dibutylzinn-Kation	7			7			2			2		

Abb. 3

Übersicht über das Messprogramm im GWK Köln-Stammheim (Teil 2)

Analysen GWK Köln-Stammheim												
	Gesamtzulauf			Ablauf Filterstufe			Ablauf Zwischenklärung			Ablauf Nachklärung		
	24h MP			24h MP			Stichproben			Stichproben		
	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC	MBA	MBB	MBC
	08/02	02/03	03/03	08/02	02/03	03/03	08/02	02/03	03/03	08/02	02/03	03/03
Zinnorganika (Fortsetzung)												
Monobutylzinn-Kation	7			7			2			2		
Tetrabutylzinn	7			7			2			2		
Tricyclohexylzinn-Kation	7			7			2			2		
Triphenylzinn-Kation	7			7			2			2		
Weitere Stoffe aus Anhang X												
DEHP	7		4	7			2	2		2	2	
Nonylphenol	7	1	3	7	1	3	2		1	2		1
Octylphenol	7	1	3	7	1	3	2		1	2		1
Pentachlorphenol	7			7			2			2		
WEITERE WASSER-RELEVANTE STOFFE												
Phosphororganische Flammenschutzmittel												
TCPP, TCEP, TDCP, TPP, TBP, TBEP		5	7		5	7		2	4		2	4
Synthetische Moschusduftstoffe												
Nitroarom. Moschusduftst.		5	7		5	7		2	4		2	4
Polyzykl. Moschusduftst.		5	7		5	7		2	4		2	4
Pharmaka												
Antibiotika		3	5		3	5			4			4
Sonstige Pharmaka		3	5		3	5			4			4
Sonstige												
LAS	7			7			2			2		
Triclosan		5	7		5	7		2	4		2	4
Bisphenol A		5	7		5	7		2	4		2	4
Estrogene			[7]*			7*						

1.3 Vorgehensweise

1.3.5 Analytik

1.3.5 Analytik

Die Analytik wurde von unterschiedlichen Laboratorien durchgeführt, die Proben wurden von der DPU verteilt. Nähere Angaben zur Ausführung der Analytik sind dem Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen – Teil 1“ [Universität Dortmund, 2003] zu entnehmen.

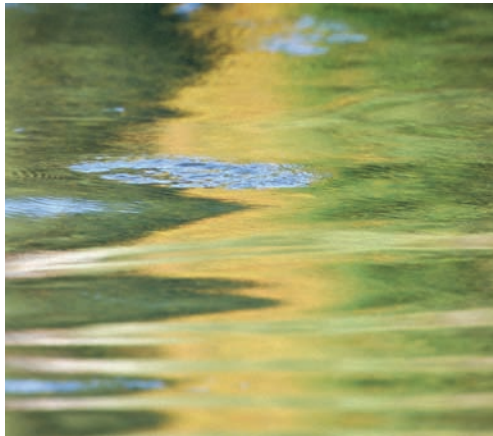




2

Literaturrecherche

2.1 Einleitung



Im Folgenden wird auf die Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL (Kapitel 2.2) und die weiteren betrachteten Substanzen näher eingegangen (Kapitel 2.3). Es wird kurz dargestellt, wo die Einzelstoffe Verwendung finden. Des Weiteren werden einige chemische und physikalische Eigenschaften aufgeführt. Dabei wird besonders auf die Parameter Wert gelegt, die für das Vorfinden in der aquatischen Umwelt von Relevanz sind, so zum Beispiel der Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser (P_{ow}). Dieser gibt das Verhältnis zwischen der Konzentration eines Stoffes in den zwei Phasen 1-Octanol (apolar) und Wasser (polar) im Gleichgewicht an. Der P_{ow} steigt mit zunehmender Fettlöslichkeit und sinkender Wasserlöslichkeit. Je größer der P_{ow} ist, desto eher kann eine Bioakkumulation in Fettgeweben stattfinden. Angegeben wird das Verhältnis als $\log P_{ow}$ -Wert.

Soweit vorhanden werden Informationen zur Toxizität aufgeführt, wobei die Ökotoxizität im Vordergrund steht. Abschließend wird Datenmaterial zusammengestellt, welches das Vorkommen der Stoffe in der aquatischen Umwelt quantifiziert. Liegen Daten zum Auftreten der Stoffe im Kläranlagenablauf vor, werden fast ausschließlich diese aufgeführt, da diese Werte die höchste Aussagekraft für dieses Forschungsvorhaben haben. Hauptsächlich wurden Daten aus Deutschland in diese Recherche einbezogen. Die Literaturdaten werden im Kapitel „Ergebnisse des Forschungsvorhabens“ mit den aktuellen Messungen in Bezug gesetzt.

Konnten in der Literatur keine Werte für das Auftreten der Stoffe im Kläranlagenablauf gefunden werden, sind Daten aus Oberflächen-, Trink- oder Grundwässern aufgeführt.

Beim Umfang dieser Liste an Einzelstoffen kann diese Literaturrecherche nur einen Überblick liefern und versuchen, durch das Verweisen auf ausführliche Literatur, den Einstieg ins Detail zu ermöglichen.

2.1.1

Ursprung des Anhangs X der EU WRRL

Die Aufstellung einer Liste für prioritäre Stoffe geht auf die Bemühungen zurück, die Gewässer und Meere vor Einleitungen von Stoffen zu schützen, die ein erhebliches Risiko für bzw. durch die aquatische Umwelt darstellen. Die in der Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG) der Europäischen Gemeinschaft vorgelegte Liste an prioritären Stoffen dient dazu, europaweit geltende Qualitätsziele und Emissionskontrollen zu ermöglichen. Die Qualitätsziele sind, den „guten chemischen Zustand“ und den „guten ökologischen Zustand“ der Oberflächengewässer zu erreichen.

Die Liste der prioritären Stoffe beinhaltet Stoffe, die als prioritär gefährliche Stoffe identifiziert wurden. Als gefährliche Stoffe werden die Stoffe bezeichnet, die persistent, toxisch und bioakkumulierend sind oder ähnlichen Anlass zur Besorgnis geben. Dabei schließt der Begriff toxisch die klassischen chronischen Effekte wie Mutagenität, Karzinogenität oder chronische aquatische Toxizität und Effekte wie Wirkungen auf das hormonelle System ein. Die Definition „gefährlich“ bezieht sich auf langfristige Risiken durch die nicht wieder rückgängig zu machende Anreicherung biologisch aktiver, organisch-synthetischer Substanzen in Organismen und Ökosystemen. Die in der Richtlinie 2000/60/EG aufgeführte

Liste wird von der EU-Kommission mindestens alle vier Jahre überprüft. Es erfolgt die Überprüfung von prioritär eingestuften Stoffen hinsichtlich einer möglichen Einstufung als prioritär gefährliche Stoffe.

Für die prioritär gefährlichen Stoffe gilt, dass die Einleitung, Emissionen und Verluste dieser Stoffe im Zeitraum von etwa 20 Jahren soweit reduziert werden sollen, dass für natürliche Stoffe Hintergrundkonzentrationen und für die anthropogenen Stoffe Konzentrationen nahe Null erreicht werden.

Die erste Liste der prioritären Stoffe (Tab. 5) gemäß Artikel 16 Absatz 2 und 3 der Richtlinie 2000/60/EG wurde als Anhang X, entsprechend der Entscheidung des europäischen Parlaments, am 20. November 2001 der Richtlinie angefügt.

2.1 Einleitung

2.1.1 Ursprung des Anhangs X der EU WRRL

Tab. 5
Anhang X: Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik¹⁾

	CAS-Nummer ²⁾	EU-Nummer ³⁾	Bezeichnung des prioritären Stoffes	Als prioritärer gefährlicher Stoff identifiziert
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alachlor	
(2)	120-12-7	204-371-1	Anthracen	(X) ⁴⁾
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazin	(X) ⁴⁾
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzol	
(5)	nicht anwendbar	nicht anwendbar	Bromierte Diphenylether ⁵⁾	X ⁶⁾
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmium und Cadmium- verbindungen	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	C ₁₀₋₁₃ -Chloralkane ⁵⁾	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Chlorfenvinphos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyrifos	(X) ⁴⁾
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-Dichlorethan	
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlormethan	
(12)	117-81-7	204-211-0	Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	(X) ⁴⁾
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	(X) ⁴⁾
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	(X) ⁴⁾
	959-98-8	nicht anwendbar	(alpha-Endosulfan)	
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranthen ⁷⁾	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlorbenzol	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlorbutadien	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexachlorcyclohexan	X
	58-89-9	200-401-2	(gamma-Isomer, Lindan)	
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon	(X) ⁴⁾
(20)	7439-92-1	231-100-4	Blei und Bleiverbindungen	(X) ⁴⁾
(21)	7439-97-6	231-106-7	Quecksilber und Nickelverbindungen	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naphthalin	(X) ⁴⁾
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nickel und Nickelverbindungen	
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonylphenole	X
	104-40-5	203-199-4	(p-Nonylphenol)	
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octylphenole	(X) ⁴⁾
	140-66-9	nicht anwendbar	(para-tert-Octylphenol)	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentachlorbenzol	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlorphenol	(X) ⁴⁾
(28)	nicht anwendbar	nicht anwendbar	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pyren)	
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranthen)	
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(ghi)perylen)	
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluoranthen)	
	193-39-5	205-893-2	(Indeno[1,2,3-cd]pyren)	

Tab. 5 (Fortsetzung)

Anhang X: Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik¹⁾

	CAS-Nummer ²⁾	EU-Nummer ³⁾	Bezeichnung des prioritären Stoffes	Als prioritärer gefährlicher Stoff identifiziert
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazin	(X) ⁴⁾
(30)	688-73-3 36643-28-4	211-704-4 nicht anwendbar	Tributylzinnverbindungen (Tributylzinn-Kation)	X
(31)	12002-48-1 120-82-1	234-413-4 204-428-0	Trichlorbenzole (1,2,4-Trichlorbenzol)	(X) ⁴⁾
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlormethan (Chloroform)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralin ⁴⁾	(X)

- 1) Wenn Stoffgruppen ausgewählt wurden, sind typische Vertreter der betreffenden Gruppe als Indikatorparameter aufgeführt (in Klammern und ohne Nummer). Kontrollen werden an diesen Stoffen durchgeführt, und zwar unbeschadet einer eventuellen Aufnahme weiterer Vertreter der betreffenden Gruppe.
- 2) CAS: Chemical Abstract Services.
- 3) EU-Nummer: Europäisches Verzeichnis der auf dem Markt vorhandenen chemischen Stoffe (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances, EINECS) oder Europäische Liste der angemeldeten chemischen Stoffe (European List of Notified Chemical Substances, ELINCS).
- 4) Dieser prioritäre Stoff wird bezüglich seiner Identifizierung als möglicher „prioritärer gefährlicher Stoff“ überprüft. Spätestens

zwölf Monate nach der Annahme dieser Liste unterbreitet die Kommission dem Europäischen Parlament und dem Rat einen Vorschlag zur endgültigen Einstufung des Stoffes. Der Zeitplan des Artikels 16 der Richtlinie 2000/60/EG für die auf Kontrollen bezogenen Vorschläge der Kommission bleibt von dieser Überprüfung unberührt.

- 5) Diese Stoffgruppen umfassen in der Regel eine erhebliche Anzahl einzelner Verbindungen. Zum jetzigen Zeitpunkt können keine geeigneten Indikatorparameter angegeben werden.
- 6) Nur Diphenylether, Pentabromderivat (CAS-Nummer 32534-81-9).
- 7) Fluoranthen ist auf der Liste als Indikator für andere gefährlichere polzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe aufgeführt.

2.1 Einleitung

2.1.2 Stoffgruppen des Anhangs X und ihre Eintragswege in die Umwelt

2.1.2 Stoffgruppen des Anhangs X und ihre Eintragswege in die Umwelt

Die Stoffe des Anhangs X der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU WRRL) lassen sich in zehn Stoffgruppen einteilen.

Pflanzenbehandlungsmittel und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM)

Aus der Gruppe der Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) sind in den Anhang X die folgenden Vertreter aufgenommen worden:

Herbizide

Atrazin, Diuron, Isoproturon, Alachlor, Simazin

Insektizide

Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, Lindan (gamma-HCH), Endosulfan, (Hexachlorbenzol)

Die PBSM werden in die aquatische Umwelt oftmals über das Grundwasser eingetragen. Der Eintrag der PBSM ins Grundwasser hängt von Anwendungspraxis, Bodenbeschaffenheit sowie von Mobilität und Abbaubarkeit des Mittels ab. Fast 95 Prozent aller Unkrautvertilgungsmittel (Herbizide) werden in der Landwirtschaft angewendet. Problematisch ist der Einsatz auf Bahnanlagen, wenn die Herbizide direkt durch den Schotter versickern, ohne eine biologisch aktive Bodenschicht zu durchlaufen, in der die Stoffe zumindest teilweise abgebaut werden.

Auch physikalische Eingriffe wirken sich auf das Grundwasser aus. Schwe-

re Land- und Baumaschinen beispielsweise können den Boden verdichten und damit die Versickerung der Niederschläge erschweren, sodass mehr Wasser an der Bodenoberfläche abfließt. Dies vergrößert die Abschwemmung von Pflanzenbehandlungsmitteln.

Ein Eintrag in die Kanalisation und somit in die Kläranlagen erfolgt über Fremdwasserzuflüsse durch defekte Kanäle aus dem Erdreich und über Fehleinleitungen (z.B. Drainagen). Weiterhin kann der Abfluss von an die Kanalisation angeschlossenen Flächen und die Reinigung von landwirtschaftlichen Geräten, die zur Lagerung, Transport und Aufbringung von PBSM genutzt werden, zu einem Eintrag in die Kanalisation führen.

Aus den Erfahrungen des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen wurden die Stoffe Alachlor, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, Endosulfan und Simazin wegen der zu erwartenden sehr geringen Konzentrationen und Trifluralin aufgrund eines fehlenden einheitlichen Analyseverfahrens nicht in das Messprogramm des Forschungsvorhabens aufgenommen.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Aus der großen Gruppe der PAK sind in den Anhang X der Richtlinie 2000/60/EWG die folgenden Einzelsubstanzen aufgenommen worden: Naphthalin, Anthracen, Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren



Der Eintrag aus der Atmosphäre in die Gewässer erfolgt wie bei allen anderen in die Atmosphäre gelangenden Stoffen über Depositionsvorgänge. Dabei ist zwischen der trockenen und der nassen Deposition zu unterscheiden. Bei der Trockendeposition erfolgt die Partikel- und Gasimmission über Aufprall und Anhaften von Partikeln an Oberflächen, durch Sedimentation oder durch Diffusion. Bei der Nassdeposition erfolgt der Schadstoffaustrag aus der Atmosphäre entweder durch im Regentropfen suspendierte, schadstoffbelastete Partikel oder in Form gelöster Schadstoffe. Die Trockendeposition besitzt im Bereich der PAK einen Anteil von 80–90 % der Gesamtdeposition [Haritopoulou, 1996].

Abhängig von der Größe und der Masse der in der Atmosphäre befindlichen Partikel unterscheidet sich die Aufenthaltszeit und somit der Transportweg der PAK. Während die natürlich vorkommenden Teilchen eine Verweilzeit von wenigen Tagen oder Wochen aufweisen, können die größeren anthropogenen Partikel bis zu mehreren Monaten in der Atmosphäre verbleiben und entsprechend weit transportiert werden.

■ Schwermetalle

Als Vertreter der Schwermetalle sind die Stoffe Cadmium, Blei, Quecksilber und Nickel sowie entsprechende Verbindungen in Anhang X der WRRL aufgeführt.

Der anthropogene Eintrag von Schwermetallen in Böden und Oberflächengewässer erfolgt über punktuelle und diffuse Quellen, die je nach Metall einen

unterschiedlichen Anteil am Gesamtaufkommen haben. So ist neben dem Belastungspfad über das Abwasser (industrielle Einleiter) auch die Belastung über die atmosphärische Deposition oder die Aufbringung von industriellen Abfallprodukten zu berücksichtigen. Die so deponierten/abgelagerten Schwermetalle können durch Mobilisierungseffekte, die von den Milieubedingungen abhängen (z.B. pH-Abnahme, reduzierende Bedingungen), erneut in den Stoffkreislauf gelangen [Haritopoulou, 1996].

Da die Schwermetalle bereits im Abwasserabgabengesetz als abgaberelevante Stoffe enthalten sind, gehören sie zu den routinemäßig untersuchten Parametern der Kläranlagen. Da auch aus diesem Grunde zu den Schwermetallen bereits zahlreiche Untersuchungen in Kläranlagen und Gewässern stattgefunden haben, die auch eine Bilanzierung der Metalle über die einzelnen Verfahrensstufen einer Kläranlage erlauben, wird im Rahmen dieses Forschungsvorhabens auf das vorhandene Datenmaterial zurückgegriffen und keine weiteren Messungen vorgenommen.

■ Weichmacher

Aus der Gruppe der Weichmacher ist das Di-(ethylhexyl)phtalat (DEHP) in der Stoffliste enthalten.

Neben der Menge, die mit der Produktion und der Weiterverarbeitung von DEHP in die Umwelt eingetragen wird, erfolgt auch eine Emission aus der Deponierung von phtalathaltigen Abfällen. Umweltmedizinisch besonders wichtig sind die Phthalatmengen, die aus Verbrauchsgegenständen,



2.1 Einleitung

2.1.2 Stoffgruppen des Anhangs X und ihre Eintragswege in die Umwelt

Bodenbelägen und Verpackungen entweichen [Universität Erlangen, 1999].

■ Ausgangs-, Zwischen- und Nebenprodukte der chemischen Industrie

Die Stoffe 1,2,4-Trichlorbenzol, Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol und Hexachlorbutadien werden verwendet und/oder fallen in den Produktionsprozessen der chemischen Industrie an. Somit sind die chemischen Betriebe als Indirekteinleiter oder Direkteinleiter die hauptsächlichen Eintragspfade in Kanalisation und Gewässer.

Das Auftreten dieser Stoffe ist abhängig von der im Einzugsgebiet des Gewässers oder der Kläranlage ansässigen Industrie. Weiterhin können die Stoffe vereinzelt auch als Abbauprodukte von anderen Substanzen entstehen.

■ Leichtflüchtige Stoffe

Einige der im Anhang X der EU WRRL genannten Stoffe sind leichtflüchtig. Im Einzelnen handelt es sich um folgende:

- Benzol
- Dichlormethan
- 1,2-Dichlorethan
- Trichlormethan

Diese Stoffe gasen bereits zum allergrößten Teil in den ersten Verfahrensstufen einer Kläranlagen, wie z.B. Zulaufhebewerk oder belüfteter Sandfang, aus. Eine Bilanzierung über die einzelnen Reinigungsstufen der Kläranlage wäre somit nur unter Berücksichtigung des Luftpfades möglich. Da der Luftpfad im vorliegenden Projekt nicht Inhalt der Untersuchungen ist, werden diese Stoffe nicht weiter betrachtet.

■ Organische Zinnverbindungen und Pentachlorphenol

Durch den langjährigen und weitverbreiteten Einsatz von Tributylzinnverbindungen und des Pentachlorphenols, u. a. im Holzschutz, Textilschutz und in Farben und Anstrichen, ergibt sich ein Eintrag in die Umwelt aus verschiedensten diffusen Quellen.

■ Chloralkane

Als Eintragswege der Chloralkane in die aquatische Umwelt sind vor allem die Auswaschung aus Kunststoffen, Lacken und Beschichtungen sowie Abwässer aus der Industrie (z.B. Gerbereiabwässer) zu nennen.

Nach Angaben des LUA NRW werden die C₁₀₋₁₃ Chloralkane in Deutschland nicht mehr verwendet. Die Analytik der Chloralkane ist umstritten, und es gibt kein einheitlich anerkanntes Analyseverfahren. Sie sind deshalb nicht Bestandteil dieses Forschungsvorhabens.

■ Bromierte Diphenylether

Die polybromierten Diphenylether (PBDE) gehören zu der Gruppe der additiven Flammschutzmittel, die den Polymeren oder Textilien zugemischt werden. Außer bei der Produktion und Verarbeitung werden die bromierten Diphenylether durch Auslaugung oder Verdunstung in die Umwelt eingetragen, da sie nicht chemisch gebunden werden.

Der Nachweis der bromierten Diphenylether ist sehr aufwändig und analytisch wenig abgesichert. Die PDPE

werden daher im Messprogramm vorerst nicht betrachtet.

■ Alkylphenole

Bei Alkylphenolen in der Umwelt handelt es sich meist um Abbauprodukte von Alkylphenoethoxylaten (APE), einer Form von nichtionischen Tensiden, welche in vielfältigen Bereichen Verwendung findet, wie z.B. in der Leder-, Textil-, Metall-, Papier- und Pappeindustrie [CEPAD, 1999]. Dies betrifft zum größten Teil die Nonylphenoethoxylate (NPE) und zu einem wesentlich geringeren Teil die Octylphenoethoxylate (OPE). Letztere werden hauptsächlich als Lösungsvermittler in der Emulsionspolymerisation und in Farben eingesetzt.



2.1.3

Weitere wasserrelevante Substanzen

Neben der in der EU-Richtlinie 2000/60/EG aufgestellten Liste werden noch zahlreiche weitere Substanzen und Substanzklassen diskutiert, die für die Gewässerqualität von Bedeutung sind. So werden in der Richtlinie 76/464/EWG des Rates vom 4. Mai 1976, betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer, Qualitätsziele für 99 Stoffe festgelegt, die landeseinheitlich für alle Gewässer gelten. Diese Liste umfasst hauptsächlich chlororganische Verbindungen, Pflanzenschutzmittel und Kohlenwasserstoffe.

Es existieren jedoch noch zahlreiche Stoffgruppen, für die bisher nur teilweise oder keine Qualitätsziele vereinbart wurden und deren gewässergefährdendes Potenzial noch nicht abschließend untersucht wurde und somit auch nicht ausgeschlossen werden kann.

Hierzu gehören die Pharmaka sowie synthetische und natürliche Estrogene, die sowohl im Human- als auch im Veterinärbereich zu berücksichtigen sind. Eine Bestätigung der Umweltrelevanz dieser Stoffgruppe liefert die seit dem Jahre 2000 durchgeführte Untersuchung über das Auftreten von Arzneistoffen aus der Verwendung von Human- und Tierarzneimitteln sowie pharmakologisch wirksamen Futterzusatzstoffen in der Umwelt [BLAC, 2003]. Diese Stoffe ließen sich in relevanten Konzentrationen in den Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen ermitteln und werden daher in das vorliegende Forschungsprogramm einbezogen.

2.1 Einleitung

2.1.3 Weitere wasserrelevante Substanzen

Weitere Berücksichtigung findet die große Gruppe der Flammschutzmittel, Weichmacher und Komplexbildner, die in vielen Gegenständen des alltäglichen Lebens Einsatz finden und somit auch ubiquitär nachweisbar sind. Dabei setzen sich die einzelnen Gruppen aus einer Vielzahl von unterschiedlich chemischen Verbindungsklassen zusammen. Bei den Flammschutzmitteln unterscheidet man z.B. anorganische Verbindungen, wie Antimonoxid und Ammoniumphosphat, die Gruppe der halogenierten organischen Verbindungen, wie die bromierten Diphenylether und Chlorparaffine, und die Gruppe der organischen Phosphorverbindungen einschließlich der halogenierten organischen Phosphorverbindungen [Römpp, 2002]. Nach einer Marktstudie für 1998 wird der Gesamtverbrauch an Flammschutzmitteln weltweit mit 1,14 Millionen Tonnen angegeben, das entspricht einem Wert von ca. 2,1 Milliarden US-Dollar [Davenport, 1999].

Neben dem Nutzen der Flammschutzmittel verursacht ihr Einsatz, besonders der organisch substituierten chlor- und bromhaltigen Verbindungen, Umweltbelastungen. So können im Falle eines Brandes Dioxine, Furane und ätzende Säuren entstehen. Aber auch durch den alltäglichen Gebrauch der flammenschutzhaltigen Gegenstände kommt es zu erhöhten Emissionen dieser Verbindungen, bei denen ein krebs-erzeugendes Potenzial besteht.

Da die bromierten Diphenylether bereits als prioritäre Stoffgruppe im Anhang X der Richtlinie 2000/60/EG aufgenommen sind und zur Zeit bezüglich der Identifizierung als prioritär

gefährliche Stoffgruppe überprüft werden, soll hier nun noch näher auf das Vorkommen und die Ökotoxizität der phosphororganischen Flammschutzmittel eingegangen werden.

Aus dem Bereich der Personal Care Products, die in zahlreichen Produkten des alltäglichen Lebens, wie Desodorantien, Seifen, Kosmetika, Lotionen etc., Verwendung finden, wurden die synthetischen Moschusduftstoffe und die Desinfektionsmittel in die Recherche aufgenommen.

Zusätzlich wurde mit Bisphenol A ein Stoff berücksichtigt, der zu den weltweit am meisten produzierten Chemikalien zählt.



2.1.4

Auswertung des Berichtes zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG

Die Richtlinie 91/692/EWG verpflichtet die Mitgliedstaaten der EU alle drei Jahre, beginnend mit dem Berichtszeitraum 1993–1995, zur Übermittlung eines Berichtes über die Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG, betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft, sowie deren Tochterrichtlinien.

Die Bundesrepublik Deutschland legte zum 15.01.2003 den entsprechenden Bericht für den Zeitraum 1999–2001 vor. Die Daten in diesem Bericht beziehen sich auf den Stichtag 31.12.2001. Die in den Richtlinien enthaltenen Stoffe werden getrennt nach zwei Listen behandelt.

Zur Gewährleistung eines wirksamen Schutzes der Gewässer der Gemeinschaft enthält die erste Liste – die Liste I – bestimmte einzelne Stoffe, die hauptsächlich aufgrund ihrer Toxizität, ihrer Langlebigkeit, ihrer Bioakkumula-

tion ausgewählt wurden, mit Ausnahme von biologisch unschädlichen Stoffen und Stoffen, die rasch in biologisch unschädliche Stoffe umgewandelt werden.

Die zweite Liste – die Liste II – umfasst:

- diejenigen Stoffe der in Liste I aufgeführten Stofffamilien und Stoffgruppen, für die keine EU-weiten Qualitätsziele festgelegt wurden
- bestimmte einzelne Stoffe und Stoffkategorien, die für Gewässer schädlich sind, wobei die schädliche Wirkung jedoch auf eine bestimmte Zone beschränkt sein kann und von den Merkmalen des aufnehmenden Gewässers und ihrer Lokalisierung abhängt

Für die Stoffe der Liste I sind in entsprechenden Richtlinien Qualitätsziele EU-weit festgelegt. Aus dem Vergleich der bestehenden Qualitätsziele mit den Ergebnissen des Messprogramms zum Bericht zur Umsetzung der RL 76/464/EWG und Tochterrichtlinien wurden für die folgenden Stoffe die Qualitätsziele überschritten.

Tab. 6

Übersicht über die Stoffe der Liste I mit Ergebnissen teilweise größer als das Qualitätsziel

Gruppierung	EG-Nr.	Stoffname	Qualitätsziel µg/l	Anzahl der Überschreitungen	Berücksichtigt im Forschungs- vorhaben
Metall	12	Cadmium	1	7	X
PBSM	85	Hexachlorcyclohexan	0,01	6	X
Industrie- chemikalien	117	1,2,3 Trichlorbenzol	0,1	1	X

2.1 Einleitung

2.1.4 Auswertung des Berichtes zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG

Für die Stoffe der Liste II wurden in Deutschland fachlich begründete Zielwerte für den Vergleich mit den in den Gewässern festgestellten Konzentrationen verwendet. Qualitätsziele wurden in den Rechtsverordnungen der Länder zur Umsetzung der 76/464-Richtlinie kohärent festgelegt. Es handelt sich hierbei um 99 Stoffe bzw. Stoffgruppen der Liste I, für die keine EU-weiten Qualitätsziele festgelegt wurden. Für alle weiteren Stoffe wurden darüber hinaus Qualitätskriterien festgelegt.

Zur Entwicklung der Zielwerte für das Schutzgut der aquatischen Lebensgemeinschaft wurde folgende hierarchische Vorgehensweise gewählt:

1. Zielvorgaben oder Gewässergüteklassen II der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
2. Qualitätszielvorschläge der EU-Expertenkommission CSTE
3. Zielvorgaben für das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“ aus Flussgebietskommissionen (IKSR, IKSE)
4. Qualitätsanforderungen mit Qualitätszielvorschlägen aus vorliegenden EG-Studien, abgeleitet aus weiteren EG-Studien sowie abgeleitet aus Literatur und Analogieschlüssen

In der folgenden Tabelle werden die Stoffe der Liste II aufgeführt, für die es Überschreitungen des Zielwertes gab.

Tab. 7 (Teil 1)

Übersicht über die Stoffe der Liste II mit Ergebnissen teilweise größer als der Zielwert

Gruppierung	EG-Nr.	Stoffname	Zielwert	Einheit	Berücksichtigt im Forschungsvorhaben
PBSM:	45	2,4-D	0,1	µg/l	
Pflanzen-	47	Dementon	0,1	µg/l	
behandlungs-	47	Dementon-o	0,1	µg/l	
und	69	Dichlorprop	0,1	µg/l	
Schutzmittel	75	Disulfoton	0,004	µg/l	
	90	MCPA	0,1	µg/l	
	91	Mecoprop	0,1	µg/l	
	103	Phoxim	0,008	µg/l	
	105	Pyrazon (Chloridazon)	0,1	µg/l	
	107	2,4,5-T	0,1	µg/l	
	116	Trichlorfon	0,002	µg/l	
	131	Atrazin	0,1	µg/l	X
	132	Bentazon	0,1	µg/l	
	L.II	Chlortoluron	0,1	µg/l	
	L.II	Diuron	0,1	µg/l	X
	L.II	Isoproturon	0,1	µg/l	X

Tab. 7 (Teil 2)

Übersicht über die Stoffe der Liste II mit Ergebnissen teilweise größer als der Zielwert

Gruppierung	EG-Nr.	Stoffname	Zielwert	Einheit	Berücksichtigt im Forschungs- vorhaben
	L.II	Metazachlor	0,1	µg/l	
	L.II	Terbuthylazin	0,1	µg/l	
Metalle	4	Arsen	40; 2	mg/kg; µg/l	
	L.II	Antimon	6	mg/kg	
	L.II	Barium	1.000	mg/kg	
	L.II	Blei	100	mg/kg	X
	L.II	Chrom	320	mg/kg	X
	L.II	Kobalt	80	mg/kg	
	L.II	Kupfer	80	mg/kg	X
	L.II	Molybdän	5	mg/kg	
	L.II	Nickel	120	mg/kg	X
	L.II	Selen	4	mg/kg	
	L.II	Silber	2	mg/kg	
	L.II	Tellur	1	mg/kg	
	L.II	Thallium	4	mg/kg	
	L.II	Uran	3	µg/l	
	L.II	Zink	400	mg/kg	X
PCB	101	PCB-52	20; 0,0005	µg/kg; µg/l	
	101	PCB-101	20; 0,0005	µg/kg; µg/l	
	101	PCB-118	20; 0,0005	µg/kg; µg/l	
	101	PCB-138	20; 0,0005	µg/kg; µg/l	
	101	PCB-153	20; 0,0005	µg/kg; µg/l	
	101	PCB-180	20; 0,0005	µg/kg; µg/l	
PAK	99	Benz(a)pyren	0,01	µg/l	X
	99	Fluoranthen	0,025	µg/l	X
Zinnorganika	49-51	Dibutylzinn-Kation	100; 0,01	µg/kg; µg/l	X
	108	Tetrabutylzinn	40; 0,001	µg/kg; µg/l	X
	115	Tributylzinn-Kation	25	µg/kg	X
	125-127	Triphenylzinn-Kation	100	µg/kg	X
Industrie- chemikalien	19	4-Chloranilin	0,05	µg/l	
	72	Diethylamin	10	µg/l	
	L.II	Cyanid	0,01	mg/l	
Nährstoffe	L.II	Ammonium-Stickstoff	0,3	mg/l	
	L.II	Nitrit-Stickstoff	0,1	mg/l	
	L.II	Phosphor gesamt	0,15	mg/l	
Organo- phosphate	114	Tributylphosphat	0,1	µg/l	X

2.1 Einleitung

2.1.4 Auswertung des Berichtes zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG

Von den oben aufgeführten Pflanzenbehandlungs- und -schutzmitteln mit Überschreitungen der Qualitätsziele bzw. Zielwerte wurden im Forschungsvorhaben diejenigen berücksichtigt, die auch im Anhang X der EU WRRL geführt werden. Eine weitere Ausdehnung der Untersuchungen auf PBSM in den bisherigen Kläranlagen ist für das Forschungsvorhaben zur Zeit nicht geplant. Die Gründe dafür sind u. a. die folgenden:

- Die ausgewählten Kläranlagen in Köln und Düsseldorf sind wegen ihres gering landwirtschaftlich geprägten Einzugsgebietes für den Nachweis von PBSM nur wenig geeignet.
- Auf besser geeigneten Kläranlagen mit ländlichem Einzugsgebiet werden in NRW bereits Untersuchungen zum Verhalten von PBSM durchgeführt.
- Pflanzenbehandlungsmittel sind je nach Einsatzgebiet nur saisonal detektierbar.
- Die Kläranlagen stellen für PBSM nur einen untergeordneten Eintragspfad in die Gewässer dar. Der Eintrag erfolgt ansonsten eher über diffuse Quellen und nicht über den Abwasserpfad.

Von den aufgeführten Metallen wurden im Forschungsvorhaben die gängigsten Schwermetalle aus der routinemäßigen Klärwerksüberwachung berücksichtigt. Wegen der guten Datenlage auf den beiden betrachteten Kläranlagen wurde dabei eine Auswertung der vorhandenen Daten neuen Messungen vorgezogen. Insgesamt ist die Datenlage und auch der Wissensstand bezüglich der Metalle besser als für die ausgewählten orga-

nischen Verbindungen, die in diesem Forschungsvorhaben vornehmlich untersucht werden.

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind bereits seit längerer Zeit ein viel beachtetes und untersuchtes Umweltthema. In Deutschland wurde in den alten Bundesländern die Verwendung von PCB in offenen Systemen 1978 untersagt, 1983 wurde per Rechtsverordnung die PCB-Produktion verboten. Seit dem 1.1.1989 dürfen nach der PCB-Verbotsordnung Erzeugnisse und Produkte, die mehr als 50 mg Gesamt-PCB (nach DIN EN 12766) pro kg enthalten, weder hergestellt, verwendet, noch im- oder exportiert werden. Aufgrund dieser Sachverhalte wurden zu Gunsten aktuell auffälligerer und bisher weniger betrachteter organischer Stoffe die PCB als Gesamtheit im Forschungsvorhaben außer Acht gelassen.

Aus der Gruppe der PAK wurden für Benz(a)pyren und Fluoranthene die Qualitätsziele überschritten. Die PAK sind ebenfalls Bestandteil des Anhangs X der EU WRRL. In diesem Forschungsvorhaben wurde das Verhalten der PAK in Kläranlagen sowohl auf Basis vorhandener Daten der Klär-



werksüberwachung als auch anhand der im Forschungsvorhaben ermittelten Messwerte beurteilt. Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse erfolgt in den entsprechenden Kapiteln dieses Berichtes.

Die Zinnorganika, für die bei einzelnen Vertretern Überschreitungen der Qualitätsziele auftraten, werden ebenfalls im Forschungsvorhaben betrachtet. Eine detaillierte Bewertung der Ergebnisse kann den entsprechenden Kapiteln entnommen werden.

Für die Nährstoffe $\text{NO}_2\text{-N}$, P_{ges} und $\text{NH}_4\text{-N}$ traten bei zahlreichen Messungen Überschreitungen der Qualitätsziele auf. Für P_{ges} und $\text{NH}_4\text{-N}$ ist aber ein Rückgang der Überschreitungshäufigkeiten in den Jahren 1999 bis 2001 zu verzeichnen. Es handelt sich um Parameter, die bereits im Rahmen der gängigen Klärwerksüberwachung anhand der Überwachungswerte regelmäßig kontrolliert werden. Anhand von Betriebsdaten ist auch das Verhalten der Stoffe über die Kläranlage bekannt. Diese Nährstoffe sind somit nicht Bestandteil dieses Forschungsvorhabens.

Das Tributylphosphat (TBP), welches ebenfalls an einigen Messstellen oberhalb des Qualitätsziels nachgewiesen wurde, wird in diesem Forschungsvorhaben zusammen mit weiteren phosphororganischen Flammschutzmitteln intensiv berücksichtigt. In den entsprechenden Kapiteln erfolgt eine Darstellung der Ergebnisse der Messungen auf den beiden betrachteten Kläranlagen.

Von den Industriechemikalien wurde das 1,2,4-Trichlorbenzol berücksichtigt da es auch Bestandteil des Anhangs X

der EU WRRL ist. Für 4-Chloranilin und Diethylamin wurden während des gesamten Messzeitraums für den Bericht zur RL 76/464/EWG nur Überschreitungen an einer einzigen Messstelle nachgewiesen. Da die exakte Analyse dieser Stoffe zusätzlich sehr aufwändig ist, und z.T. mit der Bestimmungsgrenze oberhalb des Qualitätsziels liegt, werden diese beiden Stoffe im Forschungsvorhaben nicht betrachtet. Da der Schwerpunkt bei den Untersuchungen des Forschungsvorhabens auf organische Stoffe gelegt wird, wurde Cyanid ebenfalls nicht in das Messprogramm des Vorhabens aufgenommen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass einige Vertreter aus den Listen I und II, die im Gewässer die festgelegten Qualitätsziele überschreiten, auch im Forschungsvorhaben berücksichtigt wurden. Für andere Parameter, wie die Nährstoffe, liegen bereits ausreichende Informationen aus der üblichen Klärwerksüberwachung vor, so dass diese zugunsten anderer Substanzen, für die eine weniger gute Datenlage besteht, aus dem Forschungsvorhaben ausgenommen wurden. Weiterhin nicht berücksichtigt wurden Stoffe, für die bereits Produktionsverbote bestehen oder spezielle, weniger relevante Industriechemikalien (z. B. Polychlorierte Biphenyle, 4-Chloranilin, Diethylamin, Cyanide).

Die in den folgenden Unterkapiteln vorgestellten Einzelstoffe des Anhangs X der Richtlinie 2000/60/EG werden anhand wesentlicher chemischer, physikalischer und allgemeiner Eigenschaften charakterisiert.

2.2.1 Alachlor

Chemische Bezeichnung:

2-Chlor-N-(2,6-diethyl)-phenyl-N-methoxymethylacetamid

Summenformel: $C_{14}H_{20}ClNO_2$

Molmasse: 269,8 g/mol

CAS 15972-60-8

Aggregatzustand:

kristalliner Feststoff

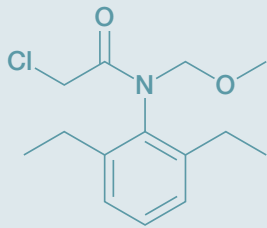
Schmelzpunkt: 40 °C

log P_{ow} 3,5

Wasserlöslichkeit:

242 mg/l bei 25 °C

Wassergefährdungsklasse: 3



Alachlor

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Selektives Herbizid
- Einsatz vorwiegend im Baumwoll-, Mais-, Erdnuss-, Soja- und Zuckerrohranbau
- Zählt zu den zehn am meisten verwendeten Herbiziden in den USA und Europa
- In Deutschland nicht mehr zugelassen

Toxizität und Wirkung

- Wirkung beruht auf der Hemmung des Wurzelwachstums und der Proteinsynthese
- Gilt in der EU als gesundheitsschädlich
- Von der EPA als möglicherweise krebserregend beim Menschen eingestuft (Gruppe B2)
- Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffe, deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission 2000]

- Anreicherung in der Nahrungskette des Menschen, vor allem in Fischen
- Eintrag ins Grundwasser infolge möglicher Auswaschungen bis unter die Wurzelgrenze

Mögliche Abbauewege

- Vollständige Mineralisierung zu CO_2 , H_2O und NH_3 unter natürlichen Bedingungen sehr schwierig [González-Barreiro, Lores u. a., 2000]
- Zusätzlich zum Bio- oder Photoabbau verringert sich durch Verdampfung die Konzentration im Boden

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Obwohl Alachlor in Deutschland nicht mehr zugelassen ist, werden nach wie vor Rückstände im Grundwasser nachgewiesen [WWF-Studie 2002]. Während einer Bestandsaufnahme in Portugal von April bis Juli 1999 wurde in 43 Flusswasserproben Alachlor in Konzentrationen von 0,02 $\mu\text{g/l}$ bis 5,43 $\mu\text{g/l}$ gemessen [Almeida Azevedo de, Lacorte u. a., 2000]

Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2

Atrazin

2.2.2

2.2.2 Atrazin

Chemische Bezeichnung:

6-Chlor-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin

Summenformel: C₈H₁₄ClN₅

Molmasse: 215,7 g/mol

CAS 1912-24-9

Aggregatzustand:

weißes, kristallines Pulver

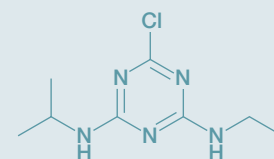
Schmelzpunkt: 171–174 °C

log P_{ow} 2,61

Wasserlöslichkeit:

28 mg/l bei 20 °C

Wassergefährdungsklasse: 2 (VwVwS)



Atrazin

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Selektives Herbizid
- Einsatz vorwiegend zur Bekämpfung von zweikeimblättrigem Unkraut, vor allem im Mais- und Hirseanbau sowie zur Behandlung von Bahnschottern und Straßenrändern
- Weltweit nach wie vor eines der am häufigsten eingesetzten Herbizide
- Weiträumige Verfrachtung über Staubpartikel, Nebel und Regen möglich
- Anwendungsverbot in Deutschland und weiteren europäischen Ländern wie in Österreich, Dänemark, Schweden und Finnland
- Noch keine Entscheidung über EU-weites Verbot bzw. EU-einheitliche Beschränkung

Toxizität und Wirkung

- Wirkungsweise beruht auf der Hemmung der Photosynthese
- Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffe, deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission 2000]

- Von EPA als „Possible Human Carcinogen“ eingestuft
- Akute Giftigkeit gering
- Keine Anreicherung in der Nahrungskette
- Akut mäßig toxisch bei Fischen
- Fortpflanzungsstörungen und Missbildungen bei Fischen bei Konzentrationen von weniger als 20 µg/l bei Langzeitstudien feststellbar
- Empfindlichste Reaktion in der aquatischen Umwelt bei Algen
- Schädigung des Ökosystems Wasser durch Absterben von Phytoplankton möglich [EXTOXNET]

Mögliche Abbauege

- Abbau im Boden vorwiegend mikrobiell, aber auch abiotisch, wie z.B. durch Hydrolyse und Sonnenlicht
- Durchschnittliche Halbwertszeit im Boden beträgt etwa 45 Tage, jedoch bis zu 115 Tage möglich
- Beschleunigung des Abbaus durch Hitze und hohe Bodenfeuchtigkeit
- Hauptabbauprodukte sind Desethylatrazin und Desisopropylatrazin
- Langsamerer Abbau in Gewässern
- Atrazin und seine Metabolite sind sehr beständig im Grundwasser

■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Atrazin und Desethylatrazin gehören auch 12 Jahre nach dem bundesweiten Atrazinverbot noch zu den am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. PSM-Metaboliten. 1999 wurden Atrazin und Desethylatrazin im Grundwasser in 14 Bundesländern untersucht. Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung (TVO) von 0,1 µg/l wurde an den Beprobungsorten mit einer relativen Häufigkeit von 2,3 % bzw. 5,4 % überschritten [Umweltdaten Deutschland 2002]. Der höhere Anteil der Nachweise und Grenzwertüberschreitungen bei Desethylatrazin resultiert aus der höheren Mobilität des Metaboliten im Untergrund. Weitere Angaben zur genannten Untersuchung sowie zu

Untersuchungen der Grundwasserbelastung durch Atrazin und Desethylatrazin in NRW und Baden-Württemberg sind dem Anhang 6.1.1 zu entnehmen.

Atrazin und Desethylatrazin wurden in den Fließgewässern Donau, Rhein und Neckar im Bundesland Baden-Württemberg im Jahr 2000 zu hohen Prozentzahlen oberhalb der Bestimmungsgrenzen gefunden. Die 90-Perzentile liegen jedoch mit 0,02–0,06 µg/l weit unterhalb der vorläufigen Zielvorgabe der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die aquatische Lebensgemeinschaft (1 µg/l für Atrazin) [Güterbericht 2000, 2001]. Die Ergebnisse der Untersuchung sind dem Anhang 6.1.1 zu entnehmen.



Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2

Bromierte Diphenylether (PBDE)

2.2.3

2.2.3 Bromierte Diphenylether (PBDE)

Die kommerziellen polybromierten Diphenylether (PBDE) bestehen hauptsächlich aus drei technischen Mischungen: Penta-, Okta- und Dekabromdiphenylether.

Chemische Bezeichnung:

Pentabromdiphenylether

CAS 32534-81-9

Schmelzpunkt: 202 °C

Wasserlöslichkeit:

13,3 µg/l (techn. Produkt)

2,4 µg/l BDE-99

10,9 µg/l BDE-47

Dampfdruck:

4,69 x 10⁻⁵ Pa (techn. Produkt)

log P_{ow} 6,58 (techn. Produkt)

Chemische Bezeichnung:

Oktabromdiphenylether

CAS 32536-52-0

Schmelzpunkt: 200 °C

Wasserlöslichkeit: < 1 µg/l

Dampfdruck:

6,59 x 10⁻⁵ Pa (techn. Produkt)

log P_{ow} 6,29

Chemische Bezeichnung:

Dekabromdiphenylether

CAS 1163-19-5

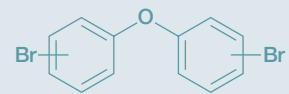
Schmelzpunkt: 290 – 306 °C

Wasserlöslichkeit: < 1 µg/l

Dampfdruck:

4,63 x 10⁻⁶ Pa (techn. Produkt)

log P_{ow} 6,265



Bromierte Diphenylether (PBDE)

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Technische Herstellung durch die Bromierung des unpolaren Diphenylethers
- Additive (nicht chemisch gebundene) Flammschutzmittel
- Bestandteil von kommerziellen Flammschutzmitteln für Kunststoffe, Textilien, elektronische Bauteile und andere Materialien
- Verlagerung des Einsatzes weg von den niederbromierten FSM (Penta-BDE) zu höher bromierten Diphenylethern (Deka-BDE)
- Eintrag in die Umwelt bei Produk-

tion und Verarbeitung sowie durch Auslaugung oder Verdunstung

- Zum Großteil lipophil, persistent und bioakkumulierend

Toxizität und Wirkung

- Schwach dioxinähnliche Toxizität bei in vitro-Tests [Hanberg u.a., 1991]
- Hydroxylierte PBDE erwiesen sich als sehr kompetitive Hemmer des Schilddrüsenhormons Thyroxin
- Hydroxy-PBDE wirken estrogenartig [Kuch, Körner u.a., 2001]
- Erhebliche Beeinflussung der larvalen Entwicklung des Ruderfußkrebsses [Breitholz u.a., 2001]

- Ökotoxikologische Daten sind bis jetzt nur in geringem Umfang verfügbar; für weitergehende Darstellungen siehe [Danish EPA, 1999] und [Swedish EPA, 2000]

■ Mögliche Abbauege

- In Kläranlagen Anreicherung an der Partikelphase des Zulaufs von etwa 97:3 gegenüber der flüssigen Phase
- Hauptanteil der PBDE ist an den Schwebstoffen adsorbiert
- Abscheidung während der Prozessführung mit den Klärschlämmen [Kuch, Körner und Hagemai, 2001]
- Ablaufkonzentration in der flüssigen Phase annähernd gleich Zulaufkonzentration, Schwankungen mit technischer Ausstattung der Anlagen (Filter etc.) [Kuch, Körner und Hagemai, 2001]

■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Im Rahmen von Untersuchungen in Baden-Württemberg wurden mehrere Kläranlagenzuläufe, Kläranlagenabläufe, Klärschlamm und Fließgewässer auf das Vorhandensein von PBDE untersucht.

In den Kläranlagenzuläufen wurden in der wässrigen Phase Konzentrationen im Bereich von 0,52 ng/l bis 0,69 ng/l analysiert. An der Partikelphase waren zwischen 17,78 und 54,78 µg/kg Trockengewicht (als Summe der PBDE) adsorbiert. In Kläranlagenabläufen konnten PBDE in Konzentrationen von 0,14 ng/l bis 2,23 ng/l nachgewiesen werden. In Klärschlämmen betragen die Konzentrationen zwischen 50 µg/kg und 300 µg/kg Trockengewicht.

In analysierten Proben aus Vorflutgewässern wurden Konzentrationen von 0,09 ng/l bis maximal 0,71 ng/l festgestellt.



2.2.4

C₁₀₋₁₃-Chloralkane

Chemische und physikalische Eigenschaften

Die Chlorparaffine werden charakterisiert durch die Kohlenstoffkettenlänge der n-Alkane und durch den Chlorgehalt des Produktes.

Die Chlorparaffine C₁₀₋₁₃ sind bis zu einem Chlorgehalt von 65 % flüssig, höherchlorierte Chlorparaffine sind bei Raumtemperatur glasartig erstarrt und ab 30 °C flüssig. Vor Erreichen eines Siedepunktes tritt ab 200 °C rasche Zersetzung ein. Wie in der folgenden Tabelle dargestellt, nimmt der log P_{ow} der C₁₀₋₁₃-Paraffine mit steigendem Chlorgehalt und längerer Kohlenstoffkette zu [BUA-Stoffbericht 93, 1992].

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Einsatz als Weichmacher in Kunststoffen, Weichmachern und/oder Bindemitteln in Lacken und Beschichtungen, Dichtstoffen und Klebmassen, Flammhemmung sowie als Kühlschmiermittel (kaum

noch im Einsatz in Deutschland (1991)) und Hochdruckschmiermittel zur Metallverarbeitung

- Verwendung wird in Deutschland und Europa immer weiter eingeschränkt
- Verwendungsverbot von kurzkettigen Chlorparaffinen in der Metallverarbeitung und zum Fetten von Leder in Konzentrationen von mehr als 1 % (RL 76/ 769/EWG)
- Verbleibende Verwendungen von kurzkettigen Paraffinen wie z.B. als Flammschutz, Weichmacher oder Dicht- und Bindemittel werden bis 1. Januar 2003 nach neuen wissenschaftlichen Erkenntnissen überprüft
- In den neuen Bundesländern wurde die Produktion 1991 eingestellt [BUA- Stoffbericht 93, 1992]

Toxizität und Wirkung

- Signifikante Wachstumshemmung bei Algen
- Tumorige Wirkung verschiedener Chlorparaffine bei verschiedenen Kleinsäugetieren (Ratten, Mäuse, Meerschweinchen) [BUA-Stoffbericht 93, 1992]

Tab. 8

Physiko-chemische Eigenschaften einiger Chlorparaffine [BUA-Stoffbericht 93, 1992]

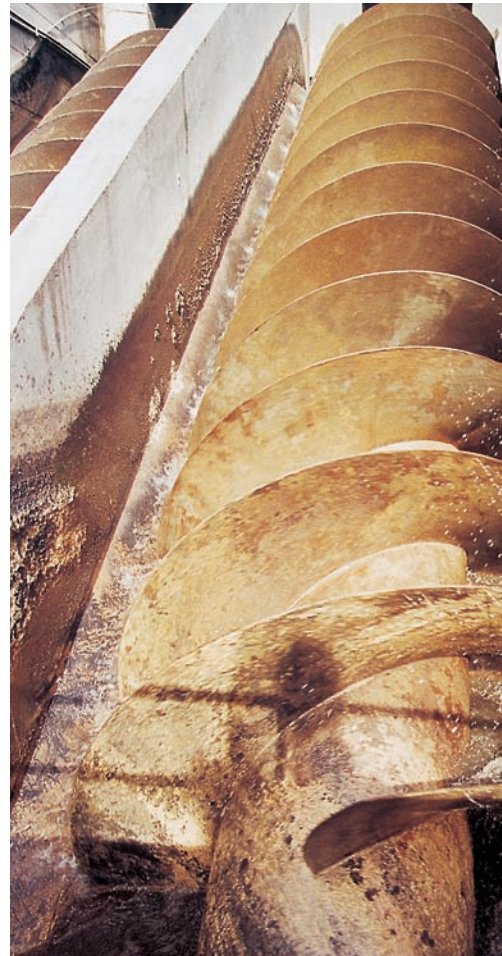
Stoff CAS Nummer: 85535-84-8		Molmasse	log P _{ow} berechnet	Wasserlöslichkeit
Formel	% Chlor	g/mol		mg/l
C ₁₀ H ₁₈ Cl ₄	50,6	280,1	4,836	2,37
C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	70,6	452,3	5,641	4,0 × 10 ⁻¹
C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	49,2	356,6	6,136	7,8 × 10 ⁻²
C ₁₃ H ₁₆ Cl ₁₂	71,2	597,7	7,207	6,4 × 10 ⁻³

■ Mögliche Abbauege

- Biologisch nicht abbaubar in Standardtests
- Nach Adaptionsphase kann Abbau durch Mikroorganismen zu 30–87 % erfolgen (Chlorparaffine bis 50 % Chlorgehalt) [BUA-Stoffbericht 93, 1992]

■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

In der Bundesrepublik Deutschland wurden Chlorparaffine im Wasser des Lechs in Konzentrationen von 0,5–1,2 µg/l (C₁₀₋₁₃) und im Sediment (Trockengewicht) von 300–700 µg/kg (C₁₀₋₁₃) gefunden. Bei Untersuchungen in Großbritannien wurden Konzentrationen in Flüssen bis zu 6 µg/l (C₁₀₋₂₀), in Flusssedimenten (Trockengewicht) bis zu 18.000 µg/kg (C₁₀₋₃₀) und im Meerwasser (Irische See) bis zu 6 µg/l (C₁₀₋₃₀) festgestellt. In Süßwasser- und Meeresfischen wurden Chlorparaffine bis zu 0,2 mg/kg Feuchtgewicht entdeckt [BUA-Stoffbericht 93, 1992].



Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2

Chlorfenvinphos

2.2.5

2.2.5 Chlorfenvinphos

Chemische Bezeichnung:

2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)-vinyl-diethylphosphat

Summenformel: $C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$

Molmasse: 539,6 g/mol

CAS 470-90-6

Aggregatzustand:

bernsteinfarbene Flüssigkeit

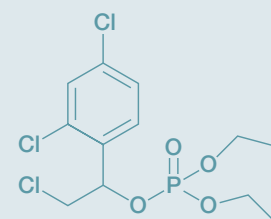
$\log P_{ow}$ 3,81

Wasserlöslichkeit: 145 mg/l bei 20 °C

Wassergefährdungsklasse: 3 (VwVwS)

Weitere physikalische Eigenschaften:

intensiver Eigengeruch



Chlorfenvinphos

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Insektizid aus der Gruppe der Phosphorsäureester
- Einsatz im Gemüsebau gegen Fliegen und Motten sowie im Ackerbau gegen den Rapsglanzkäfer
- In Deutschland sind Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Chlorfenvinphos zugelassen für Streuanwendungen im Anbau von Kohl, Möhren, Gurken, Zwiebeln und Sellerie bis zu 5 kg Wirkstoff/ha und zur Spritzanwendung ebenfalls bei Kohl und Möhren sowie bei Sellerie und Lauch bis 1,44 kg Wirkstoff/ha

Toxizität und Wirkung

- Phosphorsäureester sind bienengefährlich und warmblütertoxisch durch Enzymhemmung
- Wirkungsweise beruht auf der Übererregung des Parasympaticus durch Hemmung des Enzyms Acetylcholinesterase

Mögliche Abbauege

- Halbwertszeiten (DT_{50}) im Boden in der Regel 23–137 Tage unter Laborbedingungen

- Halbwertszeiten im Boden unter Feldbedingungen 11–48 Tage (Granulat) und 11–50 Tage (Spritzanwendung)
- Vergleichbare Resultate bei Wasser/Sediment-Untersuchungen für lehmiges und sandiges Sediment-System (DT_{50} -Werte lagen bei 34,5 bzw. 41,6 Tagen)
- In der Wasserphase DT_{50} -Werte von 29,8 bzw. 26,4 Tagen [Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 2002]

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Chlorfenvinphos wurde in den letzten 10 Jahren routinemäßig in zahlreichen Trink-, Grund- und Oberflächenwässern in Nordrhein-Westfalen untersucht. Es konnten keine positiven Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l nachgewiesen werden [Werres, 2002].

2.2.6 Chlorpyrifos

Chemische Bezeichnung:

O-O-Diethyl-O-(3,5,6-trichlor-2-pyridil)-thiophosphatSummenformel: $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ log P_{ow} 4,96

Molmasse: 350,6 g/mol

Wasserlöslichkeit: 2 mg/l bei 20 °C

CAS 2921-88-2

Wassergefährdungsklasse: 3 (VwVwS)

Aggregatzustand:

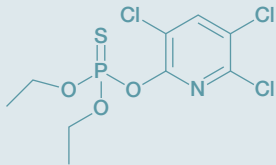
Weitere physikalische Eigenschaften:

weiße bis strohfarbene Kristalle

lipophil; schwacher Geruch nach

Schmelzpunkt: 41,5 – 44 °C

Mercaptan



Chlorpyrifos

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Insektizid aus der Gruppe der Phosphorsäureester
- Fraß-, Kontakt- und Atemgift
- Einsatz gegen Kohl-, Möhren-, Zwiebelfliegen, Ameisen und andere Insekten
- Anwendung im Vorratsschutz (gegen Kornkäfer, Pelzkäfer und Mehlmoten) und im Wohnbereich (gegen Wanzen, Schaben, Flöhe, Silberfische, Kleidermotten und Messingkäfer)
- In Deutschland zugelassen
- In den USA wegen der Wirkung als Nervengift in der Kritik und in der Anwendung stark eingeschränkt

Toxizität und Wirkung

- Phosphorsäureester sind bienengefährlich und warmblütertoxisch durch Enzymhemmung
- Wirkungsweise beruht auf der Übererregung des Parasympaticus durch Hemmung des Enzyms Acetylcholinesterase

Mögliche Abbauewege

- In Laboruntersuchungen DT_{50} -Werte von 11–160 Tagen im Boden
- In Freilandstudien verblieben alle Rückstände nahezu ausschließlich in den obersten 10 cm des Bodens
- Biologisch nicht leicht abbaubar, in 28 Tagen nur 8–22 %
- Abiotischer Abbau im Wasser/Sediment-System durch Sorption und Desorption am Sediment, Volatilisierung, Hydrolyse und Photolyse geprägt
- In der Wasserphase DT_{50} -Werte von 3–6 Tagen [Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 2002]

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Chlorpyrifos wurde in den letzten 10 Jahren routinemäßig in zahlreichen Trink-, Grund- und Oberflächenwässern in Nordrhein-Westfalen untersucht. Es konnten keine positiven Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l nachgewiesen werden [Werres, 2002].

Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2

Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

2.2.7

2.2.7 Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

Chemische Bezeichnung:

Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

Summenformel: C₂₄H₃₈O₄

Molmasse: 390,6 g/mol

CAS 117-81-7

Aggregatzustand:

farblose, klare Flüssigkeit

Siedepunkt: 384 °C

log P_{ow} 9,64

Wasserlöslichkeit:

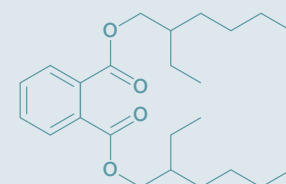
0,041–1,3 mg/l bei 20 °C

Wassergefährdungsklasse: 1 (VwVwS)

Weitere physikalische Eigenschaften:

löst sich in organischen

Lösungsmitteln



Di-(2-ethylhexyl)
phthalat (DEHP)

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Zu 87 % eingesetzt als Weichmacher in Polyvinylchlorid (PVC)
- Physikalisch im Kunststoffgerüst gebundener „äußerer“ Weichmacher
- Genutzt zur Herstellung von Cellulose, Polystyrol, Kautschuk, Schmiermitteln und Pharmazeutika
- Anwendung in Lacken, Dispersionen und Farben
- Wegen des vielfältigen Einsatzes ubiquitär in der Umwelt vertreten
- Emission durch Phthalatproduktion, die PVC-Herstellung und -Verarbeitung sowie die Müllverbrennung und -deponierung

Toxizität und Wirkung

- Akute Toxizität von DEHP ist sehr gering
- Hinweise auf fetotoxisches und teratogenes Potenzial in hohen Dosisbereichen
- Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffe, deren hormonähnliche Wirkung in

lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission 2000]

Mögliche Abbauewege

- Unter aeroben Bedingungen in einem Konzentrationsbereich von 20 µg/l bis 2.000 mg/l im Wasser, Sediment und Boden biologisch abbaubar [BUA-Stoffbericht 4, 1986]
- Anaerober Abbau bis zur vollständigen Mineralisierung möglich, jedoch wesentlich langsamer
- Photoabbau vermutlich nur untergeordnete Bedeutung

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Im Auftrag des Umweltbundesamtes wurden vom LUA NRW Untersuchungen zum Vorkommen von Phthalaten in Flüssen und Abläufen kommunaler Kläranlagen durchgeführt [UBA-Forschungsbericht 29828245, 2001]. Für DEHP wurden in verschiedenen Flüssen Konzentrationen zwischen 150 ng/l und 1.200 ng/l gefunden. Extrem hohe Werte wurden in Regenrückhalte-

2.2

Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2.7 Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

becken detektiert (siehe Anhang 6.1.2). Es konnte auch nachgewiesen werden, dass es zu einer fast vollständigen DEHP-Reduzierung im Verfahren der Kläranlage kommt. Es ist allerdings zu vermuten, dass DEHP nicht vollständig abgebaut, sondern am Klärschlamm adsorbiert wird.

Im Rahmen der Ruhrgüteuntersuchungen des Jahres 2002 [Ruhrverband 2002] wurden DEHP-Gehalte in Schwebstoffen und schwebstoffbürtigem Sediment aus der Ruhr und den Mündungsbereichen einiger Nebenflüsse ermittelt. Die Mediane der Konzentrationen lagen zwischen ca. 5 und 14 mg/kg TS. Die Messungen aus dem Jahre 2002 sind in der Abbildung 59 im Kapitel 6.1.2 dargestellt.

Im Auftrag der Umweltbehörde Hamburg wurden Sedimente und Wasser der Elbe sowie Sedimente der städtischen Gewässer, wie z.B. der Alster, auf Phthalate untersucht. Die höchsten Konzentrationen wurden für DEHP festgestellt. Die Ergebnisse der dargestellten Untersuchungen sind dem Anhang 6.1.2 zu entnehmen.



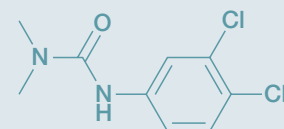
2.2.8 Diuron

Chemische Bezeichnung:**1-(3,4-Dichlorphenyl)-3,3-dimethylharnstoff****Summenformel:** C₉H₁₀Cl₂N₂O**Molmasse:** 233,1 g/mol**CAS** 330-54-1**Aggregatzustand:**

fest

Schmelzpunkt: 158–159 °C**log P_{ow}** 2,68**Wasserlöslichkeit:**

35 mg/l bei 20 °C

Wassergefährdungsklasse: 3 (VwVwS)

Diuron

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Totalherbizid
- Anwendung im Obst- und Weinanbau
- Zulassung in Deutschland beschränkt
- Anwendungsverbot seit 1997 auf nicht versiegelten abschwämmungsgefährdeten Flächen (Befestigungen mit Schlacke, Splitt, Kies oder ähnlichem Material) sowie auf Gleisanlagen
- Lockerung des Zulassungsverbot für Gleisanlagen kontrovers diskutiert (Verkehrssicherheit versus Umweltschutz)

Toxizität und Wirkung

- Wirkungsweise beruht auf der Hemmung der Photosynthese
- Nach Angaben der EPA kann Diuron Geburtsschäden hervorrufen.
- Die Abbauprodukte des Stoffes können Blutarmut bewirken und den Sauerstofftransport blockieren.
- Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit von der Europäischen Kommission der Kategorie 2 (Stoffen, bei denen aus experimentellen Studien

(in vitro) eine potenzielle Wirkung und somit ein dringender Verdacht einer hormonellen Wirksamkeit in Organismen abgeleitet werden kann) zugeordnet [European Commission 2000]

Mögliche Abbauewege

- Kein Abbau in der biologischen Kläranlage
- Kein Abbau auf befestigten Flächen
- Aerobe Abbaumöglichkeiten im Boden, Immobilisierung der verbleibenden Rückstände [Pätzold und Brümmer, 1997]
- Kaum anaerober Abbau [Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 2002]

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Diuron gehört zu den am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen. 1999 wurde Diuron im Grundwasser in 14 Bundesländern untersucht. An den meisten Prüfstellen konnte Diuron nicht nachgewiesen werden oder der Messwert war kleiner oder gleich 0,1 µg/L. Dieser Grenzwert der TVO wurde mit einer relativen

Häufigkeit von 1,0 % überschritten [Umweltbundesamt 2002 b].

Bei der Beprobung verschiedener Fließgewässer in Baden-Württemberg im Zeitraum von 1994 bis 2000 konnte keine Abnahme der Diuron-Konzentration im Neckar festgestellt werden (siehe Anhang 6.1.3). Die LAWA-Zielvorgabe von 0,05 µg/l zum Schutz der aquatischen Lebewesen wird jedes Jahr im Anwendungszeitraum überschritten. Für das Jahr 2000 lagen 35 % der Pro-

ben aus dem Neckar über der Bestimmungsgrenze. Diuron wird im Neckargebiet hauptsächlich im Weinbau eingesetzt, wodurch sich die jahreszeitlichen Spitzen erklären lassen. In der Donau und im Rhein wurde dagegen kein bzw. in einem geringen Prozentsatz Diuron gemessen [Gütebericht 2000, 2001].

Nähere Angaben zu den genannten Untersuchungen sind dem Anhang 6.1.3 zu entnehmen.



2.2.9 Endosulfan

Chemische Bezeichnung:**1,2,3,7,7-Hexachlorbicyclo-(2,2,1)-3-hepten-5,6-bisoxymethylensulfid****Summenformel:** C₉H₆Cl₆O₃S**Molmasse:** 406,9 g/mol**CAS** 115-29-7**CAS, α -Isomer** 959-98-8**CAS, β -Isomer** 33213-65-9**Aggregatzustand:**

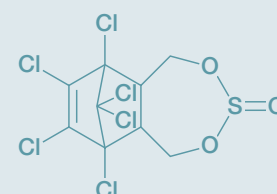
farbloser, kristalliner Feststoff

Schmelzpunkt:

70–100 °C (techn. Produkt)

log P_{ow} 3,55–3,62**Wasserlöslichkeit:**

0,32 mg/l bei 22 °C

Wassergefährdungsklasse: 3 (VwVwS)

Endosulfan

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Insektizid
- Kontakt- und Fraßgift
- Verwendung im Pflanzenschutz und Forst gegen beißende und saugende Insekten
- In Deutschland seit den 80er-Jahren nicht mehr zugelassen

Toxizität und Wirkung

- Insektizide Organochlorverbindungen sind Nervengifte. Sie erzeugen an den Nervenmembranen in geringeren Konzentrationen Übererregbarkeit, in höheren Lähmung
- Stark fischgiftig
- Sehr giftig für Wasserorganismen und schädlich für Vögel und Bodenorganismen
- Schädigende Wirkung auf die Haut, Schleimhäute der Atemwege und Augen
- Symptome in Form von Kopfschmerzen, Benommenheit, Desorientierung und krampfartigen Anfällen

- Langzeitwirkungen in aquatischen Systemen möglich
- Anreicherung in der Nahrungskette des Menschen, vor allem in Fischen
- Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit von der Europäischen Kommission der Kategorie 2 (Stoffen, bei denen aus experimentellen Studien (in vitro) eine potenzielle Wirkung und somit ein dringender Verdacht einer hormonellen Wirksamkeit in Organismen abgeleitet werden kann) zugeordnet [European Commission 2000]
- Eingestuft in Wassergefährdungsklasse 3

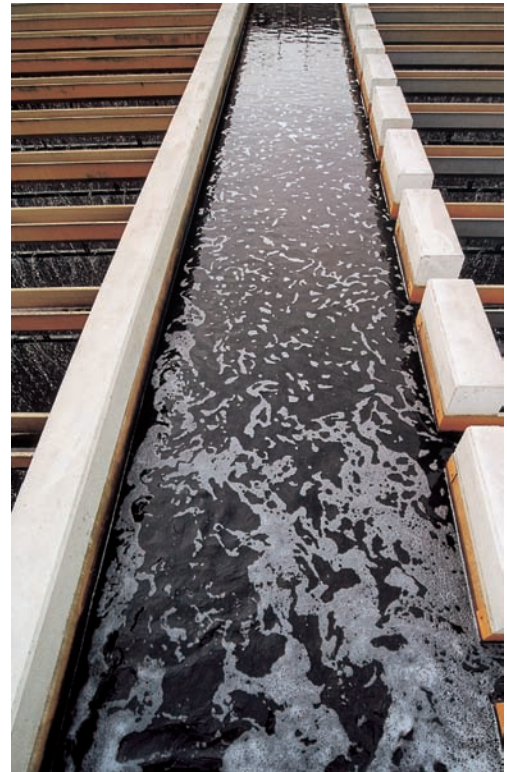
Mögliche Abbauege

- Im Boden mäßig persistent, durchschnittliche Halbwertszeit von 50 Tagen
- Unter sauren Bedingungen beständiger
- Wenig wasserlöslich, Transport im Boden hauptsächlich nach Adsorption an Partikeln

■ Vorkommen in der aquatischen

Umwelt

Obwohl Endosulfan aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit im Boden nicht sehr mobil ist und zudem in Deutschland keine Zulassung mehr hat, werden noch Rückstände im Grundwasser nachgewiesen [WWF-Studie 2002]. Im Zeitraum 1996 bis 1998 wurden die Zielvorgaben von α -Endosulfan von 0,005 mg/l für aquatische Lebensgemeinschaften an mehr als 25 % der untersuchten LAWA-Messstellen überschritten [Wasserwirtschaft in Deutschland, 2001]. Bei Analysen von Kläranlagenabläufen wurde bei einer von 18 untersuchten Kläranlagen mit 0,22 $\mu\text{g/l}$ eine Endosulfan-konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen [Spengler, 2001].



2.2.10 Hexachlorbenzol

Chemische Bezeichnung:

Hexachlorbenzol

Summenformel: C₆Cl₆

Molmasse: 284,8 g/mol

CAS 118-74-1

Aggregatzustand:

farbloser, kristalliner Feststoff

Schmelzpunkt: 230 °C

log P_{ow} 5,73

Wasserlöslichkeit:

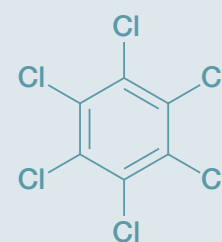
0,32 mg/l bei 22 °C

Wassergefährdungsklasse: 3 (VwVwS)

Weitere physikalische Eigenschaften:

in Gegenwart von Wasserdampf

außerordentlich flüchtig



Hexachlorbenzol

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Grundchemikalie in Forschung und Technik
- Ausgangsprodukt für chemische Synthesen, wie z.B. von Pentachlorthiophenol (Ausgangsprodukt in der Gummiindustrie)
- Verwendung bei der Herstellung von Pentachlorphenol (Holzschutzmittel) und in der pyrotechnischen Industrie (militärische Zwecke)
- Nebenprodukt bei einer Vielzahl von Produktionsprozessen (z.B. bei der Herstellung von Pestiziden oder chlororganischen Verbindungen wie Tetrachlorethylen)
- Ehemals auch Einsatz als fungizides Saatgutbeizmittel (seit 1977 verboten) und als Pestizid (seit 1980 verboten) [Stoffbericht HCB, 1995]

Toxizität und Wirkung

- Relativ niedrige akute Toxizität [Fränzele u. a., 1982]
- Gering hautreizend und nicht augenreizend

- Akkumulation im Organismus (besonders in fetthaltigen Geweben und Gewebeflüssigkeiten)
- Anreicherung in der Nahrungskette
- Hinweise auf Humankarzinogenität
- Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffen, deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission 2000]

Mögliche Abbauewege

- Sehr persistent in der Umwelt
- Geringe mikrobielle Transformation bzw. kein Abbau im Gewässer
- Halbwertszeit im Boden beträgt 2 Jahre
- Feststellung einer fast vollständigen Reduktion zu 1,3,5-Trichlorbenzol bei der Klärschlammbehandlung unter anaeroben Bedingungen und angereicherten Kulturen [Rippen, 1995]

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

HCB wird aufgrund des hydrophoben Charakters bei der Abwasserreinigung am Klärschlamm gebunden und wird in Klärschlämmen kommunaler Kläranlagen in Konzentrationen zwischen 5–42 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mittelwert 20,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$) nachgewiesen [Hagenmaier, 1988]. Für 9 Kläranlagen aus der Schweiz sind in Anhang 6.1.4 die gemessenen HCB-Konzentrationen dargestellt.

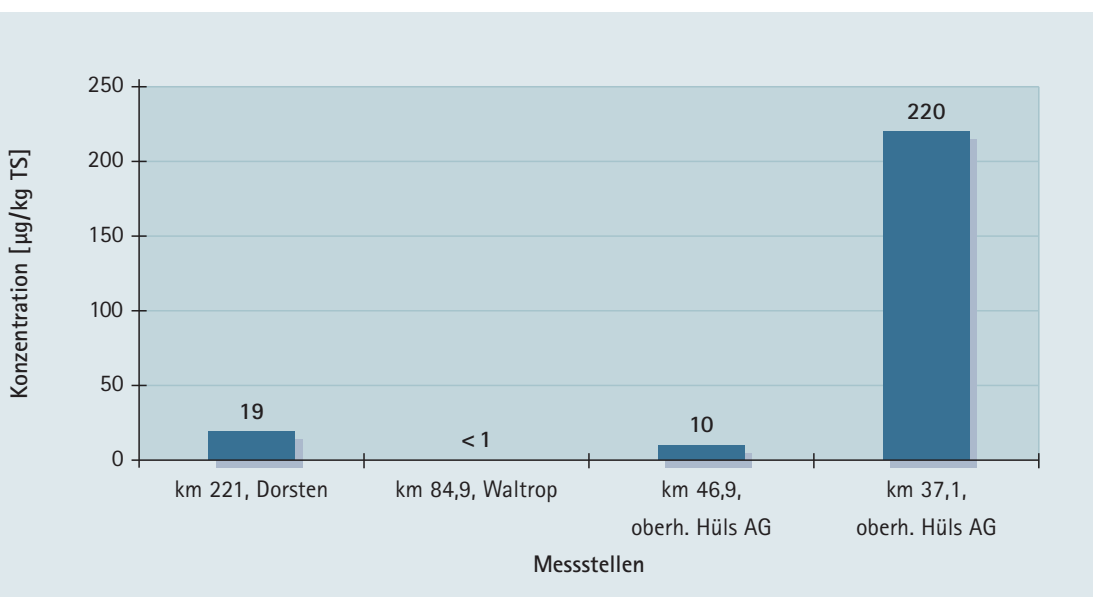
Das Vorkommen von HCB in Oberflächengewässern wird im Anhang 6.1.4 exemplarisch für Rhein und Elbe vorgestellt. Insgesamt ist eine starke Redu-

zierung im Verlauf von 1976–1984 zu verzeichnen. Allerdings können extreme Hochwasserereignisse zu vorübergehend stark erhöhten HCB-Schwebstoffkonzentrationen führen, da es durch die Hochwasserwelle zum Abrieb von freigespülten stark belasteten „Altsedimenten“ kommt [Gütebericht 2000, 2001].

Das Qualitätsziel für Hexachlorbenzol für Oberflächengewässer wurde in der RL 86/280/EWG ab 1990 mit 0,03 $\mu\text{g}/\text{l}$ festgelegt. Die Zielvorgabe der LAWA für HCB beträgt 10 ng/l für aquatische Lebensgemeinschaften.

Abb. 4 (siehe Kap. 2.2.11)

Konzentrationen von HCB [$\mu\text{g}/\text{kg TS}$] in Lippesedimenten in 1988/1989 [BUA-Stoffbericht 62, 1991]



2.2.11 Hexachlorbutadien

Chemische Bezeichnung:

Hexachlor-1,3-butadien

Summenformel: C₄Cl₆

Molmasse: 260,8 g/mol

CAS 87-68-3

Aggregatzustand:

farblose, ölige Flüssigkeit

log P_{ow} 4,78

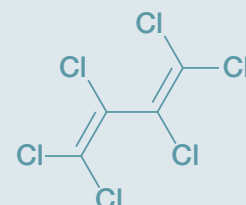
Wasserlöslichkeit:

500 mg/l bei 20 °C

Wassergefährdungsklasse: 3 (VwVwS)

Weitere physikalische Eigenschaften:

schwach terpeninähnlicher Geruch



Hexachlorbutadien

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Nebenprodukt bei Herstellung von Tetrachlorethen (PER) und Tetrachlormethan (TETRA) im Niederdruck-Chlorolyseverfahren
- Weiterverarbeitung dieses Nebenproduktes weder in Deutschland noch in der EG, thermische Entsorgung

Toxizität und Wirkung

- Akkumulation bei Algen und wirbellosen Tieren
- Anreicherung an Sedimenten und Böden
- Keine nennenswerte Akkumulation in Nutzpflanzen
- Keine Hinweise auf eine Anreicherung in der Nahrungskette
- Aufnahme durch Haut, Magen-Darm-Trakt und Lunge beim Menschen
- Tierversuche zeigen Schädigung der Nieren

Mögliche Abbauewege

- Noch nicht vollständig untersucht
- Schlechte aerobe und anaerobe biologische Abbaubarkeit ist nach bisherigen Untersuchungen zu vermuten

- Hydrolytischer und photochemischer Abbau ist unter Umweltbedingungen kaum zu erwarten
- Sorption an Feststoffen und Sedimenten
- Flüchtig aus der Hydrosphäre

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Untersuchungen am Rhein und seinen Nebenflüssen im Zeitraum von 1986 bis 1989 zeigen, dass die gemessenen HCBD-Konzentrationen bis auf wenige Ausnahmen weniger als 0,01 µg/l betragen. Die maximal nachgewiesene Konzentration lag 1986 in der Lippe bei 1 µg/l [LWA 1987, 1989, 1990]. Höhere Konzentrationen wurden hingegen in Sedimenten und Schwebstoffen gefunden. In Sedimentproben der Lippe lagen die nachgewiesenen Konzentrationen in Abhängigkeit von der Probenahmestelle zwischen < 1 und 220 µg/kg Trockensubstanz (Abb. 4, Seite 72).

Das Qualitätsziel für Oberflächengewässer wurde in der RL 86/280/EWG mit 0,1 µg/l festgelegt.

2.2.12 Isoproturon

Chemische Bezeichnung:

3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff

Summenformel: C₁₂H₁₈N₂O

Molmasse: 206,3 g/mol

CAS 34123-59-6

Aggregatzustand:

farbloser Feststoff

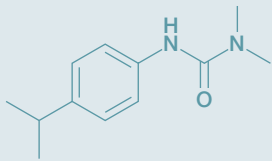
Schmelzpunkt: 155–156 °C

log P_{ow} 2,87

Wasserlöslichkeit:

65 mg/l bei 25 °C

Wassergefährdungsklasse: 3



Isoproturon

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Herbizid aus der Gruppe der Harnstoffderivate
- Einsatz gegen einjährige Gräser sowie Unkräuter
- Anwendung vor allem in Getreidekulturen
- In Deutschland als PSM zugelassen
- Gehört zu den am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen

Toxizität und Wirkung

- Akut kaum giftig
- In Tierversuchen keine Hinweise auf hautreizende oder allergisierende Wirkungen und keine Hinweise auf Neuro-, Fetotoxizität, Teratogenität oder Mutagenität
- Kanzerogene Wirkung bei hohen Dosierungen nachgewiesen
- Studie zur Neurotoxizität bei Mäusen zeigte nach Dosen im g/kg-Bereich einen hemmenden Effekt auf den zentral gesteuerten Bewegungsablauf und eine sedative Wirkung auf das Zentralnervensystem [Sarkar und Gupta, 1993]

- Rasche und weitgehend vollständige Resorption und schnell einsetzende Ausscheidung nach oraler Aufnahme bei Säugern [Industrieverband Agrar e.V., 1990]

Mögliche Abbauewege

- Abbau im Boden in starker Abhängigkeit von der Jahreszeit und der Bodenfeuchte

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Isoproturon gehört zu den am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen. 1999 wurde Isoproturon im Grundwasser in 14 Bundesländern untersucht. An den meisten Prüfstellen konnte Isoproturon nicht nachgewiesen werden oder der Messwert war kleiner oder gleich 0,1 µg/l (Grenzwert der Trinkwasserverordnung). Der Grenzwert der TVO wurde mit einer relativen Häufigkeit von 0,2 % überschritten [Umweltbundesamt 2002 b]. Die Ergebnisse der Messreihen, deren zeitliche Entwicklung von 1996 bis 1999 sowie Isoproturonbefunde im Grundwasser in NRW und

Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2

Isoproturon

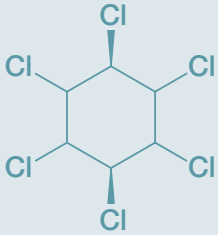
2.2.12

Baden-Württemberg sind in Anhang 6.1.5 näher ausgeführt.

In den Fließgewässern Donau und Neckar wurde im Untersuchungsjahr 2000 in Baden-Württemberg Isoproturon bei 23 % der untersuchten Proben in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, im Rhein hingegen nur in 2 % der Fälle. Im Neckar wurde die LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l zum Schutz des

Trinkwassers überschritten. Innerhalb des Zeitraumes von 1994 bis 2000 zeigte es sich, dass vor allem während der Anwendungszeit von Isoproturon im Getreideanbau erhöhte Konzentrationen im Neckar auftraten. Mit Werten von 2,7 µg/l wurde auch die LAWA-Zielvorgabe von 0,3 µg/l zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft stark überschritten [Gütebericht 2000, 2001]. Genauere Angaben sind dem Anhang 6.1.5 zu entnehmen.



Lindan
(γ -Hexachlorcyclohexan)2.2.13 Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan)**Chemische Bezeichnung:****Gamma-Hexachlorcyclohexan****Summenformel:** $C_6H_6Cl_6$ **Molmasse:** 290,8 g/mol**CAS** 58-89-9**Aggregatzustand:**

fest

Schmelzpunkt: 112,5 °C**log P_{ow}** 3,72**Wasserlöslichkeit:**

10 mg/l bei 20 °C

Wassergefährdungsklasse: 3 (VwVwS)

Lindan ist ein Feststoff, in dem das γ -Isomer des Hexachlorcyclohexans (HCH, ein monozyklischer chlorierter Kohlenwasserstoff) zu mindestens 99 % enthalten ist.

■ Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Technisches HCH enthält neben einer Reihe unwirksamer Isomere zu etwa 15 % das γ -Isomer
- Einsatz als Insektengift in Land- und Forstwirtschaft
- Schädlingsbekämpfung in Speichern
- Zusatz in Holzschutzmitteln
- Einsatz bei Bekämpfung von Borkenkäfern und humanmedizinisches Mittel gegen Kopfläuse
- Auftreten oft gemeinsam mit den Isomeren α - und β -Hexachlorcyclohexan (HCH)
- Verwendung in Deutschland seit 1980 nur noch isomerenrein als Fraß- und Kontaktgift
- Herstellung von technischem HCH ist seit 1988 in Deutschland verboten
- Mit Beschluss der EU-Kommission im Januar 2001 zukünftig keine Vermarktung mehr innerhalb der EU

für den Einsatz in der Landwirtschaft (Richtlinie 91/414)

■ Toxizität und Wirkung

- Hochgiftig für aquatische Organismen
- Giftig für Säuger
- Giftig für Bodenorganismen (z. B. Regenwürmer)
- Sehr giftig für Bienen und viele andere Nützlinge
- Giftig bis ungiftig für Vögel (abhängig von der Vogelart)
- Akkumulation im Fettgewebe und Anreicherung in der Nahrungskette
- Bewirkt vielfältige Symptome beim Menschen, wie u. a. Auswirkungen auf Blutbildung und Knochenmark, Parkinsonismus, Multiple Sklerose, Lebererkrankungen
- Bei chronischer Belastung: Degeneration von Milz und Leber, Herz- und Skelettmuskulatur

Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2

Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan)

2.2.13

- Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffen, deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission 2000]

bis max. 1.600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz gefunden. Vergleichsuntersuchungen von Zu- und Ablaufwerten betreffend γ -HCH liegen von verschiedenen französischen Kläranlagen vor. Danach schwanken die Eliminationsraten zwischen 0 % und 80 % [Rippen, 1995].

■ Mögliche Abbauwege

- Sehr beständig im Boden und Grundwasser
- Abbau durch Mikroorganismen wird durch Temperatur und anaerobe Bedingungen begünstigt
- Halbwertszeit im Boden mehr als ein Jahr

■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Lindan wird im Bereich von wenigen ng/l in Oberflächengewässern nachgewiesen [Rippen, 1995]. Beispielhaft sind in Anhang 6.1.6 die Mittelwerte der Lindan-Belastung im Rhein an verschiedenen Probenahmestellen in den Jahren 1980 bis 1988 zusammengestellt.

γ -HCH und die Isomeren α - und β -HCH wurden 1998 in Sedimenten aus den Sedimentationsbecken zweier Messstationen der Elbe in der Nähe von Hamburg gemessen. Die Werte liegen im unteren $\mu\text{g}/\text{l}$ Bereich (siehe Anhang 6.1.6).

Im kommunalen Abwasser liegen die Ablaufwerte zwischen weniger als 50 und 300 ng/l nach Untersuchungen in den Jahren 1985 und 1987 [Rippen, 1995]. Die Untersuchungen von über 300 Klärschlammproben durch Witte, Langeohl u. a. [1988] zeigen eine stark schwankende Lindan-Konzentration. Es wurden Werte von weniger als 10



2.2.14 Nonylphenol/Octylphenol



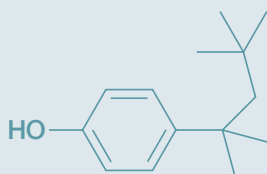
Nonylphenol

Chemische Bezeichnung:**4-Nonylphenol****Summenformel:** C₁₅H₂₄O**Molmasse:** 220,35 g/mol**CAS** 104-40-5**Aggregatzustand:**

klare, gelbliche, zähe Flüssigkeit

Siedepunkt: 295–304 °C**Wasserlöslichkeit:** wasserunlöslich**Wassergefährdungsklasse:**

3 (VwVwS)



Octylphenol

Chemische Bezeichnung:**4-tert-Octylphenol****Summenformel:** C₁₄H₂₂O**Molmasse:** 206,32 g/mol**CAS** 104-66-9**Aggregatzustand:**

farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 72–74 °C**Wasserlöslichkeit:** wasserunlöslich**Wassergefährdungsklasse:**

2 (KBwS-Beschluss)

Herkunft und allgemeine**Eigenschaften von Alkylphenolen**

- Herstellung von Tensiden und Emulgatoren, Kunstharzen, Antioxidantien, Stabilisatoren sowie von Fungiziden, Bakteriziden und Antikonzepionsmitteln
- Nonylphenol ist das wirtschaftlich bedeutendste Alkylphenol
- Technisches Produkt als eine Mischung aus ungefähr 85 % 4-Nonylphenol, 10 % 2-Nonylphenol, 4 % Decylphenol und anderen Alkylphenolen
- Auftreten der Alkylphenole in der Umwelt als Abbauprodukte von Alkylphenoethoxylaten (APE) als Form von nichtionischen Tensiden, mit vielfältiger Verwendung
- Anwendung von Nonylphenoethoxylaten (NPE) z.B. in der Leder-, Textil-, Metall-, Papier- und Papierindustrie [CEPAD, 1999]
- Anwendung von Octylphenoethoxy-

laten (OPE) hauptsächlich als

- Lösungsvermittler in der Emulsionspolymerisation und in Farben
- Bei Einsatz der APE in Reinigungsmitteln gelangen diese in das Abwasser
- Freiwillige Selbstverpflichtung der tensidproduzierenden Industrie zum Verzicht auf APE in Haushaltswasch- und Reinigungsmitteln ab 31.12.1986, auf APE in industriellen Reinigungsmitteln ab 01.01.1992

Toxizität und Wirkung von Alkylphenolen

- Abbauprodukte der APE besitzen höhere Toxizität als die ursprünglichen APE
- 4-tert-Octylphenol wirkt sehr schädlich auf Schleimhäute
- Nonylphenol und Octylphenol sind hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffen,

Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2

Nonylphenol/Octylphenol

2.2.14

deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission 2000]

■ Mögliche Abbauewege von Alkylphenolen

- Biologischer Abbau von Alkylphenolen erfolgt nur unter aeroben Bedingungen durch terminale Oxidation der Alkylkette
- Vollständiger, wenn auch langsamer biologischer Abbau (Mineralisierung) wurde in aeroben Screening-Tests (OECD 301 B) nachgewiesen [Staples, Williams u. a., 1999]

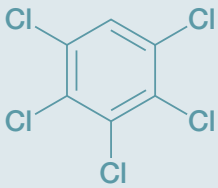
■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Untersuchungen in Deutschland haben gezeigt, dass in unbelasteten Flussstrecken die Konzentrationen an Nonylphenol zwischen weniger als 0,01 µg/l und 0,1 µg/l liegen. Unterhalb von Kläranlagen wurden je nach Bevölkerungsdichte und industrieller Struktur Konzentrationen zwischen 0,7 µg/l und 16,5 µg/l Nonylphenol nachgewiesen. In den Sedimenten treten in solchen Gewässern Konzentrationen von 1 bis 156 mg/kg auf [Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2, 2001]. Weitere Konzentrationen an Nonylphenol in Fließgewässern aus dem Bericht der [ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4, 2002] sind in Anhang 6.1.7 zusammengestellt.

In den Berichten UBA-BE-150 und 151 (1999) und UBA-BE-121 (1998) des österreichischen Umweltbundesamtes wurden Konzentrationen an Octylphenol in Zu- und Abläufen von Kläranlagen publiziert. Die Ergebnisse wurden in [Umweltbundesamt Österreich 2000] zusammengefasst und in Anhang 6.1.7 dargestellt.

4-tert-Octylphenol wurde in Österreich bei einer Pilotkläranlage mituntersucht. Der Gehalt an Octylphenol lag im Median bei 90 ng/l, der von Nonylphenol bei 160 ng/l. Der Vergleich von filtriert und unfiltriert gemessenen Proben erlaubt eine Abschätzung des Schadstoffgehaltes im Schwebstoff. Bei 4-tert-Octylphenol zeigte sich tendenziell ein Mehrbefund in den unfiltrierten Proben des Zulaufs. Nonylphenol ist in den unfiltrierten Proben des Zulaufs ebenfalls um den Faktor 10 mehr enthalten als in den filtrierten, in den Ablaufproben noch um den Faktor 5. Ein hoher Anteil an Schwebstoff im Wasser bedeutet somit auch eine erhöhte Schadstofffracht. Die Konzentrationen im Ablauf zeigen, dass eine Belastung der Vorfluter mit Nonylphenol und 4-tert-Octylphenol nicht auszuschließen ist [Hohenblum, Sattelberger u. a., 2000].





Pentachlorbenzol

2.2.15 Pentachlorbenzol

Chemische Bezeichnung:**Pentachlorbenzol****Summenformel:** C₆HCl₅**Molmasse:** 250,3 g/mol**CAS** 608-93-5**Aggregatzustand:**

weißer, kristalliner Feststoff

Schmelzpunkt: 86 °C**log P_{ow}** 5,17**Wasserlöslichkeit:**

wasserunlöslich

Wassergefährdungsklasse: 3

■ Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Entsteht als Zwischen- bzw. Nebenprodukt oder als Verunreinigung bei der Produktion von anderen chlorierten organischen Substanzen, wie z.B. Tetrachlorbenzol, Hexachlorbenzol, Trichlorethylen, Perchlorethylen sowie Pentachlornitrobenzol
- Pentachlornitrobenzol eingesetzt als Wirkstoff in Fungiziden, Zulassung mit Dezember 2000 durch EU-Kommission aufgehoben
- Früher Einsatz von Pentachlorbenzol wie auch Tri- und Tetrachlorbenzol zusammen mit den polychlorierten Biphenylen (PCB) in Dielektrika
- Nach PCB-Verbot sank verwendete Menge an Pentachlorbenzol beträchtlich
- Dennoch sind signifikante Mengen von Pentachlorbenzol in Dielektrika vorhanden
- Auftreten als Metabolit beim Abbau von chlorierten organischen Verbindungen, z.B. HCB

■ Toxizität und Wirkung

- Sehr giftig für Wasserorganismen, Gefahr von Langzeitschäden
- Im Tierversuch mit Ratten und Mäusen Vergrößerungen der Nieren, Nebennieren und Leber beobachtet [CEPA Assessment Report, 1993]
- Anreicherung in der Nahrungskette des Menschen, vor allem in Fischen, Milch und Pflanzen

■ Mögliche Abbauege

- Abbau möglich in der aeroben Umwelt (Luft, Oberflächengewässer)
- Unter anaeroben Bedingungen (verdeckte Sedimente und Böden) ist Pentachlorbenzol beständig und akkumulierend
- Im Wasser Adsorption an Sedimenten und Partikeln, zum Teil auch Verdampfen in die Atmosphäre
- Im Wasser Bioabbau vermutlich einziger signifikanter Degradationsprozess

Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2

Pentachlorbenzol

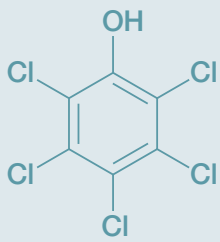
2.2.15

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Schwebstoffproben aus dem Oberrhein bei Iffezheim zeigten im Jahr 2000 Belastungen mit Pentachlorbenzol im Bereich von weniger als 2–13 $\mu\text{g}/\text{kg}$, wobei diese Werte sich auf sechs Messungen beziehen [AWBR-Jahresbericht, 2000]. In der Schwebstoffphase im Rhein bei Bimmen betrug 1999 bei 12 Messungen auf Pentachlorbenzol das 50-Perzentil 1,60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bzw. das 90-Perzentil 9,94 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2, 2001]. In Österreich wurde im Untersuchungs-

zeitraum von Anfang 1991 bis Ende 1993 gelegentlich Pentachlorbenzol in Konzentrationen bis zu 90 ng/l in Regenwasserproben festgestellt [Eilmsteiner und Lorbeer, 1996]. Bei Untersuchungen von Abwasserproben in der Schweiz im Jahr 2000 wurden Pentachlorbenzol-Konzentrationen im Bereich von weniger als 5 ng/l bis 1.500 ng/l (N = 4) an der Oberfläche gemessen. An zwei Probenahmestellen wurden ebenfalls Tiefenproben gezogen, wobei die Messwerte jeweils höher als im Oberflächenwasser lagen [Prüfbericht 00/125, 2000].





Pentachlorphenol

2.2.16 Pentachlorphenol

Chemische Bezeichnung:

Pentachlorphenol

Summenformel: C_6HCl_5O

Molmasse: 266,3 g/mol

CAS 87-86-5

Aggregatzustand:

farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 174 °C

 $\log P_{ow}$ 5,12

Wasserlöslichkeit:

pH-anhängig

0,014 g/l bei pH 5 und 20 °C

15 g/l bei pH 10 und 20 °C

[BUA-Stoffbericht 3, 1985]

Wassergefährdungsklasse: 3 (VwVwS)

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Fungizide und bakterizide Wirkung
- Bis Mitte der 80er-Jahre Einsatz zur Konservierung (Holz- und Bautenschutz, Dispersions- und Ölfarben, Klebstoffe, Textilien, Leder und Zellstoff) sowie als Pflanzenschutzmittel und in Schneidölen
- Durch das breite Einsatzfeld heute weltweit fast in allen Medien nachweisbar
- Herstellung, Inverkehrbringen und Verwendung in Deutschland seit 1989 verboten
- Fast immer mit Dioxinen und Furanen verunreinigt
- In einigen Ländern wie den USA, Frankreich, Indien, Taiwan und der VR China weiterhin produziert und verwendet, durch Import von PCP-behandelten Produkten (z.B. Leder und Textilien) kann somit noch eine Umweltbelastung bestehen

Toxizität und Wirkung

- Akute oder chronische Belastung führt zu Symptomen wie allgemeine Mattigkeit, Schwindelgefühle, Kopfschmerzen, Übelkeit und Erbrechen, Beschleunigung von Puls und Atmung, erhöhte Körpertemperatur und Schweißausbrüche sowie mentale Desorientierung
- Starkes Zellgift durch Hemmung der Energieübertragung in der Zelle
- Bei der Verarbeitung Gefahr von Haut- und Augenreizungen
- Für Fische stark giftig, Hauptspeicherorgane sind Leber und Galle
- Ansteigen der akuten Toxizität mit sinkendem pH-Wert (verbesserte Aufnahme durch Membrane)

Mögliche Abbauwege

- Abiotischer Abbau durch Photolyse möglich
- Biologischer Abbau nach längerer Adaption der Mikroorganismen möglich
- Abbau Laborkläranlage von mehr als 99 % möglich (optimierte Adaption der Mikroorganismen)

Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2

Pentachlorphenol

2.2.16

- Abbau in „normaler“ Kläranlage zu ca. 30 % möglich
- Anaerober Abbau möglich, jedoch toxisch für Methanbakterien bei Konzentrationen von mehr als 0,2 mg/l [BUA-Stoffbericht 3, 1985]

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Die Konzentrationen von PCP im Zufluss von Kläranlagen in Deutschland liegen zwischen 0,2–10 µg/l, wobei der Mittelwert 2 µg/l beträgt. Im Ablauf der Kläranlagen sind noch 0,02 bis 2 µg/l zu detektieren, der Mittelwert liegt hier bei 1 µg/l [Rippen, 1995].

Vorkommen von PCP in der Weser und in der Elbe wurden 1999 bei Bremen bzw. Schnackenburg in der Schwebstoffphase bestimmt. Das 50-Perzentil betrug in der Weser 1,5 µg/kg bzw. das 90-Perzentil 2,92 µg/kg bei 13 Messungen, während in der Elbe beide Werte kleiner 0,4 µg/kg bei insgesamt 10 Messungen lagen [Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2, 2001].

Sedimente weisen im Allgemeinen wesentlich höhere Konzentrationen als das darüber liegende Wasser auf. In Fischen aus Gewässern, welche mit Holzschutzmitteln kontaminiert waren, wurden sehr hohe Konzentrationen mit bis zu 6.400 µg/kg Frischgewicht gefunden, wogegen Sedimentwühler (wie die Venusmuschel) PCP-Werte von bis zu 133.000 µg/kg aufwiesen [Stoffbericht PCP, 1996]. Rückstände in aquatischen Invertebraten und Wirbeltieren liegen im unteren µg/kg-Bereich. Das Grundwasser in der Nähe von Säge- und Holzimprägnierwerken kann durch PCP und seine Begleitstoffe erheblich kontaminiert sein.



Die Zielvorgabe der internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) wurde mit 0,1 µg/l für das Schutzgut Trinkwasser festgelegt.

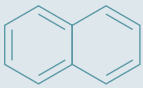
2.2

Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2.17

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

2.2.17 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe



Naphthalin

Naphthalin

Summenformel: $C_{10}H_8$

Molmasse: 128,16 g/mol

CAS 91-20-3

Aggregatzustand:

fest (Plättchen oder Flocken)

bei 25 °C

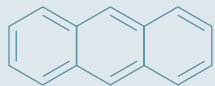
Farbe: weiß

Geruch:

charakteristisch nach Mottenpulver

Siedepunkt: 218 °C

log P_{ow} 3,33



Anthracen

Anthracen

Summenformel: $C_{14}H_{10}$

Molmasse: 178,24 g/mol

CAS 120-12-7

Aggregatzustand:

fest (kristalline Blättchen oder

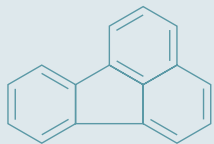
Blättchen ohne Prismen) bei 25 °C

Farbe:

farblos bis schwach gelblich

Siedepunkt: 340–342 °C

log P_{ow} 4,45



Fluoranthen

Fluoranthen

Summenformel: $C_{16}H_{10}$

Molmasse: 202,26 g/mol

CAS 206-44-0

Aggregatzustand:

feste Kristalle (Nadeln) bei 25 °C

Farbe:

farblos, mit hellblauer Fluoreszenz

Siedepunkt: 375–384 °C

log P_{ow} 4,97 bzw. 5,13

Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

2.2.17

2.2.17 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Benzo(b)fluoranthen

Summenformel: $C_{20}H_{12}$

Molmasse: 252,3 g/mol

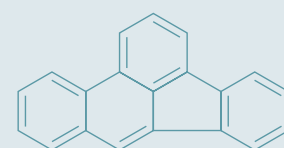
CAS 205-99-2

Aggregatzustand:

nadelförmige Kristalle bei 25 °C

Farbe: farblos

$\log P_{ow}$ 6,04 bzw. 6,57



Benzo(b)fluoranthen

Benzo(k)fluoranthen

Summenformel: $C_{20}H_{12}$

Molmasse: 252,3 g/mol

CAS 207-08-9

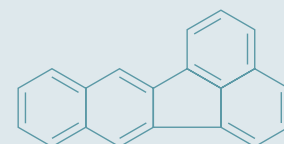
Aggregatzustand:

fest (nadelförmige Kristalle) bei 25 °C

Farbe: gelb

Siedepunkt: 480 °C

$\log P_{ow}$ 6,57



Benzo(k)fluoranthen

Benzo(a)pyren

Summenformel: $C_{20}H_{12}$

Molmasse: 252,3 g/mol

CAS 50-32-8

Aggregatzustand:

kristallin (Plättchen oder Nadeln) bei 25 °C

Farbe: gelblich

Siedepunkt: 496 °C

$\log P_{ow}$ 6,04–6,15



Benzo(a)pyren

Benzo(ghi)perylen

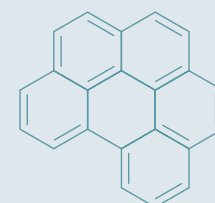
Summenformel: $C_{22}H_{12}$

Molmasse: 276,3 g/mol

CAS 191-24-2

Aggregatzustand: k. A.

$\log P_{ow}$ 7,23



Benzo(ghi)perylen

2.2.17 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Indeno(1,2,3-cd)pyren

Summenformel: C₂₂H₁₂

Molmasse: 276,3 g/mol

CAS 193-39-5

Aggregatzustand:

fest (nadelförmige Kristalle) bei 25 °C

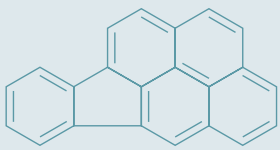
Farbe:

gelb, grünlich fluoreszierend

Geruch: k. A.

Siedepunkt: k. A.

log P_{ow} 4,19



Indeno(1,2,3-cd)pyren

Allen PAK ist eine mäßige bis sehr geringe Wasserlöslichkeit und eine meist hohe biologische Resistenz gemeinsam. Die Analyse erfolgt in Deutschland entweder in Bezug auf die sechs PAK, die nach der Trinkwasserverordnung (TVO) von 1990 untersucht werden müssen, oder inzwischen nach der EPA Methode 610, die 16 verschiedene Substanzen in die Untersuchung mit einbezieht.

Im Anhang X der EU WRRL werden die im Folgenden vorgestellten PAK auf der Liste der prioritären Stoffe geführt. Die Angaben zu den Stoffen wurden einem Bericht der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg zum „Stoffverhalten von gaswerkspezifischen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)“ [Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1997] entnommen.

■ Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Organische Kohlenwasserstoffverbindungen, mit mindestens zwei kondensierten Benzolringen
- Biogen, geogen oder anthropogen synthetisiert
- Anthropogene Quellen dominieren die natürlichen Quellen
- Wichtigste anthropogene Quellen sind Aluminium- und Stahlverhüttung, fossile Energieträger, Hausbrand und Verbrennung von Gartenabfällen, Produktionsprozesse und Anwendungen von Kreosoten, Teeren, Pech und Asphalt, Verbrennungsmotoren, insbesondere von Automobilen, Müllverbrennung (Kunststoffe)
- Entstehung zumeist durch unvollständige Verbrennung organischer Substanzen, thermische Zersetzung unter pyrolytischen Bedingungen, d.h. unter Sauerstoffmangel
- Verbreitung über den Luftweg, über weite Strecken an kleinste Luftpartikel gebunden
- Anreicherung in Böden und Sedimenten [Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1997]
- Durch Industrialisierung Ungleichgewicht zwischen produzierten und abgebauten Mengen an PAK

Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

■ Toxizität und Wirkung

- Ubiquitäre Verbreitung in allen Umweltkompartimenten
- Einige Einzelsubstanzen besitzen krebserzeugendes (kanzerogenes), krebbsauslösendes (karzinogenes), Missbildungen verursachendes (teratogenes) und gentoxisches (mutagenes) Potenzial [Fliegner und Reinirgens, 1993]
- Von 40 humantoxisch relevanten PAK sind 11 als stark karzinogen einzustufen, darunter Benz(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen und Indeno-1,2,3-cd-pyren

- Chemische Abbaureaktionen in Gewässern wegen der geringen Wasserlöslichkeit der PAK bedeutungslos
- Abbau der niederkondensierten PAK (zwei bis vier Ringe) zum großen Teil in der Belebungsstufe der Kläranlage
- Für die höherkondensierten Verbindungen ist Adsorption an Belebtschlammflocken der hauptsächliche Eliminationsweg [Preuß, Wittneben u. a., 1994]
- Einsatz von Aktivkohle zur Elimination über Adsorption in der Trinkwasseraufbereitung

■ Mögliche Abbauege

- Mikroorganismen sind zum Abbau von PAK mit zwei bis vier aromatischen Ringen befähigt
- Höher kondensierte Fünf- und Sechsringsysteme gelten als biologisch schwer bis sehr schwer abbaubar [Weißenfels, Walter u. a., 1990]
- Bedeutendste Abbauprozesse sind die mikrobiellen Abbauprozesse durch Mikrofauna in Böden und Sedimenten

■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

In einer Messkampagne des LUA NRW zur EG-Richtlinie 76/464/EWG im Jahre 2001 wurden u. a. auch die PAK Anthracen, Benzo(a)pyren, Fluoranthen, Indeno-1,2,3-cd-pyren in Flüssen Nordrhein-Westfalens untersucht. Die Messwerte wurden mit den Qualitätszielen aus der Gewässerqualitätsverordnung NRW verglichen. In der Tab. 9 sind die Parameter markiert, die mit Einzelmesswerten oberhalb der Hälfte des Qualitätsziels in den Gewässern auftraten.

Tab. 9

Ergebnisse der Messkampagne zur EG RL 76/464/EWG (Ausschnitte)

Gewässer			Rhein	Sieg	Wupper	Erfrt	Ruhr	Emscher	Lippe	Rur	Weser	Ems	Niers
Parameter	OZ	Einheit											
Anthracen	0,01	µg/l	x					x					
Benzo-a-pyren	0,01	µg/l			x			x		x			x
Fluoranthen	0,025	µg/l						x		x			x
Indeno-1,2,3-cd-pyren	0,025	µg/l	x										

(x = Konzentration > 1/2 Qualitätsziel)

2.2.18 Schwermetalle

Blei	Quecksilber
<p>Molmasse: 207,2 g/mol</p> <p>Symbol: Pb</p> <p>CAS 7439-92-1</p>	<p>Molmasse: 200,59 g/mol</p> <p>Symbol: Hg</p> <p>CAS 7439-97-6</p>
Cadmium	Nickel
<p>Molmasse: 112,4 g/mol</p> <p>Symbol: Cd</p> <p>CAS 7440-43-9</p>	<p>Molmasse: 58,71 g/mol</p> <p>Symbol: Ni</p> <p>CAS 7440-02-0</p>
<p>Im kommunalen Abwasser sind Schwermetalle nur selten in elementarer Form, meist als Ionen enthalten. Einige Salze wie z.B. Sulfide sind schwer löslich. Auch im Boden sowie als Staub in der Luft liegen die Schwermetalle in ionischer Form vor [ATV, 1999]. In Abhängigkeit vom</p>	<p>Redoxpotenzial können die Metalle in verschiedenen Wertigkeitsstufen (+1 bis +6) auftreten.</p> <p>Die Schwermetalle, die in Anhang X der EU WRRL Berücksichtigung gefunden haben, werden im Folgenden aufgeführt.</p>

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Metalle mit einer Dichte über 5 g/cm³
- Toxische Schadstoffe mit ubiquitärer Verteilung
- Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink als Schadstoffe im kommunalen Abwasser und Klärschlamm von besonderer Bedeutung
- Teil des natürlichen Erdhaushaltes
- Zusätzlicher Eintrag in die Umwelt durch menschliche, insbesondere industrielle Aktivitäten
- Seit den siebziger Jahren erhebliche Verbesserungen bezüglich des

Schwermetalleintrags in die Umwelt durch verstärkte Einleiterüberwachung und verbesserte Abscheidung durch den Ausbau von Kläranlagen [Haritopoulou, 1996]

Toxizität und Wirkung

- Insgesamt eher Gefahr einer chronischen Vergiftung durch geringe Konzentrationen als einer akuten Vergiftung
- Höhere Toxizität der Metalle im gelösten als im ungelösten Zustand
- Metallorganische Verbindungen sind toxischer als Metallkationen [Hamel, 2002] und können z.B. in anaerobem Milieu durch Biomethylierung



aus ihren anorganischen Vorläufern entstehen

1. Blei

- Blei und seine anorganischen Verbindungen sind toxisch
- Halbwertszeit im menschlichen Körper beträgt mehr als 20 Jahre
- Anreicherung in Knochen, Zähnen und Haaren
- Wirkung auf Nieren, Hoden, den Gastrointestinaltrakt, das Nervensystem und die Biosynthese des Hämoglobins
- Bleikrankheit äußert sich in Müdigkeit, Appetitlosigkeit, Kopfschmerzen, Muskelschwäche usw. [Diefenbach, 1999]
- Schnelle Aufnahme von bleiorganischen Verbindungen durch Haut und Lunge; ins Gehirn gelangt können Halluzinationen, Erregungszustände und Krämpfe sowie Spätfolgen wie Parkinsonismus und Lähmungen auftreten [Eisenbrandt und Metzler, 1994]
- Akut letal gegenüber Algen, Wasserflöhen und Fischen in Konzentrationen ab 0,2 mg/l (gelöst) [ATV, 1999]; Hemmung der biochemischen Oxidation organischer Substanzen bei Blei-Konzentrationen über 0,1 mg/l

2. Cadmium

- Halbwertszeit in der menschlichen Zelle ca. 10 Jahre
- Schäden bei Anreicherung im Körper (Itai-Itai-Krankheit mit z. B. Skelettschrumpfung)
- Schleimhautentzündungen („Cadmiumschnupfen“) sowie Schäden der Lunge und Niere bei chronischer Cadmiumaufnahme möglich [Fellenberg, 1990]
- Im Tierversuch eindeutig krebserregend [Eisenbrandt und Metzler, 1994]
- Schädliche Wirkungen auf Mikroor-

ganismen bei Cadmium ab 0,01 mg/l, gegenüber niederen Wasserorganismen ab 0,3 mg/l [Ahlers, 1993]

- Verstärkte Giftwirkung bei Anwesenheit von Kupfer

3. Nickel

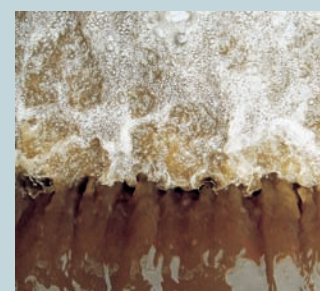
- Ausbildung von Asthma bei inhalativer Aufnahme als chronische Wirkung
- Krebserregend bei Inhalation
- Mutagen, teratogen und fetotoxisch im Tierversuchen
- Mögliche Schädigung niederer Wasserorganismen bei Konzentrationen über 0,1 mg/l
- Anreicherung in Wasserpflanzen und Moosen

4. Quecksilber

- Mögliche Folgen chronischer Vergiftungen sind psychische Störungen insbesondere im emotionalen Bereich, Depressionen, Kopfschmerzen und Müdigkeit sowie Gedächtnisverlust und Schlaflosigkeit
- Ab 0,018 mg/l Beeinträchtigung der Selbstreinigungskraft von Gewässern
- Bei Konzentrationen ab 0,1 mg/l tödlich für Fische
- Wirkung gegenüber Wasserflöhen und anderen Krustaceen bereits ab 0,001–0,01 mg/l

■ Mögliche Abbauege

- Schwermetalle sind prinzipiell nicht abbaubar
- Anreicherung im Abwasser/Wasser auf dem Weg Kanal/Kläranlage/Vorfluter an die Feststoffphase (Sielhaut, Klärschlamm, Sediment) [Hamel, 2002]
- Verhalten in der Kläranlage ist abhängig von der Bindungsform (gelöst oder ungelöst)
- Elimination für ungelöste Anteile besser (Adsorption)



- Verteilung gelöst/ungelöst ist metallspezifisch und abhängig von der Metallkonzentration, der Abwasser-matrix und den Milieubedingungen
- Schwermetallrückhaltung durch Sedimentation in der Vorklärung ca. 50 % der Gesamtrückhaltung [Firk, 1986]
- Mit steigender Biomassekonzentration erfolgt für Metalle mit hohen gelösten Anteilen (Cadmium, Nickel) signifikante Abtrennung aus der gelösten Phase
- Elimination in der Belebungsstufe durch Sorption von gebundenen Metallen an Belebtschlamm und Aufnahme von gelösten Anteilen ins Zellinnere
- Hemmung der Stoffwechselaktivität der Biomasse möglich [Anthony und Breimhurst, 1981]
- Mobilisierung bereits gebundener Metallfraktionen möglich [Schmeiss, 1990]



Die Schwermetallgehalte im kommunalen Klärschlamm resultieren überwiegend aus dem Rohabwassereintrag, aber zu geringen Teilen auch aus den Chemikalien, die z. B. zur Phosphatfällung eingesetzt werden. Als Fällmittel (Eisen- und Aluminiumsalze) werden häufig Neben- und Abfallprodukte großtechnischer Prozesse eingesetzt, die mit Schwermetallen kontaminiert sind [Hamel, 2002]. Bezogen auf die Wirksubstanz werden Gewichtsanteile von 0,0004 % Kupfer und 0,01 % Zink für Eisen(III)chloridsulfat angegeben [Kronos Titan, Wassertechnische Information 1.5, 2001].

Gängige Klärschlammbelastungen mit Schwermetallen und die Grenzwerte der Klärschlammverordnung sind im Anhang 6.1.8 aufgeführt.

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Die Belastung der Gewässer mit Schwermetallen wird im Wesentlichen bestimmt durch die geogene Vorbelastung der Quellwässer, durch Einträge aus häuslichen und gewerblichen/industriellen Abwässern sowie durch diffuse Einträge. Untersuchungen zur Herkunft der Schwermetallfrachten in Abwässern ergaben eine unmittelbare Abhängigkeit der Belastung vom zugehörigen Einzugsgebiet. In Anhang 6.1.8 werden gemessene Gesamtkonzentrationen für Schwermetalle in deutschen Flüssen dargestellt.

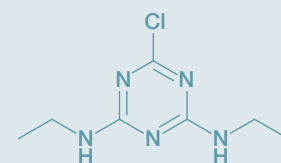
2.2.19 Simazin

Chemische Bezeichnung:**6-Chloro-N²,N⁴-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamin****Summenformel:** C₇H₁₂ClN₅**Molmasse:** 201,7 g/mol**CAS** 122-34-9**Aggregatzustand:**

weißer, kristalliner Feststoff

Schmelzpunkt: 225–227 °C**log P_{ow}** 2,18**Wasserlöslichkeit:** 6,2 mg/l bei 22 °C**Wassergefährdungsklasse:**

2 (VwVwS), 3 (KBwS-Beschluss)



Simazin

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Selektives Herbizid
- Einsatz gegen Unkräuter und Ungräser
- Anwendung z.B. im Maisanbau
- In Deutschland nicht mehr zugelassen, im Gegensatz zu anderen EU-Ländern und der USA

Toxizität und Wirkung

- Die akute Toxizität ist sehr gering
- Anreicherung in der Nahrungskette des Menschen, vor allem in Öl und Früchten
- Von der EU als gesundheitsschädlich eingestuft, Verdacht auf eine krebserregende Wirkung beim Menschen (Richtlinie 67/548/EWG, Kategorie K3)
- Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit von der Europäischen Kommission der Kategorie 2 (Stoffen, bei denen aus experimentellen Studien (in vitro) eine potenzielle Wirkung und somit ein dringender Verdacht einer hormonellen Wirksamkeit in Organismen abgeleitet werden kann) zugeordnet [European Commission 2000]

Mögliche Abbauewege

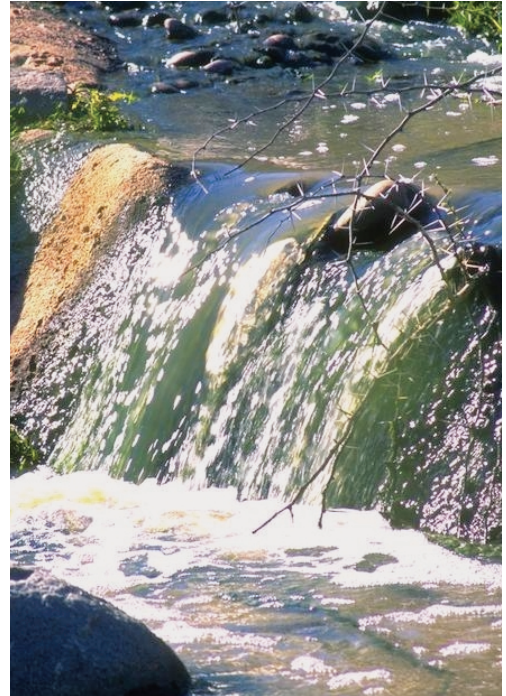
- Herbizid von mittlerer Persistenz
- Abbauprodukte entstehen durch abiotische Reaktionen (oxidative Desalkylierung und hydrolytische Dechlorierung) in schwach saurem Boden
- Bei schwach basischem pH-Wert gegenüber abiotischem Abbau (besonders der Hydrolyse) relativ stabil
- Weiterer Abbau bis zum Kohlendioxid fast ausschließlich durch biotische Reaktionen [Schuphan und Schäfer, 2001]
- Durchschnittliche Halbwertszeit im Boden beträgt 60 Tage [EXTOX-NET]
- Im Wasser nur schwer biologisch abbaubar

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Simazin gehört zu den am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen. 1999 wurde Simazin im Grundwasser in 14 Bundesländern untersucht. An den meisten Messstellen konnte Simazin nicht nachgewiesen werden oder der Messwert war kleiner oder gleich 0,1 µg/l

(Grenzwert der TVO). Der Grenzwert der TVO wurde mit einer relativen Häufigkeit von 0,4 % überschritten [Umweltbundesamt 2002 b]. Die Ergebnisse der Messreihen, deren zeitliche Entwicklung von 1996 bis 1999 sowie Simazinbefunde im Grundwasser in NRW und Baden-Württemberg sind in Anhang 6.1.9 näher ausgeführt.

Simazin wurde in den Fließgewässern Donau, Rhein und Neckar im Bundesland Baden-Württemberg im Jahr 2000 in 23 % bis 32 % der Proben mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen (siehe Anhang 6.1.9). Die 90-Perzentile lagen unter der Zielvorgabe der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins [Gütebericht 2000, 2001].



2.2.20 Organozinnverbindungen – Tributylzinn

Der als prioritär eingestufte Stoff Tributylzinn (TBT) gehört zur Gruppe der Trialkylorganozinnverbindungen. Organozinnverbindungen sind gekennzeichnet durch Moleküle mit mindestens einer Zinn-Kohlenstoff-Bindung. Die allgemeine Formel lautet $R_nSnX_{(4-n)}$, wobei R für eine organische Gruppe (z. B. Methyl, Butyl, Phenyl) steht und X das zum Organozinn-Kation gehörige Anion darstellt (z. B. Cl^- , F^- , OH^-).

In Abhängigkeit von der Anzahl der Organosubstituenten verändern sich die chemischen Eigenschaften der Verbindungen. So sinkt z. B. die Wasserlöslichkeit mit steigender Anzahl der gebundenen Substituenten R ($R_3SnX > R_2SnX_2 > R_3SnX$) und die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nimmt zu.

■ Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Tetraorganozinnverbindungen sind Ausgangsstoffe für die Herstellung der Mono-, Di- und Triorganozinnverbindungen
- Einsatz von Monoorganozinnverbindungen und Diorganozinnverbindungen als Thermo- und/oder UV-Stabilisatoren bei PVC-Verarbeitung und Verwendung in Vergütungsmitteln für Glasoberflächen und als Katalysatoren für Veresterungen und Umesterungen
- Verwendung von Diorganozinnverbindungen zusätzlich als Härter für Silikonkautschuk [BG Chemie, 1987]
- Einsatz von Triorganozinnverbindungen als Biozide gegen die verschiedensten Mikroorganismen (Holzschutzmittel, im Textilschutz, zur Konservierung von Dispersionsfarben, als Fungizid und Moluskizid (Bekämpfung der Bilharziose) und als Antifouling-Anstrich im Schiffsbau)
- Seit 1993 ist das Inverkehrbringen von zinnorganischen Verbindungen

und Zubereitungen für den Einsatz als Desinfektionsmittel, Textilhilfsmittel und im beschränkten Umfang als Antifoulingfarbe verboten (Chem-VerbotsV)

■ Toxizität und Wirkung

- Triorganozinnverbindungen wirken schon in sehr geringen Konzentrationen toxisch auf Wasserorganismen (28-d-NOEC Regenbogenforellen: 2-4 $\mu g/l$)
- Tributylzinn verursacht in geringsten Konzentrationen endokrine Funktionsstörungen in Schnecken und Muscheln; niedrigste Wirkungsschwelle 1,2 ng/l TBT für Purpurschnecken
- Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit wird Tributylzinn von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffe, deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission 2000]
- Mono- und Dibutylzinnverbindungen weisen u. U. ähnliches Wirkprofil wie Tributylzinn auf

■ Mögliche Abbauege

- Abbau der Organozinnverbindungen zu anorganischen Zinnverbindungen unter Umwelteinflüssen wie Licht, Sauerstoff und bestimmten Mikroorganismen
- Im Boden Abbau hauptsächlich durch Mikroorganismen
- Im Wasser Abbau hauptsächlich durch Einwirkung von UV-Licht
- Abbau von Tributylzinn zu Di- und Monobutylzinnverbindungen möglich
- Bei der Abwasserreinigung wird TBT fast vollständig am Klärschlamm adsorbiert [Fent und Müller, 1991]

■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Wird eine durchschnittliche Konzentration von 0,3 mg/kg TBT in der Trockenmasse des Klärschlamm angenommen – die sich aus dem Median von 53 Messungen an deutschen Kläranlagen ergibt [Kollotzek u. a., 1996] – und ein Klärschlammvolumen von 2,95 Mio. t pro Jahr, so fallen 885 kg/a TBT an.



Die Organozinnkonzentrationen im Klärschlamm können aber auch extrem schwanken. So wurden Gehalte von 10 µg/kg bis mehrere mg/kg gefunden. Bei der Untersuchung von verschiedenen hessischen Kläranlagen im Zeitraum von 1995 bis 1998 konnte jedoch eine Abnahme von 300 µg/kg auf 44 µg/kg TBT im Mittel festgestellt werden.

In Oberflächengewässern ist TBT sowohl in den Schwebstoffen in Konzentrationen zwischen 5–20 µg/kg TS, in den Sedimenten (hier vor allem in der Nähe von Häfen und Werften) bis 1.000 µg/kg, als auch in aquatischen Organismen mit Konzentrationen zwischen 10–50 µg/kg Frischgewicht zu finden. Besonders hohe Belastungen findet man in der Elbe im Bereich des Hamburger Hafens. Hier wurde in Dreikantmuscheln eine TBT-Konzentration von 940 µg/kg gefunden, die gemessene Konzentration im Sediment beträgt 1–5 mg/kg TS [Umweltbundesamt 2000].

Im Rahmen von Ruhrgütemessungen im Jahre 2002 [Ruhrverband 2002] wurden Konzentrationen an Mono-, Di- und Tributylzinn in Ruhrsedimenten gemessen. Die höchsten Konzentrationen wurden dabei mit bis zu 760 µg/kg TS für das Monobutylzinnkonzentration festgestellt. Die Mediane der Messungen bezüglich Zinnorganika werden in den Abbildungen 61, 62 und 63 im Kapitel 6.1.10 dargestellt.

2.2.21 Trichlorbenzole

Chemische Bezeichnung:

1,2,4-Trichlorbenzol

Summenformel: $C_6H_3Cl_3$

Molmasse: 181,5 g/mol

CAS 120-82-1

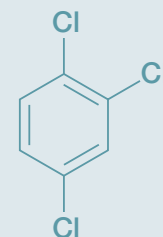
Aggregatzustand: flüssig

Siedepunkt: 213,5 °C

Wasserlöslichkeit:

19–30 mg/l bei 20 °C

Wassergefährdungsklasse: 3 (VwVwS)



1,2,4-Trichlorbenzol

Trichlorbenzole werden durch Chlorierung von Benzol über die Stufen von Mono- und Dichlorbenzolen

hergestellt. Hauptprodukt dieser Herstellung ist das 1,2,4-Trichlorbenzol.

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Herstellung durch Chlorierung von Benzol
- Produkt der chemischen Industrie
- Hauptprodukt ist 1,2,4-Trichlorbenzol, zu 15 % entsteht 1,2,3-Trichlorbenzol
- Verwendung als Edukt in der chemischen Industrie
- Zu geringen Anteilen als Carrier in der Textilindustrie und als Löse- und Extraktionsmittel
- Bioakkumulation ist zu erwarten

Toxizität und Wirkung

- 1,2,4-Trichlorbenzol ist als minder giftig eingestuft
- Kein Hinweis bei In-vitro-Untersuchungen auf eine mutagene Wirkung
- Keine teratogene Wirkung im Tierversuch mit Ratten
- Reizwirkung auf Haut, Augen und Atemtrakt [BUA-Stoffbericht 17, 1987]

Mögliche Abbauege

- Biologischer Abbau von 1,2,4-Trichlorbenzol unter aeroben Bedingungen möglich bei Adaptation der Mikroorganismen
- Je nach Zulaufkonzentration wurde Abbau in Kläranlagen zwischen 67 und 83 % festgestellt
- Unter Umweltbedingungen ist 1,2,4-Trichlorbenzol nicht hydrolyisierbar
- Photochemischer Abbau in der Atmosphäre, Halbwertszeit von 30 Tagen [BUA-Stoffbericht 17, 1987]

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Während Verunreinigungen in Sedimenten Indikatoren für Kontaminationen über einen längeren Zeitraum darstellen, können anhand von Klärschlammkonzentrationen kurzfristige Veränderungen erkannt werden. So zeigt eine Untersuchung von Klärschlamm und Abwasser in Hessen eine deutliche Abnahme von 1,2,4-Trichlorbenzol im kommunalen Klärschlamm

im Zeitraum von 1985–1988 (siehe Anhang 6.1.10). Dies bedeutet, dass die Produktion von 1,2,4-Trichlorbenzol entweder abgenommen hat oder der Prozess so optimiert wurde, dass es nicht mehr zum Eintrag von 1,2,4-Trichlorbenzol in kommunale Kläranlagen kam. 1988 lagen bei 11 Klärschlammproben die Konzentrationen zwischen weniger als 5 und 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz.

Vergleichende Untersuchungen für 1,2,4-Trichlorbenzol für den Zeitraum 1992/93 mit dem Jahr 1998 zeigen einen Anstieg der Konzentration im Sediment der Elbe, des Hamburger Hafens und der städtischen Gewässer in Hamburg um teilweise mehr als 50 %. Ein Maximalwert von 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz wird aber im Jahr 1998 nicht mehr überschritten. Im Zeitraum 1992/93 wurden an zwei von 29 Messstellen Werte von 1.480 bzw. 1.800 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS erreicht [Gewässergütebericht Hamburg, 1999].

Das Qualitätsziel für Trichlorbenzol wurde in der RL 86/280/EWG mit 0,4 $\mu\text{g}/\text{l}$ festgelegt.



Charakterisierung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

2.2

Trifluralin

2.2.22

2.2.22 Trifluralin

Chemische Bezeichnung:

α,α,α -Trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidin

Summenformel: C₁₃H₁₆F₃N₃O₄

Molmasse: 335,3 g/mol

CAS 1582-09-8

Aggregatzustand:

gelb-oranger kristalliner Feststoff

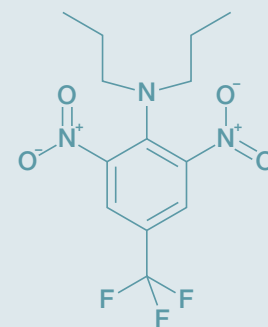
Schmelzpunkt: 48,5–49 °C

log P_{ow} 5,07

Wasserlöslichkeit:

0,184 mg/l bei 25 °C

Wassergefährdungsklasse: 2



Trifluralin

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Selektives Herbizid der Dinitroanilin-Gruppe
- Anwendung im Gemüse-, Nuss-, Baumwoll-, Soja-, Sonnenblumen- und Getreideanbau
- Trifluralin ist in Deutschland zugelassen

Toxizität und Wirkung

- Im Tierversuch bei oraler, dermaler oder inhalativer Aufnahme akut praktisch nicht toxisch [EXTOXNET]
- Zunehmende Toxizität bei Handelsprodukten aufgrund von Verunreinigungen bzw. weiteren Inhaltsstoffen
- Beeinträchtigungen der Leber- und Nierenfunktionen in Tierstudien zur chronischen Toxizität
- Schädlich für Wasserlebewesen und Bienen
- Langzeitschäden bei Wasserorganismen
- Anreicherung in der Nahrungskette des Menschen, vor allem in Fischen
- Verdacht einer reproduktionsschädigenden (endokrinen) Wirkung [Greenpeace-Studie, 1996]

Mögliche Abbauewege

- Im Boden je nach Bedingungen mäßig bis sehr beständig
- Abbau durch Bodenmikroorganismen
- An der Bodenoberfläche durch UV-Licht zersetzbar
- Halbwertszeiten im Boden variieren zwischen 45–60 Tagen bis zu 6–8 Monaten [EXTOXNET]
- Nach 6–12 Monaten sind 80–90 % der Wirksamkeit verloren
- Fast unlöslich in Wasser, Rückstände in Gewässern sind an Sedimente oder Partikel gebunden

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

In den Jahren 1990 bis 1996 wurden in der Weser Trifluralin-Konzentrationen von 0,1 µg/l und in der Ems kleiner 0,1 µg/l festgestellt, in der Elbe wurde in diesem Zeitraum Trifluralin nicht untersucht [Ständige Deutsch-Niederländische Grenzgewässerkommission, 2000]. Die Analysenergebnisse an den Mündungen von Sieg und Wupper in der Zeit von 1990 bis 1997 gibt Anhang 6.1.12 wieder. An der Wuppermündung wurde 1990 ein Messwert

von 1 $\mu\text{g/l}$ festgestellt. Im Vergleich zur Sieg lag die Anzahl der Proben hier allerdings erheblich höher.

1995 wurden, bei einer um den Faktor 20 geringeren Bestimmungsgrenze als in den Jahren zuvor, an beiden Mündungen Trifluralinrückstände nachgewiesen, wobei die Höchstwerte (0,21 $\mu\text{g/l}$ bzw. 0,48 $\mu\text{g/l}$) auch in der Vergangenheit über der Bestimmungsgrenze gelegen hätten. In den folgenden Jahren wurde, bei reduzierter Probenanzahl, kein Trifluralin nachgewiesen.



Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

2.3

Organophosphate (Phosphororganische Flammschutzmittel)

2.3.1

Die in den folgenden Unterkapiteln vorgestellten Einzelstoffe zählen zu den wasserrelevanten Substanzen, die nicht in Anhang X der Richtlinie 2000/60/EG aufgenommen wurden, aber trotzdem aufgrund der Ausführungen in Kapitel 2.1.3 bis 2.1.4 Berücksichtigung im vorliegenden Forschungsvorhaben finden.

2.3.1

Organophosphate (Phosphororganische Flammschutzmittel)

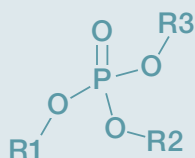
Chemische und physikalische Eigenschaften

In Tab. 10 sind für die Trisphosphate die Summenformeln, CAS-Nr. und die molaren Massen aufgeführt. Weiterhin sind der Tabelle die Siedepunkte und die Löslichkeit der einzelnen Verbindungen in Wasser zu entnehmen.

In Abb. 5 ist die allgemeine chemische Strukturformel der organisch substituierten Trisphosphate dargestellt.

Abb. 5

Allgemeine Strukturformel für die organisch substituierten Trisphosphate



- Tri-n-butylphosphat (TBP)
- Triphenylphosphat (TPP)
- Tris-(2-butoxyethyl)-phosphat (TBEP)
- Tris-(2-chlorethyl)-phosphat (TCEP)
- Tris-(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat (TDCP)
- Tris-(2-chlorisopropyl)-phosphat (TCPP)

- R1, R2, R3 – C₄H₉
- R1, R2, R3 – C₆H₅
- R1, R2, R3 – CH₂CH₂O(CH₂)₃CH₃
- R1, R2, R3 – CH₂CH₂Cl
- R1, R2, R3 – CH(CH₂Cl)CH₂Cl
- R1, R2, R3 – CHCH₂ClCH₃

Tab. 10

Kenndaten zu einigen organisch substituierten Trisphosphaten

	Summenformel	CAS-Nr.	Molare Masse [g/mol]	Siedepunkt [°C]	log P _{ow} *	Löslichkeit in Wasser
TBP	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	126-73-8	266,164	180-183°/22mm	3.82	6 g/l (20 °C)
TPP	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	115-86-6	326,07	244°/10mm	4.70	1 mg/l (25 °C)
TBEP	C ₁₈ H ₃₉ O ₇ P	78-51-3	398,242	215-228°/4mm	3.00	2 mg/l (25 °C)
TCEP	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P	115-96-8	283,953	192°/10mm	1.63	0,9 g/l (25 °C)
TDCP	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P	13674-87-8	430,91	236°/5mm	3.65	<0,1 g/l (20 °C)
TCPP	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P	13674-84-5	327,55	218°	2.89	1,6 g/l (20 °C)

* log P_{ow} berechnet nach [Hansch, 1995]

2.3 Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

2.3.1 Organophosphate (Phosphororganische Flammschutzmittel)

■ Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Einsatz als Lackbestandteil (TBP)
- Weichmacher von plastischen Massen (TBP und TPP)
- Weichmacher und Viskositätsregulator mit flammhemmenden Eigenschaften in Polyurethanen (TCEP, TDCP) (Verwendung in der Textil-, Bau- und Möbelindustrie und im Innenausbau der Automobilindustrie)
- Heute meist Ersatz von TCEP durch TCPP
- TPEP nicht als Flammschutzmittel, sondern hauptsächlich als Weichmacher eingesetzt

■ Toxizität und Wirkung

- Organisch substituierte Trisphosphate wirken teilweise schon in geringen Konzentrationen auf aquatische Organismen toxisch [Kuhlmann, 1991]
- TCEP: in Wassergefährdungsklasse 2 – wassergefährdend – eingestuft [BIA-Report, 1998]
- TCEP: hohe Langzeitstabilität
- TCEP: krebserzeugende Wirkung und Neurotoxizität
- TCEP: mögliche Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit des Menschen
- TCEP: Verbot auf EU-Ebene in verbrauchsnahen Produkten gefordert (Antrag im Bundestag der SPD (13/10853) 1998)
- TCPP: Kanzerogenitätsverdacht [UBA-Forschungsbericht 29744542, 2000]
- TPP: kann zu Atembeschwerden führen
- TPP: angesehen als hochgiftig für im Wasser und im Boden lebende Organismen

- TPP: bereits ab Konzentrationen von 1 mg/l tödlich für Goldfische [Ahrens, 1978]
- TCP wirkt auf Algen und Phytoplankton inhibierend, wobei das ortho-Isomer die stärkste Wirkung zeigt

■ Mögliche Abbauege

- Kein Abbau der chlorierten Phosphororganika in der kommunalen Kläranlage
- Möglicher Abbau der nicht chlorierten Phosphororganika

■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Der vielfältige Einsatz führt dazu, dass die organisch substituierten Trisphosphate ubiquitär nachweisbar sind. Für Deutschland liegen für die hessischen Fließgewässer und Kläranlagenabläufe umfangreichere Untersuchungen für die vier Verbindungen Trimethyl-, Triethyl-, Tributyl- und Tris-(2-chlorethyl)-phosphat (TCEP) aus den Jahren 1992 und 1994 bis 1996 vor [Fooker, Gühr u. a., 1997]. Eine Kontamination durch Trimethylphosphat lag nur in einem untersuchten Kläranlagenablauf mit 0,6 µg/l vor (Bestimmungsgrenze: 0,5 µg/l). Triethylphosphat wurde in Konzentrationen weniger als 0,1–0,4 µg/l gefunden. Nur in einem industriellen Kläranlagenablauf wurden einmalig 6 µg/l nachgewiesen. Für Tributylphosphat wurden in der Regel Werte im Bereich unterhalb der NG und 1 µg/l gefunden. Tris-(2-chlorethyl)-phosphat wurde in den untersuchten kommunalen Kläranlagenabläufen mit 0,2–4,7 µg/l gefunden, dagegen in industriellen Kläranlagen mit Spitzenwerten bis 150 µg/l detektiert. In den Fließgewässern lagen die Werte zwischen 0,1–1,3 µg/l. Die

Werte, die in Hessen für die vier Verbindungen analysiert wurden, sind vergleichbar mit Werten aus Nordrhein-Westfalen [Fooker, Gühr u. a., 1997]. Aus dem Jahr 2001 liegen Werte zu dem Vorkommen verschiedener phosphororganischer Flammschutzmittel in 21 Kläranlagen aus Baden-Württemberg vor [Metzger und Möhle, 2001]. Hier wurden vor allem auch Tris-(2-chlorethyl)-phosphat (MW 1,9 µg/l), Tris-(2-chloro-1-methyl-ethyl)-phosphat (TCPP, MW 2,29 µg/l) und Tris-(2-chloro-1-(chloromethyl)-ethyl)-phosphat (TDCEP, MW 0,93 µg/l) detektiert. Bei Kläranlagen mit einem erhöhten industriellen Schmutzwasseranteil wurde Tris-(2-butoxyethyl)-phosphat (TBEP), das nicht als Flammschutzmittel, sondern als Weichmacher Verwendung findet, in Konzentrationen bis 11,56 µg/l gefunden.

Eine umfassendere Literaturstudie zum Auftreten und Verhalten von Triarylphosphaten und Trialkylarylphosphaten in Gewässern liegt aus dem Jahre 1991 vor [Kuhlmann, 1991].

2.3.2

Pharmaka

Chemische und physikalische Eigenschaften

Die Vielzahl der verschiedenen Pharmaka macht spezifische Angaben zu chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Stoffe hier nicht möglich. Für nähere Informationen zu den einzelnen Wirkstoffen wird auf entsprechende Literatur verwiesen.

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Allein in Deutschland etwa 3.000 verschiedene Arzneimittelwirkstoffe in über 9.000 Präparaten
- Einsatz von Antibiotika als Leistungsförderer in der Tierproduktion
- Eintrag von Tierarzneimitteln in das aquatische System über landwirtschaftliche Verwendung der Gülle
- Eintrag der Humanpharmaka in das Abwasser durch Ausscheidungen von Menschen in unveränderter oder metabolisierter Form

Toxizität und Wirkung

- Humanpharmaka toxikologisch bestens untersucht, ökotoxikologisches Verhalten noch unklar
- Unklare Wirkung eines „Arzneimittelcocktails“ im Gewässer
- Ggf. Beeinträchtigung der biologischen Abwasserreinigung durch Antibiotika
- Diffuser Eintrag von Antibiotika ggf. verantwortlich für aufkommende Resistenzen pathogener Keime

Mögliche Abbauewege

- Ausgeschiedene Arzneimittelmetabolite gut wasserlöslich und verhältnismäßig stabil

2.3 Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

2.3.2 Pharmaka

- Relativ rascher chemischer Abbau von β -Lactamen (Antibiotikagruppe), zu denen die Penicilline und Ampicilline gehören
- Abbauerfolge für Pharmaka bei intensiver Oxidation (Ozonung)

■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Die Identifizierung der Clofibrinsäure im Grundwasser durch Stan [Stan, Heberer u. a., 1994] zog die Suche nach weiteren Arzneimitteln im aquatischen System nach sich. Diese wurden dann auch zahlreich in Konzentrationen bis in den unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich gefunden [Heberer und Stan, 1998; Hirsch u. a., 1998; Sacher, 1998; Stumpf u. a., 1996; Ternes, 1998]. Die Gesamtmenge an pharmazeutischen Wirkstoffen in den verordneten Pharmaka in Deutschland beläuft sich auf einige tausend Tonnen im Jahr [Schwabe, 1997]. Die Produktionsmengen allein für Antibiotika liegen in Deutschland laut dem statistischen Bundesamt bei etwa 2.000 t/a, wobei der Hauptanteil Penicilline sind.

Grundsätzlich wird heute in den USA davon ausgegangen, dass eine Substanz für die Umwelt keine Gefahr darstellt, wenn Wirkstoffkonzentrationen im Kläranlagenablauf voraussichtlich unter $1 \mu\text{g/l}$ (entsprechend $0,1 \mu\text{g/l}$ im Gewässer) liegen. Auch hochwirksame Stoffe sind davon nicht ausgenommen [Food and Drug Administration, 1997]. Anhang 6.1.13 listet nachgewiesene Pharmakakonzentrationen in Kläranlagenabläufen in Deutschland auf. Hieraus wird ersichtlich, dass viele der Einzelsubstanzen entsprechend dem Umwelt-Risk-Assessment geprüft werden müssten.

Zu den Antibiotika gehören Verbindungen aus der Gruppe der β -Lactame, Makrolide, Tetracycline, Fluorchinolone und Sulfonamide. In Anhang 6.1.13 sind für den Zeitraum von 1996–1998 die Ergebnisse aus der Beprobung mehrerer Kläranlagen zusammengestellt. Es wurden Antibiotika aus unterschiedlichen chemischen Verbindungsklassen untersucht. Penicilline und Tetracycline konnten im Rahmen dieses Untersuchungsprogramms nicht oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachgewiesen werden [Ternes, Hirsch u. a., 1999].

Eine aktuelle Untersuchung über das Auftreten von Arzneistoffen aus der Verwendung von Human- und Tierarzneimitteln sowie pharmakologisch wirksamen Futtermittelzusatzstoffen liefert ein repräsentatives Bild der Umweltbelastung durch diese Stoffe in der aquatischen Umwelt. Das von Nordrhein-Westfalen koordinierte Untersuchungsprogramm wurde in Zusammenarbeit von Bund und Ländern in den Jahren 2000/2001 durchgeführt und in einem Bericht „Arzneimittel in der Umwelt“ des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit (BLAC) zusammengefasst [BLAC, 2003]. Dabei konnte eine signifikante Belastung von Kläranlagen-Zu- und -abläufen durch einige der untersuchten Arzneistoffe festgestellt werden, wobei sich Zu- und Abläufe für die meisten Stoffe nicht signifikant unterschieden; für diese Stoffe findet also weder wesentlicher Abbau noch erhebliche Rückhaltung beim Klärprozess statt. Eine Zusammenstellung der gemessenen Konzentrationen von Arzneimitteln in Kläranlagenzu- und -abläufen ist dem Anhang 6.1.13 zu entnehmen.



2.3.3

Moschusduftstoffe

Chemische und physikalische Eigenschaften

Die synthetischen Moschusduftstoffe besitzen einen hohen lipophilen Charakter ($\log P_{ow} > 4,3$). In der Abb. 6 sind die chemischen Strukturformeln der wichtigsten Vertreter der synthetischen Moschusduftstoffe dargestellt.

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Einsatz als synthetische Duftzusatzstoffe in Kosmetika, Waschmitteln, Seifen, Lotionen etc.
- Nitromoschusverbindungen (Moschus-Keton und Moschus-Xylol): Einsatz stark zurückgegangen, Moschus-Xylol ist Bestandteil

der OSPAR-Liste der Chemikalien „for priority action“

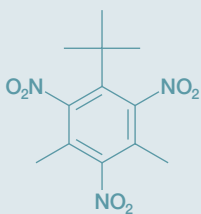
- Polyzyklische Moschusverbindungen: AHTN (Tonalid) und HHCB (Galaxolid): Aufnahme in die OSPAR-Liste der Chemikalien „for priority action“ wurde in der Agenda Item 5 der OSPAR Convention gefordert

Toxizität und Wirkung

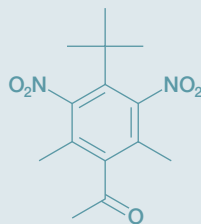
- Anreicherung in der Umwelt, ubiquitär nachweisbar
- Akute Toxizität erst bei Konzentrationen oberhalb der Wasserlöslichkeit [Schramm, Kaune u.a., 1996]
- Bioakkumulation mit Gefahr von chronischen Toxizitäten bei geringen Konzentrationen im Wasser
- Metabolite zum Teil erhöht toxisch (krebserzeugende Nitroaminverbindungen)

Abb. 6

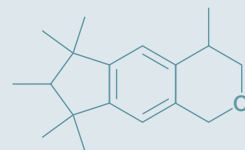
Strukturformeln der wichtigsten synthetischen Moschusduftstoffe



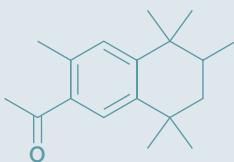
Moschus-Xylol (MX)



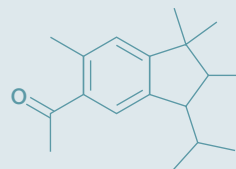
Moschus-Keton (MK)



HHCB (Galaxolid)



AHTN (Tonalid)



ATII (Traseolid)

2.3 Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

2.3.3 Moschusduftstoffe

■ Mögliche Abbauege

- Geringe biologische und chemische Abbaubarkeit
- Keine vollständige Elimination in der Kläranlage
- Anreicherung im Klärschlamm
- Bei anaerober Schlammstabilisierung entstehende Aminoverbindungen mit wesentlich erhöhter Toxizität [Behecti, Schramm u. a., 1998]

■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Im Ablauf der Kläranlagen liegen die Konzentrationen der Nitromoschusverbindungen im unteren ng/l-Bereich, während die polyzyklischen Verbindungen im µg/l-Bereich nachweisbar sind [Heberer, 2001]. Entsprechend sind die Werte der Nitromoschusverbindungen im Schlamm geringer als die der polyzyklischen Verbindungen. Neben den Nitromoschusverbindungen findet man im Klärschlamm auch die Amino-Metabolite der Nitroverbindungen. HHCB baut sich im Klärschlamm ab zu dem entsprechenden Lacton und der Hydroxysäure [Balk, 2001]. Die Konzentrationen an HHCB und AHTN, zwei polyzyklischen Moschusverbindungen, im Klärschlamm liegen zwischen 12–24 mg/kg TS [Fookan, 1997].

Die Konzentrationen der synthetischen Moschusverbindungen im kommunalen Abwasser sind höher als die im industriellen Abwasser.

Umwelt-Risiko-Einschätzungen ergeben für die vier häufigsten synthetischen Moschusverbindungen bei allen untersuchten relevanten Organismen PEC/PNEC-Werte deutlich kleiner als 1. Somit kann bei den vorliegenden Umweltkonzentrationen, trotz der hohen Lipophilie der Einzelsubstanzen, nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse von einem geringen Risiko für die Umwelt ausgegangen werden [Balk, 2001].

2.3.4

Desinfektionsmittel

Chemische und physikalische Eigenschaften

Die Vielzahl der verschiedenen Desinfektionsmittel macht spezifische Angaben zu chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Stoffe hier nicht möglich. Für nähere Informationen zu den einzelnen Wirkstoffen wird auf entsprechende Literatur verwiesen.

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Besonderes Aufkommen in Krankenhausabwässern (verschiedene Mittel zur Desinfektion von Händen, Flächen, Instrumenten, Wäsche)
- Bestandteile von Deodorantien, Seifen, Zahnpasten und Duschgels
- Konservierung von Textilien
- Je nach Einsatzgebiet wird unterschieden zwischen: Alkohol, quartären Ammoniumverbindungen, Aldehyden, Phenolderivaten und chlororganischen Verbindungen [Kümmerer, 2001; Wezel, 2001]

Toxizität und Wirkung

- Mikrobizide Wirkung kann auch die biologische Stufe der Kläranlage beeinträchtigen
- Mögliche Förderung der Widerstandsfähigkeit von Bakterien gegen Antibiotika

Mögliche Abbauege

- Alkohole und Aldehyde in der biologischen Abwasserreinigung leicht biologisch abbaubar
- Kein leichter Abbau von quartären Ammoniumverbindungen und chlororganischen Verbindungen

Im Wiener Krankenanstaltenverbund werden jährlich über 100 verschiedene Desinfektionsmittel in einer Gesamtmenge von 280 t/a eingesetzt [WUA, 2000]. Nähere Angaben zu dem in diesem Forschungsvorhaben berücksichtigten Desinfektionsmittel Triclosan finden sich im Kapitel 3.5.



2.3 Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

2.3.5 Hormonell aktive Substanzen

2.3.5 Hormonell aktive Substanzen

Chemische und physikalische Eigenschaften

In der nachfolgenden Aufstellung sind einige der bekannten Substanzen mit estrogenem Potenzial aufgeführt. Es soll hier nicht weiter auf die einzelnen Substanzen eingegangen werden, sondern auf die einschlägige Literatur verwiesen werden [Metzger, 2002; Spengler, 2001; Daughton und Jones-Lepp, 2001; Grundwasserschutz 8, 2000].

Natürliche Estrogene

17 β -Estradiol
Estron

Synthetische Estrogene

17 α -Ethinylestradiol
Mestranol

Phytoestrogene

Flavonoide
Geistein
Didzein
Coumestrol
Equol

Mykoestrogene

Zearalenon
Zearalenol

Xenoestrogene

Insektizide
DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan)
Methoxychlor
Dieldrin
Chlordan
Endosulfan
Kepon
Industriechemikalien
Bisphenol A
Tributylzinnverbindungen

Weichmacher

Di-n-butylphthalat
Benzyl-n-butylphthalat
Abbauprodukte von
Alkylphenolpolyethoxylaten
(nichtionische Tenside)
4-Nonylphenolmonoethoxylat
4-Nonylphenoldiethoxylat
Nonylphenoxyessigsäure
Nonylphenol
4-tert-Octylphenol

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Schnittmenge vieler unterschiedlicher Substanzgruppen
- Unterschiedlichste chemische Struktur
- Unterschiedlichste Einsatzorte (Medizin, chem. Industrie u. a.)
- Unterscheidung zwischen natürlichen und synthetischen Estrogenen, Phyto- und Mykoestrogenen (pflanzlichen Ursprungs bzw. durch Pilze erzeugt) und Xenoestrogenen (anthropogene Chemikalien)

Toxizität und Wirkung

- Größtes estrogenes Potenzial bei natürlichen und synthetischen Estrogenen
- Erheblicher Beitrag der Xenoestrogene zum estrogenen Potenzial, wegen der in der aquatischen Umwelt nachweisbaren wesentlich höheren Konzentrationen
- Möglicher Einfluss auf den Hormonhaushalt verschiedener Lebewesen (z. B. Verweiblichung von Fischen)

Mögliche Abbauwege

- Unterschiedlich je nach Substanz oder Substanzgruppe

Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

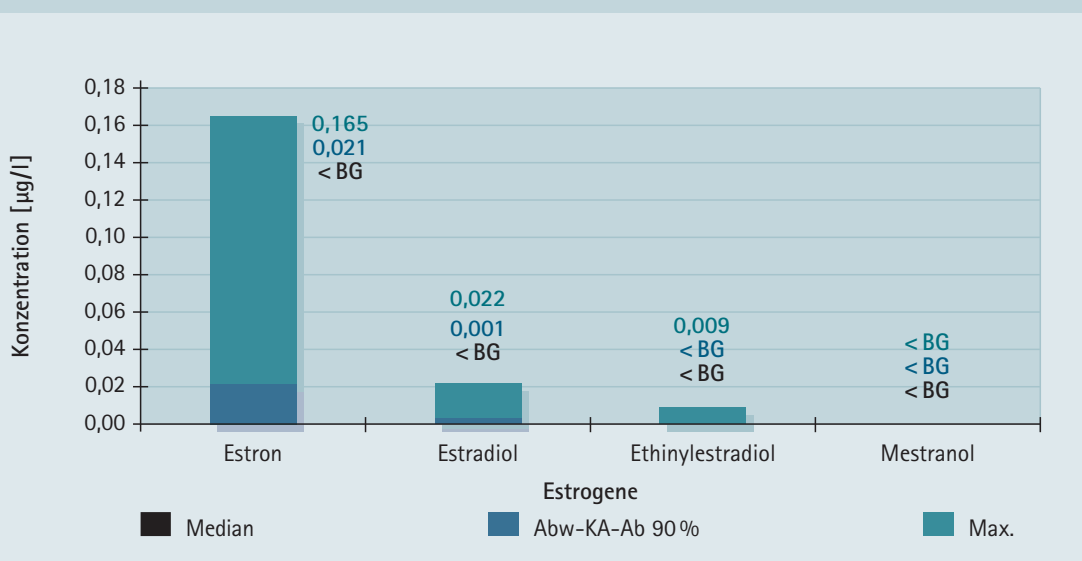
Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Die natürlichen und synthetischen Estrogene konnten in zahlreichen Kläranlagenabläufen im Bereich weniger ng/l nachgewiesen werden. Einige der Xenoestrogene werden dagegen in Konzentrationen, die um den Faktor 1.000 höher liegen, nachgewiesen (z.B. die Abbauprodukte der Nonylphenolpolyethoxylate). In der Arbeit von Spengler konnte mit Hilfe von biologischen Wirkungstests gezeigt werden, dass 90 % der estrogenen Gesamtaktivität der Kläranlagenabläufe auf die natürlichen und synthetischen Estrogene und hier vor allem auf 17 β -Estradiol und 17 α -Ethinylestradiol zurückzuführen ist [Spengler, 2001].

In dem aktuellen Bericht „Arzneimittel in der Umwelt“ des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit (BLAC) wurden unter anderem das

Vorkommen der Steroidhormone Estron, Estradiol, Mestranol und Ethinylestradiol in Abläufen kommunaler Kläranlagen abgebildet. Abb. 7 zeigt die Ergebnisse für diese Stoffe im Kläranlagenablauf. Man erkennt, dass die 90-Perzentile nur für die natürlichen Estrogene Estron und Estradiol oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen, die Mediane liegen sämtlich unterhalb der Bestimmungsgrenze [BLAC, 2003]. Der im Rahmen dieses Untersuchungsprogramms ausgebliebene Nachweis dieses Wirkstoffs oberhalb der Bestimmungsgrenze führt jedoch nicht zur Schlussfolgerung der ökotoxischen Unbedenklichkeit, da eine Umweltrelevanz durch die schlechte biologische Abbaubarkeit und ein anzunehmendes Bioakkumulationspotenzial als wahrscheinlich eingeschätzt wurde. Dies zeigt auch das in der Untersuchung ermittelte hohe PEC/PNEC-Verhältnis von 50.

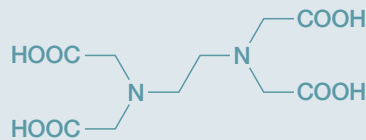
Abb. 7 Steroidhormone im Kläranlagenablauf [BLAC, 2003]



2.3 Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

2.3.6 Komplexbildner

2.3.6 Komplexbildner



EDTA

Summenformel: $C_{10}H_{16}N_2O_8$

Molmasse: 292,24 g/mol

Der in der aquatischen Umwelt in den höchsten Konzentrationen anzutreffende Komplexbildner ist das EDTA (Ethylenediamintetraessigsäure). [Twachmann, Petrick u.a., 1998].

Es geraten aber weitere sogenannte „harte“ Komplexbildner in die Diskussion. So besitzt das DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure) für viele Industriebetriebe, wie beispiels-

weise die Papierindustrie, noch deutlich bessere verfahrenstechnische Eigenschaften als die anderen Komplexbildner. Eine Auswahl weiterer sogenannter „harter“ Komplexbildner von Aminopolycarbonsäuren, Hydroxyaminopolycarbonsäuren und Aminophosphonsäuren werden im Folgenden genannt (Strukturformeln s. Abb. 8). [Umweltbundesamt 1999]

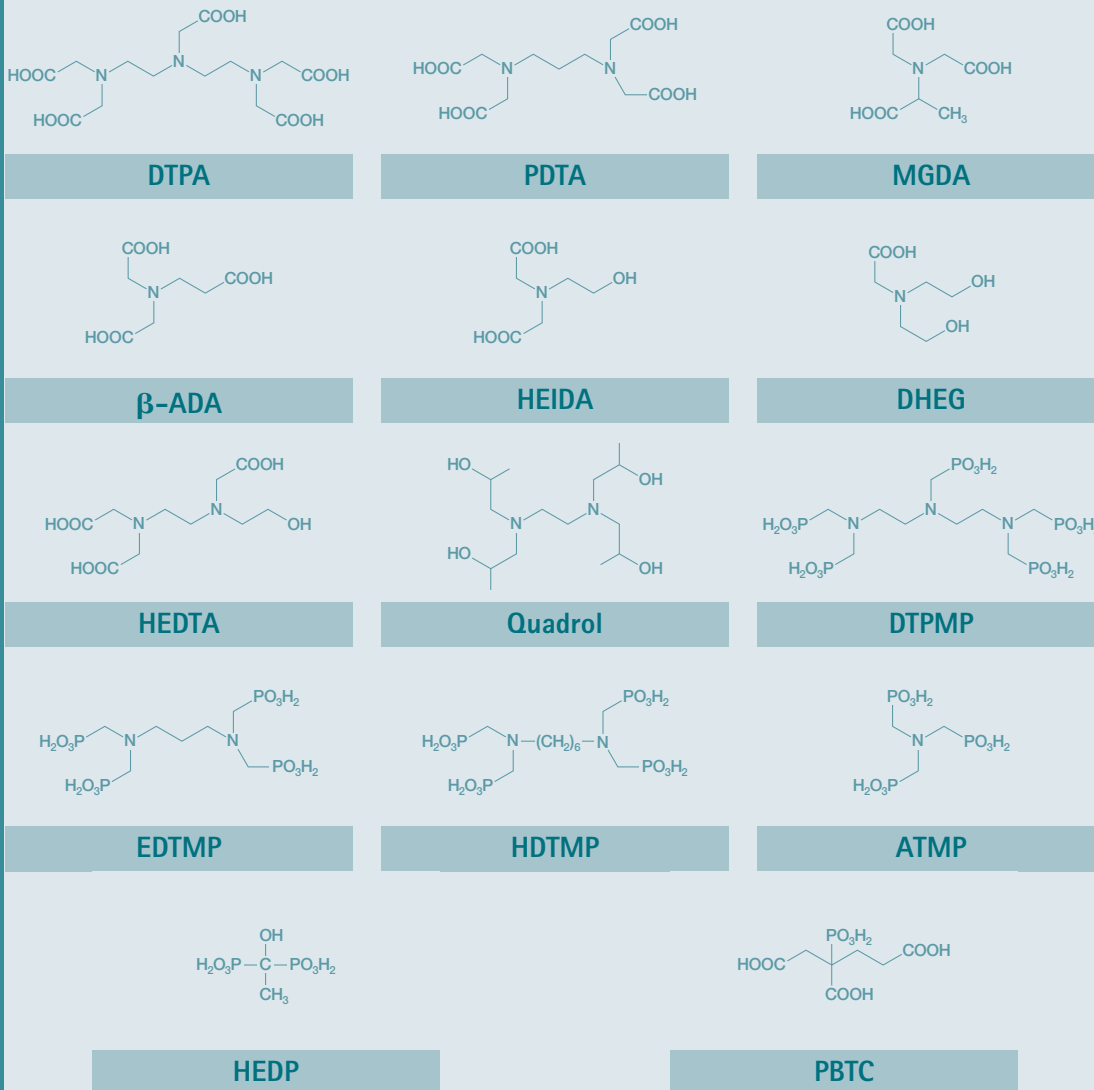
ADA	(β -Alanindiessigsäure), Quadrol
ATMP	(Aminotrimethylenphosphonsäure)
DHEG	(N,N-Di(hydroxyethyl)glycin)
DTPA	(Diethylentriaminpentaessigsäure)
DTPMP	(Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure))
EDTMP	(Ethylenediamintetra(methylenphosphonsäure))
HDTMP	(Hexamethylenediamintetra(methylenphosphonsäure))
HEDTA	(Hydroxyethylenediamintriessigsäure)
HEIDA	(N-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure)
MGDA	(Methylglycindiessigsäure)
PBTC	(2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure)
PDTA	(1,3-Propylenediamintetraessigsäure)

■ Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Substanzen zur Bindung von Metallionen, um Metalle in Lösung zu bringen
- Anwendung in der Polymerchemie, Metallverarbeitung, Photoindustrie, Textilindustrie sowie der Papierverarbeitung
- Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln und bei der Enthärtung von Wasser
- Einsatz in privaten Haushalten sowie in der Industrie
- EDTA-Konzentrationen in Gewässern sind rückläufig [Umweltbundesamt 1999], Ersatz durch DTPA und weitere „harte Komplexbildner“

Abb. 8

Strukturformeln der unterschiedlichen Komplexbildner



■ Toxizität und Wirkung des EDTA

- Humantoxikologisch relativ unbedenklich
- Möglicherweise Stimulation der Algenproduktion mit Gefahr der Artenverschiebung [Fookan, Gehr u. a., 1997]
- Ggf. Freisetzung der gebundenen z. T. toxischen Metallionen im Gewässer
- Metallmobilisierung hat sich in Modellkläranlagen jedoch nur als gering und somit wenig umweltrelevant ergeben [Umweltbundesamt 1999], [Twachmann, Petrick u. a., 1998]

2.3 Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

2.3.6 Komplexbildner

■ Mögliche Abbauwege EDTA

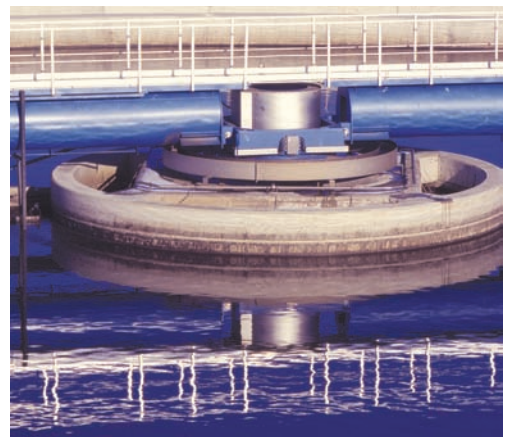
- EDTA und seine Metallkomplexe sind biologisch nur schwer abbaubar, d.h. biochemisch vornehmlich persistent
- Sorption an Partikeln ist vernachlässigbar (< 0,1 %)
- Passiert die Kläranlage weitgehend ungehindert
- Lediglich photochemischer Abbau als natürliche Senke für EDTA
- Keine Elimination bei Uferfiltration oder an Aktivkohle, d.h. EDTA ist trinkwassergängig [Twachmann, Gühr u. a., 1998]

■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

In einem Messprogramm auf dem KW Düsseldorf-Süd vom 08.–16.10.2000 wurden jeweils sieben 24 h-Mischproben vom Ablauf des Sandfangs und Ablauf der Filtration entnommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind dem Anhang 6.1.14 zu entnehmen.

Es wird darin deutlich, dass die Konzentration an DTPA im Zulauf des KW Düsseldorf-Süd bereits deutlich höhere Konzentrationen aufweist als die anderer Komplexbildner. Dieser Zustand ist auf den zunehmenden Ersatz des EDTA durch DTPA zurückzuführen.

Hinsichtlich der Reduzierung über die Kläranlage lässt sich feststellen, dass für den Komplexbildner EDTA die geringste Reduzierung auftritt. Mit einer mittleren Zulaufkonzentration von 125 µg/l im Zulauf und einer mittleren Ablaufkonzentration von 117 µg/l liegt die Reduzierung mit 6,4 % im zu vernachlässigenden Bereich. Für DTPA lässt sich bei einer mittleren Konzentration von 444 µg/l im Zulauf und 340 µg/l im Ablauf eine rechnerische Reduzierung von 23,4 % ermitteln. Aber auch DTPA gilt als schlecht abbaubarer Komplexbildner. Dieses wird besonders deutlich, wenn man die Konzentrationen an NTA, welches als gut abbaubar gilt, betrachtet. Mit Zulaufkonzentrationen von 135 µg/l und Ablaufkonzentration von weniger als 11 µg/l lässt sich eine Reduzierung von mehr als 91,9 % ermitteln.



2.3.7 Bisphenol A

Chemische Bezeichnung:

4,4'-(1-Methylethyliden)-bisphenol

Summenformel: C₁₅H₂₀O₂

Molmasse: 228,3 g/mol

CAS 80-05-7

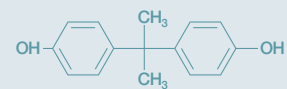
Aggregatzustand: Feststoff

Siedepunkt: 153 °C

Wasserlöslichkeit:

300 mg/l bei 20 °C

Wassergefährdungsklasse: 2 (VwVwS)



Bisphenol A

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Eine der weltweit am meisten produzierten Chemikalien
- Verwendung zur Herstellung von Polycarbonaten und Epoxid- und Phenolharzen (z.B. für die Beschichtung in Konservendosen)
- Dient als Grundsubstanz für die Herstellung von Flammschutzmitteln
- Farbentwickelndes Additiv auf Thermopapieren
- Liegt im aquatischen System stark an Partikel gebunden vor und zeigt geringe Tendenz zur Bioakkumulation [Fromme et al., 1998].
- Eintrag ins Abwasser in ursprünglicher Form aus chemischen Prozessen oder nach der thermischen Depolymerisation aus Kunststoffen [Schröder, 2002], [BUND, 2001]

Toxizität und Wirkung

- Hormonelle Wirkungen in der Umwelt
- Negative Wirkung auf Wachstum und embryonale Entwicklung des Organismus und die zur Fortpflanzung notwendigen Organfunktionen

- Neuere Untersuchungen zeigen höhere Ökotoxizität als bisher bekannt war
- Kann bei Konzentrationen oberhalb von 1 µg/l endokrine Effekte hervorrufen [Weltin, Gehring u. a., 2002]

Mögliche Abbauege

- Im Wesentlichen biologischer Abbau
- Halbwertszeiten von bis zu drei Tagen
- Elimination bis zu 98 % in Laborkläranlagen erreicht

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

In einer Untersuchung des österreichischen Umweltbundesamtes wurden die folgenden Bisphenol-A-Konzentrationen im Zu- und Ablauf einer Kläranlage nachgewiesen [Umweltbundesamt Österreich 2000]: Die Medianwerte lagen im Zulauf bei 2,005 µg/l bzw. im Ablauf bei 0,346 µg/l.

2.3 Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

2.3.7 Bisphenol A

In einer Studie zu deutschen Kläranlagenabläufen wurde nach [Wenzel et al., 1998] in Kläranlagenabläufen ein Medianwert von $0,05 \mu\text{g/l}$ und $0,23 \mu\text{g/l}$ ermittelt. In derselben Studie wurden u. a. die Bisphenol-A-Konzentrationen für Klärschlämme zusammengestellt.

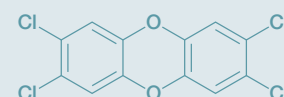
Die genauen Ergebnisse beider Studien sind Anhang 6.1.15 zu entnehmen. Weiterhin enthält der Anhang Angaben zu Maximalwerten verschiedener Messungen von Bisphenol A in deutschen Oberflächengewässern.



2.3.8 Dioxine/Furane

PCDD/F zeichnen sich durch eine hohe Lipophilie, eine entsprechend geringe Wasserlöslichkeit und einen geringen Dampfdruck aus. Dampfdruck und Wasserlöslichkeit nehmen mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab, während die Lipophilie zunimmt.

Die Verbindungen sind reaktionsträge und thermostabil bis etwa 700 °C. Dioxine treten als komplexe Gemische mit wechselnder Zusammensetzung, oft zusammen mit anderen, chemisch und toxikologisch ähnlichen Stoffen, auf.



2,3,7,8-TCDD

■ Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Polychlorierte Dibenzop-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF), vereinfachend häufig „Dioxine“ genannt
- Es existieren 75 PCDD- und 135 PCDF-Einzelverbindungen
- Überwiegend anthropogener Ursprung
- Unerwünschte und manchmal unvermeidbare Verunreinigungen im Spurenbereich bei einer Vielzahl industrieller und thermischer Prozesse
- Chlorchemie nur noch im geringen Maß an Neueinträgen von Dioxinen in die Umwelt beteiligt
- Heute Eintrag vor allem durch unvollständige Verbrennungen in Anwesenheit von Chlorquellen bei der Metallerzeugung und -verarbeitung (Anteil ca. 80 %), der Abfallverbrennung, der Industrie- und Gewerbebefehung und den Hausbrandfeuerstätten
- Ubiquitäre Verbreitung in der Umwelt
- Anreicherung über die fetthaltige Nahrungskette, besonders in Milch, Fleisch, Eiern und Fischen sowie daraus hergestellten Produkten
- Starker Rückgang der PCDD/PCDF-Einträge durch umweltpoliti-

sche Maßnahmen, wie Bundes-Immissionsschutz-Verordnung, Verbot chlor- bzw. bromhaltiger Zusatzstoffe im Benzin, Herstellungsverbote für PCP und PCB

■ Toxizität und Wirkung

- Je nach Chlorsubstitutionsmuster stark unterschiedliches toxisches Verhalten
- Toxikologisch relevant sind besonders die 2,3,7,8-chlorsubstituierten Isomere; hier größtes toxisches Potenzial und Anreicherung im fettreichen Gewebe (z. B. 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin bekannt als „Seveso-Gift“)
- Reproduktionstoxische Wirkungen sind tierexperimentell belegt
- 2,3,7,8-TCDD: tierexperimentelle Daten und epidemiologische Beobachtungen beim Menschen weisen auf krebserzeugende Wirkung hin; tierexperimentell auch Leberschäden und Immuntoxizität beobachtet

■ Mögliche Abbauege

- Mikrobieller Abbau von PCDD/F im Labor beobachtet (Halbwertszeit von 1 Jahr)
- Im Freilandversuch keine nennenswerte Abnahme der Konzentration innerhalb von 10 Jahren

2.3 Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

2.3.8 Dioxine/Furane

- Photochemischer Abbau möglich (stark witterungsabhängig)
- In kommunalen Kläranlagen ist von einer Adsorption an den Schlamm von annähernd 100 % auszugehen

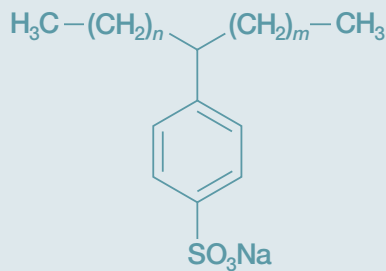
■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Im Anhang 6.1.16 werden die Messdaten für den Schlammaustrag aus der Faulung aus dem Jahr 2001 aus Beprobungen durch das LUA NRW für das KW Düsseldorf-Süd und das GWK Köln-Stammheim dargestellt. Die Proben von 2001 liegen mit ihren Toxizitätsäquivalenten bereits unterhalb des Grenzwertes der AbfKlärV von 100 ng/kg TS, der für die Aufbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden einzuhalten ist.

Nach Aussagen des LUA NRW wird ein Trend zu rückläufigen PCDD/F-Klärschlammkonzentrationen durch weitere Proben von Klärschlämmen bestätigt. Wegen des Rückgangs der Dioxin/Furan-Konzentrationen in den meisten Umweltkompartimenten infolge umweltpolitischer Maßnahmen und der aktuelleren Relevanz anderer Substanzen werden die Dioxine und Furane in diesem Forschungsvorhaben nicht weiter betrachtet.



2.3.9 Lineare Alkylbenzolsulfonate



LAS ($n+m=7-10$)

Aggregatzustand: fest

Wasserlöslichkeit:

250 mg/l bei 20 °C

Wassergefährdungsklasse: 2

■ Herkunft und Eigenschaften

- Anionische Tenside
- Wesentlicher Bestandteil in Wasch- und Reinigungsmitteln für Haushalt und Industrie
- Eintrag über den Abwasserpfad (kommunale Abwässer) in die Umwelt
- Hohe Konzentrationen im Faulschlamm (bei anaerober Stabilisierung)

■ Toxizität und Wirkung

- Geringe akute aquatische Toxizität
- Im terrestrischen Milieu Bioverfügbarkeit und somit Toxizität verringert, da weitgehend an Feststoffen adsorbiert
- Verdacht auf Mobilisierung von Schwermetallen

■ Mögliche Abbauewege

- Gemäß den Kriterien nach OECD als leicht biologisch abbaubar einzustufen
- Abbau nur unter aeroben Bedingungen
- Eliminationsraten für LAS in gut arbeitenden Kläranlagen betragen mehr als 99 %
- Nur zum Teil biologischer Abbau, erheblicher Teil des LAS wird an Feststoff adsorbiert
- Unter anaeroben Bedingungen biologisch nicht abbaubar, daher Anreicherung möglich

■ Vorkommen in der aquatischen Umwelt

In Deutschland wurden LAS in der aquatischen Umwelt in den in Tab. 11 aufgeführten Konzentrationen gefunden:

Tab. 11

LAS-Konzentrationen in der aquatischen Umwelt

Flusswasser oberhalb Kläranlage	9 µg/l	[Waters und Feijtel, 1995]
Flusswasser unterhalb Kläranlage	11 µg/l	[Waters und Feijtel, 1995]
Flusssediment oberhalb Kläranlage	1 mg/kg TS	[Waters und Feijtel, 1995]
Flusssediment unterhalb Kläranlage	3 mg/kg TS	[Waters und Feijtel, 1995]

2.3 Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

2.3.9 Lineare Alkylbenzolsulfonate

Die Konzentrationen von LAS in Oberflächengewässern sind gering und ökotoxikologisch nicht bedenklich. Im Bereich von Vorflutern von Kläranlagen werden kaum höhere LAS-Kon-

zentrationen gefunden als in unbelasteten Flusswasserbereichen; dies zeigt die hohen Eliminationsraten für LAS in Kläranlagen (siehe Tab. 12).

Tab. 12
LAS-Konzentrationen in der Kläranlage

Rohwasser	0,5–8 mg/l	[Waters und Feijtel, 1995;
Gereinigtes Abwasser	0,01–0,07 mg/l	Schröder et al., 1999]
Aerob stabilisierter Schlamm	≤ 500 mg/kg TS	[HERA-LAS 2002]
Anaerob stabilisierter Schlamm	1.000–10.000 mg/kg TS	[HERA-LAS 2002]



2.3.10

AOX – Summenparameter versus Einzelanalytik

Chemische und physikalische Eigenschaften

Die Summe der im Abwasser vorhandenen organischen Halogenverbindungen wird über den Summenparameter „Adsorbierbare organisch gebundene Halogene“ (AOX) erfasst. Unter dem Sammelbegriff AOX ist eine Vielzahl von Stoffen mit ganz unterschiedlichen Eigenschaften einzuordnen; manche sind besonders reaktionsfähig, andere ausgesprochen beständig und reaktionsträge.

Herkunft und allgemeine Eigenschaften

- Summenparameter für „adsorbierbare organisch gebundene Halogene“
- Erfasst wird eine Vielzahl an Stoffen mit ganz unterschiedlichen Eigenschaften
- Bei Einzelstoffnachweis des AOX kann nur ein kleiner Teil der Einzelverbindungen identifiziert werden (5–10 %)
- Unterscheidung zwischen halogenhaltigen Naturstoffen, die von Bakterien, Pflanzen und Tieren gebildet werden (z.B. Thyroxin, Methylchlorid), anthropogenen Halogenverbindungen, die gezielt synthetisiert werden (z.B. Tetrachlorethen als Lösemittel oder chlorhaltige Pestizide), und halogenhaltigen Reaktionsprodukten, die bei der Einwirkung von Chlor und Salzsäure auf organische natürliche und künstliche Stoffe entstehen (z.B. bei der Desinfektion von Wässern mittels Hypochlorid)
- Eintrag in Oberflächengewässer über Einleitung von kommunalen und in-

dustriellen Abwässern, Regenentlastungen, Einfließen oder Einsickern von oberflächennahem belastetem Grundwasser

- Unmittelbarer Eintrag von Luftschadstoffen über trockene und nasse Deposition, Abschwemmungen und Auswaschungen von landwirtschaftlich genutzten Flächen, beabsichtigte Einleitung von Sickerwässern aus Deponien [ATV Arbeitsgruppe 2.1.3, 1993]

Toxizität und Wirkung

- Unmittelbare Wirkungsbeziehungen zwischen AOX und einem Ökosystem kann nicht hergestellt werden [ATV Arbeitsgruppe 2.1.3, 1993]
- Zwischen AOX und Toxizität lässt sich keine Korrelation erkennen
- Daher z. T. eingeschränkte Aussagekraft gegenüber Einzelstoffanalytik

Mögliche Abbauewege

- Reduzierung der AOX-Konzentration um ca. 50 % in üblichen mechanisch-biologischen Kläranlagen durch Strip-Effekte, Sorption an Primärschlamm und Belebtschlamm und zum geringen Teil durch biologischen Abbau
- Weitere Senkung der AOX-Konzentrationen durch Zugabe von Adsorptionsmitteln wie Aktivkohlepulver oder Braunkohlekoks in das Belebungsbecken [ATV Arbeitsgruppe 2.1.3, 1993]
- Verbesserung der Reinigungsleistung durch Vorbehandlung AOX-haltiger Teilströme durch Verbrennung, Nassoxidation, Ozon- und H₂O₂-Behandlung, elektrochemische Verfahren, biologische Verfahren
- Verminderung der Konzentrationen im Gesamtabwasserstrom durch

2.3

Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

2.3.10 AOX – Summenparameter versus Einzelanalytik

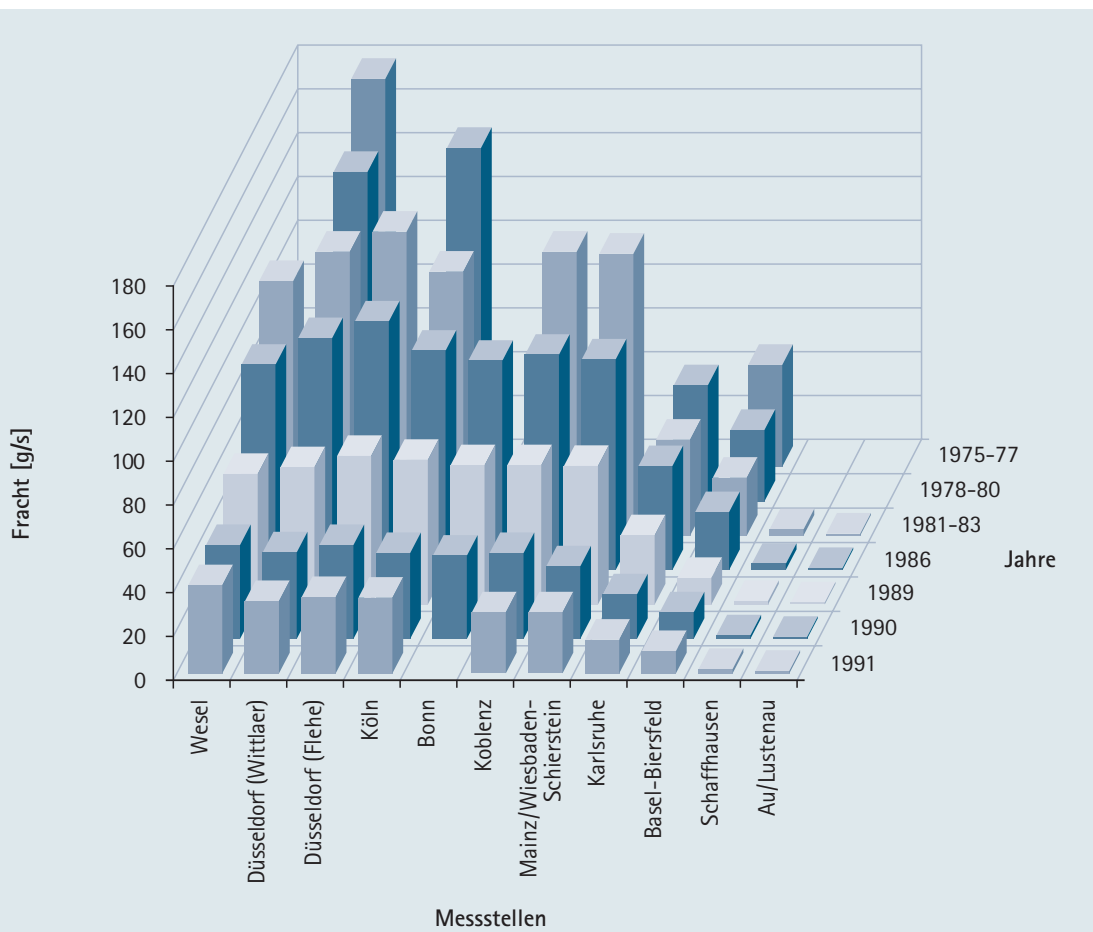
Phasentrennung, Adsorption, Extraktion, Destillation, Strippung, Fällung/Flockung und Membranverfahren

Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Beispielhaft für die Gewässerbelastung durch AOX in Deutschland wird in der folgenden Abbildung die Belastung des Rheins über seinen Verlauf im Zeitraum von 1975 bis 1991 dargestellt. In Abb. 9 ist die deutliche Abnahme der AOX-Frachten seit 1975 bis in die 90er-Jahre zu erkennen.

Bestätigt wird der Rückgang auch durch Messungen der IAWR (Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet). Wurden im Oktober 1985 in Köln noch Konzentrationen von 66 $\mu\text{g/l}$ bis 142 $\mu\text{g/l}$ gemessen, lagen die Messergebnisse im August/September 1991 zwischen 12 und 49 $\mu\text{g/l}$. Der Rückgang kann vornehmlich auf die Vermeidung der Chlorbleiche bei den Zellstoffwerken, aber auch auf die erfolgten Maßnahmen aufgrund der Aufnahme der AOX ins AbwAG zurückgeführt werden.

Abb. 9
AOX(AOCI)-Frachten des Rheins vom Alpenrhein (Au/Lustenau) bis zum Niederrhein (Wesel)



Charakterisierung der weiteren betrachteten Substanzen

2.3

AOX – Summenparameter versus Einzelanalytik

2.3.10

■ Bewertung des AOX für das Projekt

Die oben stehenden Ausführungen belegen die eingeschränkten Möglichkeiten zur Einschätzung der ökotoxikologischen Bedeutung der im Gewässer vorkommenden halogenorganischen Verbindungen auf Basis des AOX.

Summenparameter wie der AOX haben im Vergleich zur Einzelanalytik den Vorteil, dass die Analyse wesentlich schneller, einfacher und kostengünstiger durchführbar ist. Dies ist ein Grund, weshalb sich diese Parameter in der Abwasserüberwachung durchgesetzt haben. Allerdings kann nicht ermittelt werden, welche Stoffe im Einzelnen zu dem Summenparameter beitragen. Weiterhin ist es nicht möglich, zwischen dem anthropogenen und dem biogenen Ursprung der Einzelstoffe zu unterscheiden.

Die Einhaltung der Qualitätsziele, die in der Wasserrahmenrichtlinie gefordert werden, sind durch die Messung eines Parameters wie des AOX-Wertes nicht möglich. Hier wird die Überwachung von Einzelstoffen in niedrigen Konzentrationsbereichen gefordert, die mit dem Summenparameter AOX nicht erfüllt werden kann. Auch ist nicht geklärt, wie sich die im Abwasser enthaltenen halogenorganischen Verbindungen bei der Bestimmung des AOX-Wertes verhalten. Nicht jede Einzelsubstanz wird zu 100 % erfasst.

Die Bestimmungen von Summenparametern stellen vielfach eine geeignete Bewertungsgrundlage dar. Für jede wissenschaftliche Fragestellung wäre eine Einzelanalyse der Substanzen jedoch wünschenswert.

Im Wesentlichen wird in diesem Forschungsvorhaben zur Beurteilung des Verhaltens gefährlicher Stoffe in Kläranlagen deshalb auf Einzelstoffanalytik zurückgegriffen.



2.4 Fazit der Literaturrecherche für die Projektentwicklung

2.4 Fazit der Literaturrecherche für die Projektentwicklung

Von der Europäischen Union wurde der europäischen Wasserrahmenrichtlinie 2001 eine Liste mit 33 prioritären Stoffen bzw. Stoffgruppen angefügt. Ziel ist es, die Gewässer und Meere vor der Einleitung dieser ausgewählten Stoffe zu schützen. Für die in der Liste als prioritär gefährlich bezeichneten Stoffe gilt, dass die Einleitung, Emission und Verluste dieser Stoffe im Zeitraum von etwa 20 Jahren soweit reduziert werden sollen, dass für die natürlichen Substanzen Hintergrundkonzentrationen und für die anthropogenen Stoffe Konzentrationen nahe Null erreicht werden.

Viele der Stoffe im Anhang X sind in Deutschland inzwischen verboten, beschränkt zugelassen oder es erfolgt ein freiwilliger Verzicht der Industrie. Der Zulassungsstatus dieser Stoffe wird in Tab. 13 abgebildet. In der Tabelle sind Einzelstoffe des Anhangs X zusammengefasst dargestellt, keine Berücksichtigung finden die leichtflüchtigen Substanzen.

Der Anhang X stellt eine dynamische Liste dar, die in Zeitabständen von 4 Jahren aktualisiert werden soll. Die Auswahlkriterien, die zu der Liste führten, sind so stark eingeschränkt, dass die Liste nicht den Anspruch erheben kann, alle Stoffe zu erfassen, die für die Gewässer schädlich sind und deren Eintrag daher vermieden werden sollte.

Das Ziel der Literaturrecherche war es daher, nicht nur Informationen zu den

Stoffen des Anhangs X der EU WRRL zusammenzuführen, sondern auch weitere Stoffe und Stoffgruppen vorzustellen, die über die kommunalen Kläranlagen in die Gewässer eingetragen werden. Dabei sind die Eintragsmengen dieser Stoffgruppen teilweise weitaus größer als die heute in Deutschland noch zu erwartenden Mengen der Stoffe des Anhangs X.

Die Gefährlichkeit der zusätzlich aufgeführten Stoffe und Stoffgruppen kann nicht abschließend beurteilt werden, da es für viele der Stoffe keine ökotoxikologischen Erhebungen gibt. Dennoch handelt es sich um anthropogene Verunreinigungen, die in den Stoffhaushalt der Gewässer eingreifen und die möglichst durch eine vollständige Reinigung der Abwässer in Zukunft vermieden werden sollten. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass einige dieser Stoffe in Zukunft Bestandteil des Anhangs X der Wasserrahmenrichtlinie werden.

Die in dem Literaturteil vorgestellten Stoffgruppen außerhalb des Anhangs X geben einen groben Überblick, mit welchen Stoffen im kommunalen Abwasser zu rechnen ist.

In dem vorliegenden Forschungsprojekt soll eine Bilanzierung von Einzelstoffen in den verschiedenen mechanisch-biologischen Stufen der Kläranlage erfolgen, um die Abbauewege und das mögliche Optimierungspotenzial darzustellen. In das Messprogramm wurde eine mit dem LUA NRW abgesprochene Vorauswahl von Stoffen aus dem Anhang X einbezogen, für die eine mögliche Relevanz in Kläranlagen besteht. Für das weitere Messprogramm

sind dann die Stoffe zu berücksichtigen, die in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnten und über die kein ausführliches Datenmaterial zum Verhalten in kommunalen Kläranlagen vorliegt. Des Weiteren wurden die Stoffe aus der Literaturrecherche ausgewählt, von denen bekannt ist, dass sie in die Kläranlagen im größeren Umfang eingetragen und nicht vollständig abgebaut werden.

Im Weiteren wurden die ökotoxikologisch nicht unbedenklichen Substanzen

berücksichtigt. So wurden Vertreter der organisch substituierte Phosphorsäureester aufgenommen, die ebenfalls als Flammenschutzmittel eingesetzt werden.

Aus der Gruppe der Humanpharmaka wurde ein Vielzahl von Vertretern ausgewählt. Besondere Beachtung fanden die Pharmaka, für die eine vom und für das Landesumweltamt Brandenburg durchgeführte ökotoxikologische Bewertung ein PEC/PNEC-Verhältnis größer eins ergeben hat und die somit als ökotoxikologisch bedenklich einzustufen sind. Als weitere Pharmaka wer-

Tab. 13

Zulassungsstatus der Stoffe des Anhangs X in Deutschland

Stoff	Zulassung
Alachlor	In Deutschland als PBSM nicht zugelassen
Atrazin	In Deutschland als PBSM nicht zugelassen
Bromierte Diphenylether	Zugelassen, teilweise erfolgt freiwillige Einschränkung der Industrie
C10-13-Chloralkane	Anwendung stark eingeschränkt
Chlorfenvinphos	In Deutschland als PBSM zugelasse
Chlorpyrifos	In Deutschland als PBSM zugelassen
Di-(2-ethylhexyl)phthalat	Zugelassen
Diuron	In Deutschland als PBSM beschränkt zugelassen
Endosulfan	In Deutschland als PBSM nicht zugelassen
Hexachlorbutadien	Nebenprodukt bei verschiedenen chemischen Verfahren
Hexachlorbenzol	In Deutschland als PBSM nicht zugelassen, ind. Nebenprodukt
Isoproturon	In Deutschland als PBSM zugelassen
Lindan	In der EU in der Landwirtschaft nicht zugelassen, teilweise noch Einsatz in der Forstwirtschaft und Humanmedizin
Nonylphenol/Octylphenol	Teilweise freiwilliger Verzicht der Industrie von Alkylpolyphenoxyaten
Pentachlorbenzol	Zwischen-, Neben- und Abbauprodukt
Pentachlorphenol	In Deutschland verboten
PAK	Ubiquitär vorhanden, Bildung durch unvollständige Verbrennungs- und Pyrolyseprozesse
Schwermetalle	Ubiquitär vorhanden, Teil des natürlichen Erdhaushaltes
Simazin	In Deutschland als PBSM nicht zugelassen
Tributylzinn	Beschränkte Zulassung
Trichlorbenzole	Zugelassen
Trifluralin	In Deutschland als PBSM zugelassen

2.4 Fazit der Literaturrecherche für die Projektentwicklung

den die zwei synthetischen Estrogene 17α -Ethinylestradiol und Mestranol analysiert. Da im kommunalen Abwasser die estrogene Aktivität hauptsächlich durch die natürlichen und synthetischen Estrogene erzeugt wird, soll hier auch das natürliche Estrogen 17β -Estradiol und einer seiner Metaboliten, das Estron, untersucht werden. Des Weiteren werden aus der Gruppe der Personal Care Products (PCP) noch die Nitromoschusverbindungen Moschus-Xylol und Moschus-Keton sowie die zwei polyzyklischen Moschusverbindungen HHCb und AHTN und das Desinfektionsmittel Triclosan gemessen. Triclosan ist Bestandteil von Desodorantien und wird somit über das Duschwasser der Kläranlage zugeführt.

Als eine der weltweit am meisten produzierten Chemikalie wurde Bisphenol A mit in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Neben der Produktionsmenge ist Bisphenol A auch aufgrund seiner nachgewiesenen endokrinen Wirksamkeit eine Substanz, für die eine effektive Eliminierung im Kläranlagenprozess unabdingbar sein sollte.

A close-up, artistic photograph of a microscope, showing the eyepiece, objective lenses, and the main body. The image is heavily stylized with a teal and blue color palette, creating a high-contrast, almost abstract look. The lighting highlights the metallic and plastic textures of the instrument.

3

Ergebnisse des Forschungsvorhabens

3.1 Lineare Alkylbenzolsulfonate

3.1.1 Darstellung der Ergebnisse

3.1.1 Darstellung der Ergebnisse

3.1.1.1 Messergebnisse im Zu- und Ablauf

Wie in Abb. 10 und 11 dargestellt, wurden im Zulauf der Klärwerke Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd erhebliche Konzentrationen an LAS, als Summe der LAS C₁₀ bis C₁₃, nachgewiesen. Im Ablauf lagen die Konzentrationen der einzelnen LAS, unterhalb der Bestimmungsgrenze von 5 µg/l. Einzige Ausnahme bildet das LAS C₁₀ im KW Düsseldorf-Süd.

Die Zulaufkonzentrationen im KW Düsseldorf-Süd sind durchgehend

höher als im GWK Köln-Stammheim. Da LAS Bestandteil in Wasch- und Reinigungsmitteln ist, könnte dieser Umstand durch spezielle Indirekteinleiter aus der Waschmittelindustrie im Einzugsgebiet des KW Düsseldorf bedingt sein.

Betrachtet man die Frachten der LAS im Zulauf beider Klärwerke, weicht die Zulaufbelastung des KW Düsseldorf-Süd geringer von der des GWK Köln-Stammheim ab, als es bei den Konzentrationen der Fall ist. Diese Verschiebung kann sich aus den unterschiedlichen Wassermengen und Industrieabwasseranteilen, bei insgesamt ähnlicher Anschlussgröße der Klärwerke, ergeben. Die Frachten korrelieren insgesamt gut mit den Konzentrationen, was mit der Probenahme an Trockenwettertagen zu

Abb. 10
LAS-Konzentrationen und Frachten im Zulauf des KW Düsseldorf-Süd, Messblock A

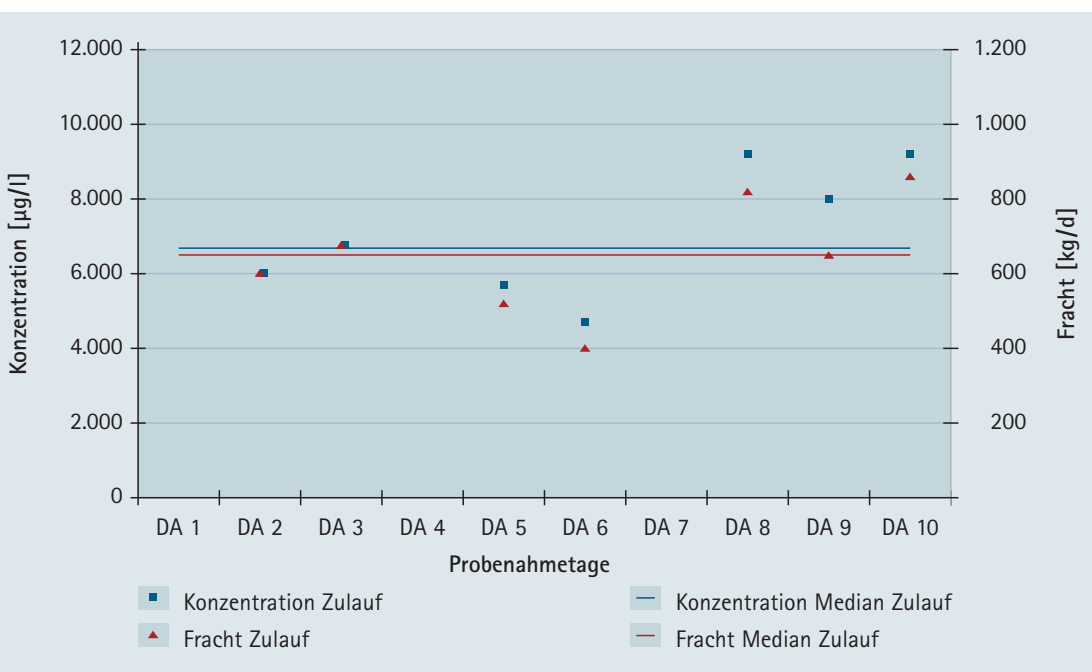
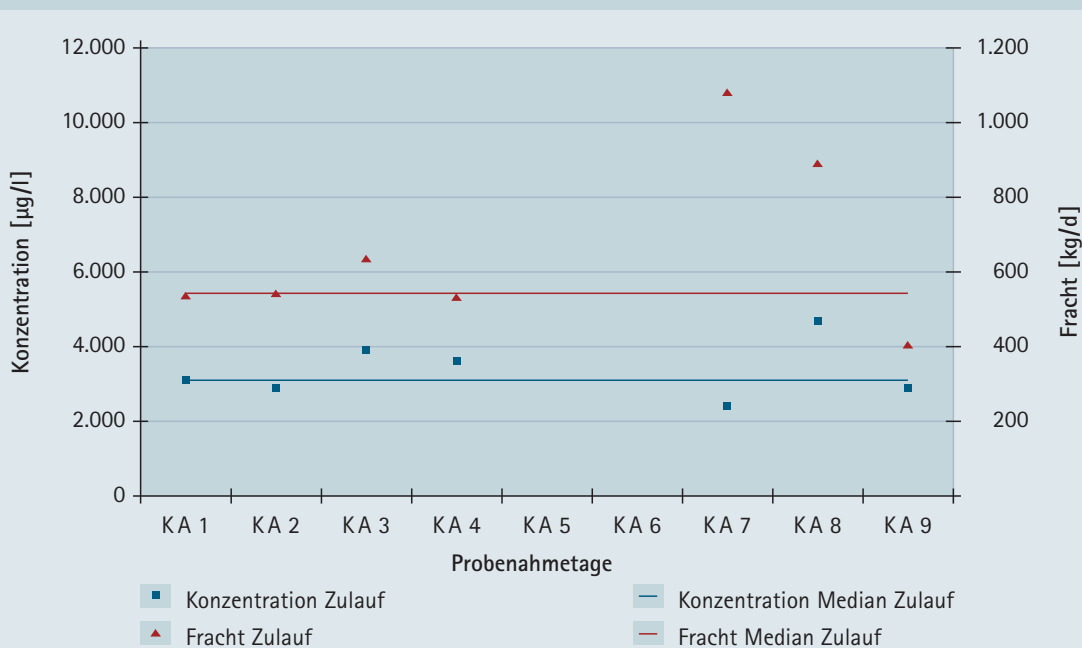


Abb. 11

LAS-Konzentrationen und Frachten im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim, Messblock A



erklären ist. Es erfolgt somit keine Verdünnung des Schmutzwassers durch Regenwasser und die Fracht steigt mit der erhöhten Schmutzwasserkonzentration an. Lediglich am Probenahmetag KA7 auf dem GWK Köln-Stammheim steigt die Fracht im Gegensatz zur Konzentration erheblich an. An diesem Tag erfolgt eine Probenahme trotz erhöhtem Mischwasserzufluss. Möglicherweise ist dieser erhebliche Frachtstoß auf einen zu Beginn des Regenereignisses auftretenden typischen Spülstoß zurückzuführen.

Bei der Betrachtung der einzeln analysierten LAS (siehe Abb. 12, Abb. 13) lassen sich unterschiedliche Konzentrationen je nach Länge der Alkylkette feststellen. Auch für die einzelnen LAS sind die Konzentrationen im GWK

Köln-Stammheim jeweils geringer als in Düsseldorf. Sortiert man die einzelnen LAS nach ihren Konzentrationen, ergibt sich auf beiden Klärwerken die gleiche Reihenfolge, so dass das LAS C₁₁ die höchste und das LAS C₁₃ die niedrigste Konzentration aufweist.

Zusätzlich sind in den folgenden Tabellen die Medianwerte der LAS-Konzentrationen und Frachten der beiden Klärwerke enthalten, aufgeteilt nach Länge der Alkylkette und als Summe der LAS. Trotz der Konzentrationsunterschiede im Zulauf lassen sich bei einzelner Betrachtung ähnlich gute Eliminationsraten feststellen wie für die Summe der LAS.

3.1 Lineare Alkylbenzolsulfonate

3.1.1 Darstellung der Ergebnisse

Tab. 14

Mediane der LAS-Konzentrationen, KW Düsseldorf-Süd

	LAS C ₁₀ [µg/l]	LAS C ₁₁ [µg/l]	LAS C ₁₂ [µg/l]	LAS C ₁₃ [µg/l]	Σ LAS [µg/l]
Median Zulauf (n=7)	1.300	2.600	1.700	1.100	6.700
Median Ablauf (n=7)	12	<5	<5	<5	<25
Maximalwert Zulauf	1.600	3.600	2.700	1.700	9.500
Eliminationsrate Mediane	> 99,1 %	> 99,8 %	> 99,7 %	> 99,6 %	> 99,6 %

Tab. 15

Mediane der LAS-Frachten, KW Düsseldorf-Süd

	LAS C ₁₀ [µg/l]	LAS C ₁₁ [µg/l]	LAS C ₁₂ [µg/l]	LAS C ₁₃ [µg/l]	Σ LAS [µg/l]
Median Zulauf (n=7)	114	252	171	111	651
Median Ablauf (n=7)	<1,1	<0,4	<0,4	<0,4	<2,2
Maximalwert Zulauf	146	330	236	156	861
Eliminationsrate Mediane	> 99,3 %	> 99,8 %	> 99,7 %	> 99,6 %	> 99,7 %

Tab. 16

Mediane der LAS-Konzentrationen, GWK Köln-Stammheim

	LAS C ₁₀ [µg/l]	LAS C ₁₁ [µg/l]	LAS C ₁₂ [µg/l]	LAS C ₁₃ [µg/l]	Σ LAS [µg/l]
Median Zulauf (n=7)	620	1.100	790	520	3.000
Median Ablauf (n=7)	<5	<5	<5	<5	<25
Maximalwert Zulauf	930	1.700	1.300	840	4.700
Eliminationsrate Mediane	> 99,2 %	> 99,6 %	> 99,4 %	> 99,0 %	> 99,2 %

Tab. 17

Mediane der LAS-Frachten, GWK Köln-Stammheim

	LAS C ₁₀ [kg/d]	LAS C ₁₁ [kg/d]	LAS C ₁₂ [kg/d]	LAS C ₁₃ [kg/d]	Σ LAS [kg/d]
Median Zulauf (n=7)	114	207	141	93	543
Median Ablauf (n=7)	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9	<4,5
Maximalwert Zulauf	212	410	289	180	1.082
Eliminationsrate Mediane	> 99,2 %	> 99,6 %	> 99,4 %	> 99,0 %	> 99,2 %

Abb. 12

Mediane der LAS-Konzentrationen, KW Düsseldorf-Süd, Messblock A

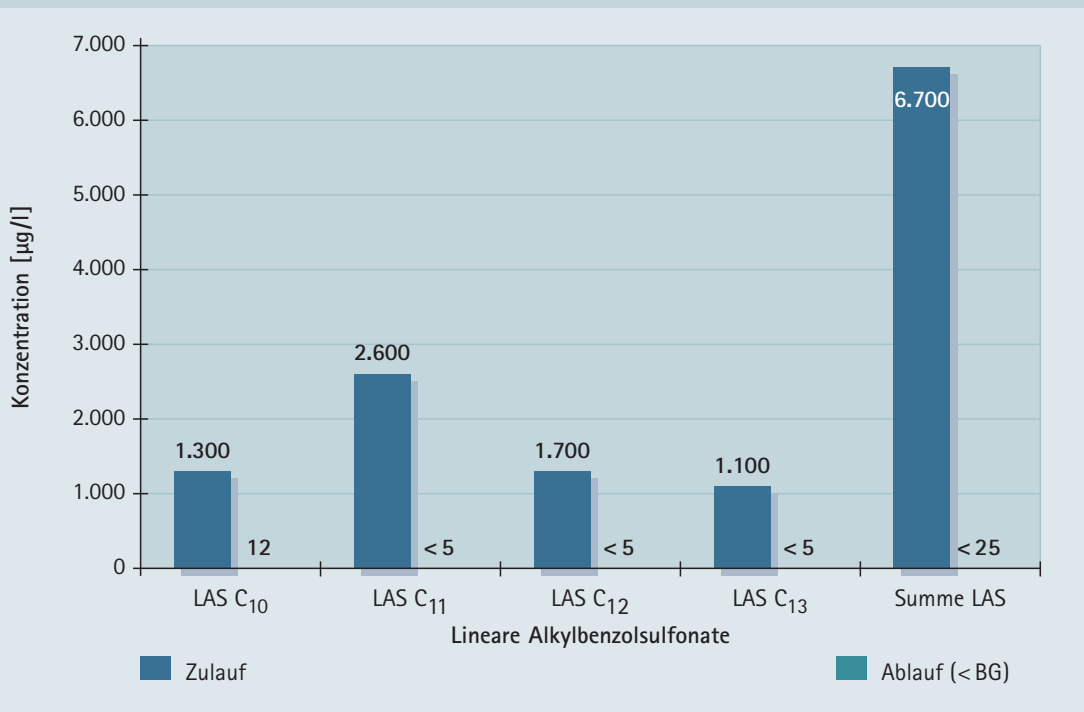
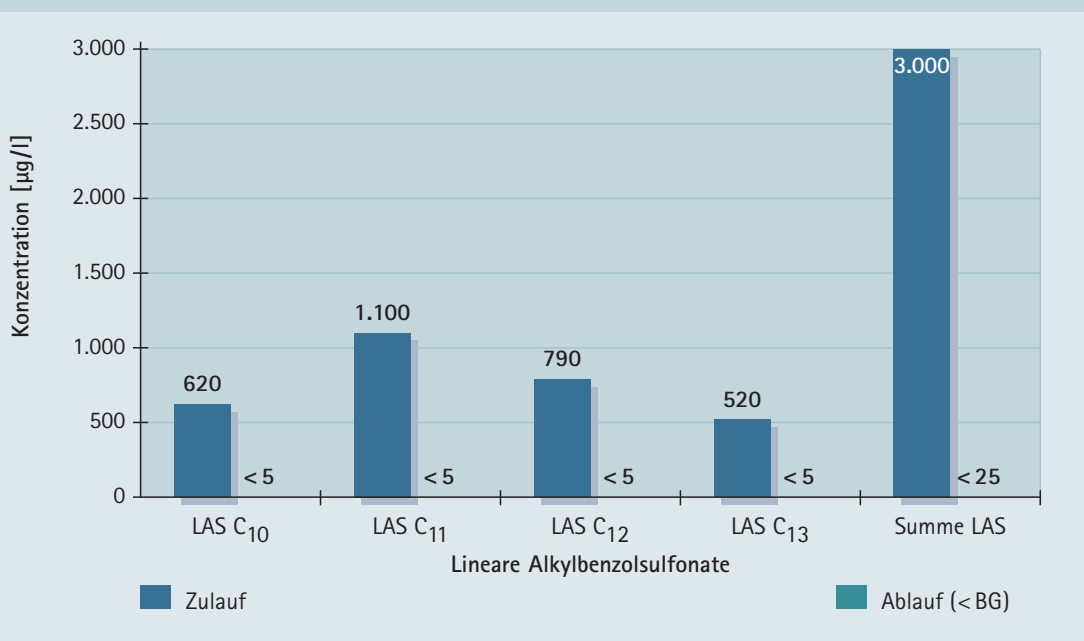


Abb. 13

Mediane der LAS-Konzentrationen, GWK Köln-Stammheim, Messblock A

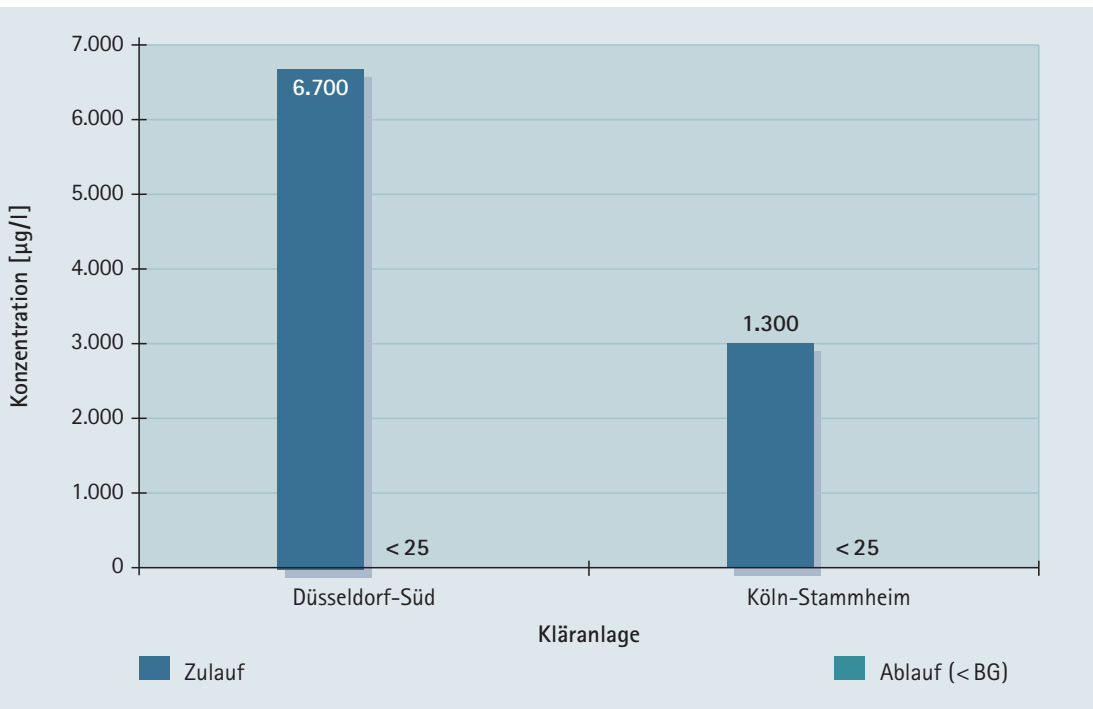


3.1 Lineare Alkylbenzolsulfonate

3.1.1 Darstellung der Ergebnisse

Abb. 14

Mediane der LAS-Konzentrationen der Klärwerke im Vergleich, Messblock A



In der Abb. 14 sind die Medianwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen beider Klärwerke gegenüber gestellt, bezogen auf die Summe der LAS. Trotz der unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen ergibt sich für beide Klärwerke eine LAS-Elimination von über 99 %.

3.1.1.2

Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserwegs

Die Ergebnisse der Stichproben, die an weiteren Stellen der Klärwerke entnommen wurden, sind in Tab. 18 zusammengestellt.

Die Konzentrationen an LAS in den Zulaufsammlern des KW Düsseldorf-

Süd lagen in beiden Proben im Bereich der Konzentrationen der 24h-Mischproben. Die Konzentration im Sammler, der überwiegend industrielles Abwasser führt, lag dabei leicht über dem mit häuslichem Abwasser. Da LAS Bestandteil in Wasch- und Reinigungsmitteln ist, die sowohl in Haushalten wie in der Industrie eingesetzt werden, ist die Abweichung auf dem KW Düsseldorf-Süd eher auf spezielle industrielle Indirekteinleiter zurückzuführen als auf einen generellen Unterschied der Eintragspfade.

Tab. 18

LAS-Konzentrationen an weiteren Messstellen auf den Klärwerken

KW Düsseldorf-Süd Stichproben	Σ LAS [µg/l]	Σ LAS [µg/l]	GKW Köln-Stammheim Stichproben	Σ LAS [µg/l]	Σ LAS [µg/l]
Zulauf Sammler Mitte (häusliches Abwasser)	4.000	-	-	-	-
Zulauf Sammler Süd (industrielles Abwasser)	5.200	-	-	-	-
Ablauf Vorklärung	3.900	6.300	Ablauf Zwischenklärung	3.700	2.700
Ablauf Nachklärung	< 25	< 25	Ablauf Nachklärung	< 25	< 25

Anhand der Konzentrationen im Ablauf der Vorklärung des KW Düsseldorf-Süd lässt sich noch keine nennenswerte Reduzierung der LAS aus dem Abwasser durch die Vorklärung feststellen. Die Reduzierung tritt erst in der Belebungsstufe auf, wie an der geringen Konzentration im Ablauf der Nachklärung und der Filterstufe zu erkennen ist. Da bereits im Zulauf zur Filteranlage (Ablauf Nachklärung) die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, lassen sich über die Eliminationsleistung der Filteranlage keine Aussagen treffen.

Für das GKW Köln-Stammheim kann anhand der Konzentrationen im Ablauf der Zwischenklärung für die A-Stufe keine Elimination nachgewiesen werden. In der B-Stufe werden die LAS bereits soweit reduziert, dass im Ablauf der

Nachklärung mit den angewendeten Bestimmungsgrenzen kein Nachweis erfolgen konnte. Über die Eliminationsleistung der Filteranlage kann daher auch hier keine Aussage getroffen werden.

3.1.1.3

Ergebnisse im Faulschlamm

Der Tab. 19 sind die LAS-Konzentrationen aus den Klärschlammuntersuchungen des LUA NRW auf den Klärwerke Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd zu entnehmen.

Bei einem durchschnittlichem Faulschlammfall von ca. 45 t TS/d auf dem GKW Köln-Stammheim lässt sich eine ungefähre Tagesfracht von 230 kg/d LAS im Faulschlamm ermitteln. Für das KW Düsseldorf-Süd ergibt sich bei

Tab. 19

Median der LAS-Konzentrationen im Schlamm der Klärwerke

Messungen des LUA NRW Stichproben in 2001	Σ LAS [g/kg TS]
GKW Köln-Stammheim, Median entw. Schlamm (n = 5)	5,1
KW Düsseldorf-Süd, Stichprobe (n = 1)	6,3

3.1 Lineare Alkylbenzolsulfonate

3.1.1 Darstellung der Ergebnisse

einem durchschnittlichen Schlamm-anfall von 23 t TS/d eine Fracht von 145 kg/d LAS. Diese Frachten sind wegen der dünnen Datenlage und dem zeitlichen Versatz mit der Abwasserbe-probung allerdings nicht direkt in Bezug zu den ermittelten Zulauffrachten zu setzen.

3.1.1.4 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Vergleicht man die Eliminationsrate der LAS auf den untersuchten Klärwerken mit Literaturdaten (siehe Tab. 20), zeigt sich für beide Klärwerke eine übliche Reduzierung der LAS von mehr als

99 %. Die Zulaufkonzentration für das KW Düsseldorf liegt bei 3 der 7 Pro-ben $\geq 8.000 \mu\text{g/l}$, und somit höher als die üblichen Literaturdaten. Dieser Um-stand könnte auf besondere industrielle Indirekteinleiter aus der Waschmittelin-dustrie zurückzuführen sein. Die Kon-zentrationen aus dem GWK Köln liegen mit 3 der 7 Messwerte $\leq 3.000 \mu\text{g/l}$ im unteren Bereich der gängigen Abwas-serkonzentrationen.

Die Ablaufkonzentrationen beider Klär-werke liegen im Bereich der üblichen Werte. Die LAS-Konzentrationen im ausgefaulten Klärschlamm entsprechen ebenfalls den Literaturdaten für anaerobe stabilisierte Klärschlämme.

Tab. 20
Vergleich der Messwerte mit Literaturwerten

	Σ LAS Düsseldorf [$\mu\text{g/l}$]	Σ LAS Köln [$\mu\text{g/l}$]	Σ LAS Literatur [s. Kap. 2.3.9] [$\mu\text{g/l}$]
Konzentration Zulauf	4.700 – 9.400	2.400 – 4.700	500 – 8.000
Konzentration Ablauf	< 25	< 25	10 – 70
Konzentration Klärschlamm (anaerob stabilisiert)	6,3 g/kg TS	5,1 g/kg TS	1 – 10 g/kg TS
Konzentration Klärschlamm (aerob stabilisiert)	-	-	$\leq 0,5$ g/kg TS
Eliminationsrate aus Medianwerten	> 99,6 %	> 99,2 %	> 99 %

3.1.2

Bewertung der Ergebnisse

3.1.2.1

Bewertung der Reduzierung über die Kläranlage

LAS gelten, wie im Literaturteil beschrieben, unter aeroben Bedingungen als leicht biologisch abbaubar. Diese Tatsache lässt sich auch anhand der Messergebnisse bestätigen, da der entscheidende Anteil der Reduzierung der LAS in der Belebungsstufe (aerobe Bedingungen in der Nitrifikation) stattfindet. Doch auch die Sorption an Feststoffen (z. B. Belebtschlamm) trägt zur Reduzierung der LAS über den Wasserweg der Kläranlage bei, denn in den anaerob stabilisierten Klärschlämmen der Klärwerke Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd ließen sich erhebliche Konzentrationen an LAS nachweisen, was sowohl auf eine nicht vollständige Mineralisierung der LAS in der Kläranlage schließen lässt, als auch die Nichtabbaubarkeit unter anaeroben Bedingungen bestätigt. Wie im Literaturteil erläutert, ist eine erhebliche Reduzierung der LAS-Konzentrationen im Klärschlamm nur bei aerober Stabilisierung zu erwarten.

3.1.2.2

Bewertung der Ablaufkonzentrationen

Die Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Wegen der geringen akuten aquatischen Toxizität sind diese Ablaufkonzentrationen nicht als besorgniserregend zu bewerten. Der PNEC-Wert von 250 µg/l nach [HERA-LAS 2002] wird deutlich unterschritten.

3.1.2.3

Weiterer Umgang mit den LAS

Die Messwerte an LAS auf beiden Klärwerken entsprechen gut den bekannten Literaturdaten.

Bekannt ist weiterhin, dass sich trotz erheblicher Konzentrationen in anaerob stabilisierten Klärschlämmen die LAS bei Aufbringung auf den Boden unter aeroben Bedingungen schnell abbauen und so eine Anreicherung im Boden bisher nicht festgestellt wurde.

Die LAS-Konzentration im Klärschlamm kann somit als nützlicher Leitparameter zur Bestimmung der Behandlungsarten von Klärschlämmen verwendet werden, denn in aerob stabilisierten Klärschlämmen werden sich deutlich geringere Konzentrationen nachweisen lassen als in den ausgefaulten Schlämmen. Zur Absicherung des Verhaltens der LAS in den Kläranlagen ist eine Betrachtung dieser Stoffgruppe auch in weiteren Forschungsvorhaben empfehlenswert.



3.2 Pflanzenbehandlungs- und Pflanzenschutzmittel

3.2.1 Messergebnisse für das GWK Köln-Stammheim

Die Abwässer der beiden Klärwerke Köln und Düsseldorf wurden im Messblock A auf die vier Pflanzenbehandlungsmittel Atrazin, Diuron, Isoproturon und Lindan untersucht. Die Auswahl erfolgte in Absprache mit dem LUA NRW.

3.2.1 Messergebnisse für das GWK Köln-Stammheim

In den Abwässern des GWK Köln konnten die Pflanzenbehandlungsmittel Atrazin und Isoproturon in keiner der Proben nachgewiesen werden. Diuron wurde nur in einer der insgesamt 18 Proben nachgewiesen. Die Konzentra-

tion im Ablauf der Kläranlage lag für die 24h-Mischprobe vom 10.–11.08.2002 bei 0,25 µg/l, dies entspricht einer Fracht von 40 g/d.

Lindan konnte in einer 24h-Mischprobe des Gesamtzulaufs und in einer Stichprobe des Ablaufs der Zwischenklärung nachgewiesen werden. Weitere Positivbefunde wurden in den beiden Stichproben des Ablaufs der Nachklärung und in 4 Proben des gereinigten Abwassers gefunden.

Die Ergebnisse der Probenahme für das GWK Köln sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tab. 21
Nachweis von Atrazin in den Abwässern des GWK Köln-Stammheim

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	-	0,5	-	-
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	-	0,1	-	-
Ablauf ZK	Stichprobe	2	-	0,5	-	-
Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,1	-	-

Tab. 22
Nachweis von Diuron in den Abwässern des GWK Köln-Stammheim

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	-	0,5	-	-
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	1	0,1	0,25	-
Ablauf ZK	Stichprobe	2	-	0,5	-	-
Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,1	-	-

Tab. 23

Nachweis von Isoproturon in den Abwässern des GWK Köln-Stammheim

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	-	0,5	-	-
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	-	0,1	-	-
Ablauf ZK	Stichprobe	2	-	0,5	-	-
Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,1	-	-

Tab. 24

Nachweis von Lindan in den Abwässern des GWK Köln-Stammheim

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	1	0,05	0,07	-
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	4	0,005	0,018	0,013
Ablauf ZK	Stichprobe	2	1	0,05	0,13	-
Ablauf NK	Stichprobe	2	2	0,005	0,023	0,023

3.2.2

Messergebnisse für das KW Düsseldorf-Süd

In den Abwässern des KW Düsseldorf konnten die Pflanzenbehandlungsmittel Atrazin, Isoproturon und Lindan in keiner der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

Diuron wurde in vier der insgesamt 20 Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Die höchste Konzentration lag mit 2,7 µg/l im Zulauf des Hauptsammlers Mitte des Klärwerks. Im gereinigten Abwasser wurden maximal 0,5 µg/l gemessen. Dies

entspricht bei einer Wassermenge von 87.500 m³/d einer Fracht von 44 g/d.

Die Ergebnisse der Probenahme für das KW Düsseldorf-Süd sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

3.2 Pflanzenbehandlungs- und Pflanzenschutzmittel

3.2.2 Messergebnisse für das KW Düsseldorf-Süd

Tab. 25

Nachweis von Atrazin in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	-	0,25	-	-
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	-	0,1	-	-
Ablauf VK	Stichprobe	2	-	0,25	-	-
Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,1	-	-
Hauptsammler Süd	Stichprobe	1	-	0,25	-	-
Hauptsammler Mitte	Stichprobe	1	-	0,25	-	-

Tab. 26

Nachweis von Diuron in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	-	0,25	-	-
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	2	0,1	0,5	0,4
Ablauf VK	Stichprobe	2	-	0,25	-	-
Ablauf NK	Stichprobe	2	1	0,1	0,3	-
Hauptsammler Süd	Stichprobe	1	-	0,25	-	-
Hauptsammler Mitte	Stichprobe	1	1	0,25	2,7	-

Tab. 27

Nachweis von Isoproturon in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	-	0,25	-	-
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	-	0,1	-	-
Ablauf VK	Stichprobe	2	-	0,25	-	-
Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,1	-	-
Hauptsammler Süd	Stichprobe	1	-	0,25	-	-
Hauptsammler Mitte	Stichprobe	1	-	0,25	-	-

Tab. 28

Nachweis von Lindan in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	-	0,12	-	-
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	-	0,12	-	-
Ablauf VK	Stichprobe	2	-	0,12	-	-
Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,12	-	-
Hauptsammler Süd	Stichprobe	1	-	0,12	-	-
Hauptsammler Mitte	Stichprobe	1	-	0,12	-	-

3.2.3

Bewertung der Ergebnisse

Obwohl Atrazin und Lindan als Pflanzenbehandlungsmittel in der Landwirtschaft keinen Einsatz mehr finden und Diuron nur noch eingeschränkt angewendet werden darf, kommt es in Oberflächengewässern bzw. in Sedimenten und auch teilweise in Grundwässern zu Positivbefunden (Kap. 2.2.2, 2.2.8, 2.2.13).

Der Eintrag der PBSM in die Oberflächengewässer erfolgt hauptsächlich über diffuse Einträge, wie Abschwemmungen aus der Landwirtschaft. Punktuelle Einträge aus kommunalen Kläranlagen stellen dagegen einen untergeordneten Eintragspfad dar.

Die Abwässer der zwei untersuchten Kläranlagen setzen sich hauptsächlich aus häuslichem und gewerblich-industriellem Abwasser zusammen. Einträge von PBSM, die überwiegend in der Landwirtschaft eingesetzt werden, sind daher kaum zu erwarten.

Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den Messergebnissen wider. Das aus dem Verkehr gezogene Atrazin und Isoproturon, welches hauptsächlich im Getreideanbau angewendet wurde, konnten in keiner Probe nachgewiesen werden.

Positivbefunde wurden für Diuron gemessen. Diuron findet, trotz des Verbotes, teilweise immer noch Einsatz im Siedlungsbereich zur Unkrautentfernung. Bei der Anwendung auf befestigten Flächen kann Diuron somit über Abschwemmungen bei Niederschlagsereignissen in das Mischkanalnetz gelangen und somit zu einer Belastung der Abwässer führen. Bezogen auf die insgesamt 38 untersuchten Proben wurden in 13 % der Proben Werte über der Bestimmungsgrenze detektiert. Allerdings konnte nur in einer Zulaufprobe (Stichprobe vom 02.07.02 im Hauptsammler Mitte des KW Düsseldorf) Diuron analysiert werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Bestimmungsgrenze im Zulauf um bis zum Faktor 5 höher liegt als im Ablauf, so

3.2 Pflanzenbehandlungs- und Pflanzenschutzmittel

3.2.3 Bewertung der Ergebnisse

dass auch bei den positiv gemessenen Abläufen mit vergleichbaren Konzentrationen im Zulauf zu rechnen ist, zumal Diuron in einer biologischen Kläranlage nicht abgebaut wird (s. Kap. 2.2.8). Die Nachweisstärke des Analyseverfahrens spiegelt sich auch in den Werten für Lindan wieder. Während in Düsseldorf in 100 % der untersuchten Proben kein Lindan nachgewiesen werden konnte, wurde in 44 % der Proben der Abwässer des GWK Köln Lindan nachgewiesen. Die Konzentrationen liegen mit einer Ausnahme unterhalb der Bestimmungsgrenze, die für die Messungen der Abwässer des KW Düsseldorf angegeben wurde. Aufgrund der hohen Persistenz von Lindan ist für diesen Stoff mit einer ubiquitären Belastung der Umwelt auszugehen, die somit auch in den Abwässern von Kläranlagen wiederzufinden ist. Allerdings wird die höchste Konzentration sich nicht in der wässrigen Phase wiederfinden, sondern die Substanz und vor allem auch das persistenterere β -HCH aus der technischen Synthese werden sich im Faulschlamm der Kläranlage anreichern.

Für die untersuchten Pflanzenbehandlungs- und -schutzmittel (PBSM) aus dem Anhang X der EU WRRL wurden bis auf vereinzelte Diuronfunde erwartungsgemäß keine Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze analysiert. Die untersuchten PBSM sind in Deutschland zum Teil nicht mehr zugelassen und der Einsatz erfolgt nur saisonal. Signifikante Konzentrationen der PBSM wären nur zur Hauptanwendungszeit im Frühjahr und eher bei überwiegend ländlich geprägten Einzugsgebieten zu erwarten. Nach Auswertung der ersten Ergebnisse wurden in Abstimmung mit dem MUNLV NRW die PBSM, auch wegen anderer laufender Untersuchungen, bereits im Messblock B nicht weiter betrachtet.



3.3.1

Darstellung der Ergebnisse

3.3.1.1

Messergebnisse im Zu- und Ablauf

In Abb. 15 und 16 sind die Zulaufkonzentrationen der untersuchten Klärwerke dargestellt. Auf beiden Klärwerken konnten im Zulauf in allen Proben deutliche DEHP-Konzentrationen nachgewiesen werden. Im Ablauf lagen die Konzentrationen mit Werten unter $1,5 \mu\text{g/l}$ alle um ein Vielfaches niedriger und sind daher im Diagramm nicht explizit dargestellt.

Im Messblock C im März 2003 traten auf dem GW Köln-Stammheim durchgehend höhere DEHP-Zulaufkonzentrationen auf als im Messblock B im August 2003. Dieser Effekt lässt sich neben einer grundsätzlichen Erhöhung der Zulauffrachten u. U. auch auf einen geringeren Vorabbau des DEHP bei kälteren Abwassertemperaturen im Winter zurückführen. Insgesamt liegen die Konzentrationen beider Klärwerke aber im ähnlichen Größenbereich.

Die Ablaufkonzentrationen des KW Düsseldorf-Süd liegen alle unterhalb $0,32 \mu\text{g/l}$. Die Konzentrationen im Ablauf des GW Köln-Stammheim liegen unterhalb von $2,75 \mu\text{g/l}$. Dabei ist aber zu beachten, dass die Analytik für die Klärwerke aus Kapazitätsgründen in verschiedenen Laboratorien durchgeführt wurde. Bei Vergleichsmessungen zeigten sich für die Zulaufkonzentrationen bei allen Proben sehr gute Übereinstimmung. Die Ablaufkonzentrationen lagen um den Faktor 10 auseinander. Auf Grund der ubiqui-

tären Verteilung des DEHP kann es schnell zu erhöhten Blindwerten bei der Analyse kommen. Obwohl bei den DEHP-Ablaufproben durch eine manuelle Probenahme und direkte Abfüllung in vorgeglühte Flaschen besondere Rücksicht auf die Reduzierung des Blindwertes gelegt wurde, kann in den Laboratorien ein zu hoher Phthalat-Blindwert nicht immer ausgeschlossen werden. Nach Literaturangaben liegt die DEHP-Ablaufkonzentration bei ca. $0,080 \mu\text{g/l}$ [Brüll u. a., 2000]. Dementsprechend ist die DEHP-Ablaufkonzentration eher in dem Bereich zu erwarten, wie sie im KW Düsseldorf-Süd analysiert wurde.

3.3 Di-(2-ethylhexyl)phtalat (DEHP)

3.3.1 Darstellung der Ergebnisse

Abb. 15
DEHP-Konzentrationen im Zulauf des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke A und B

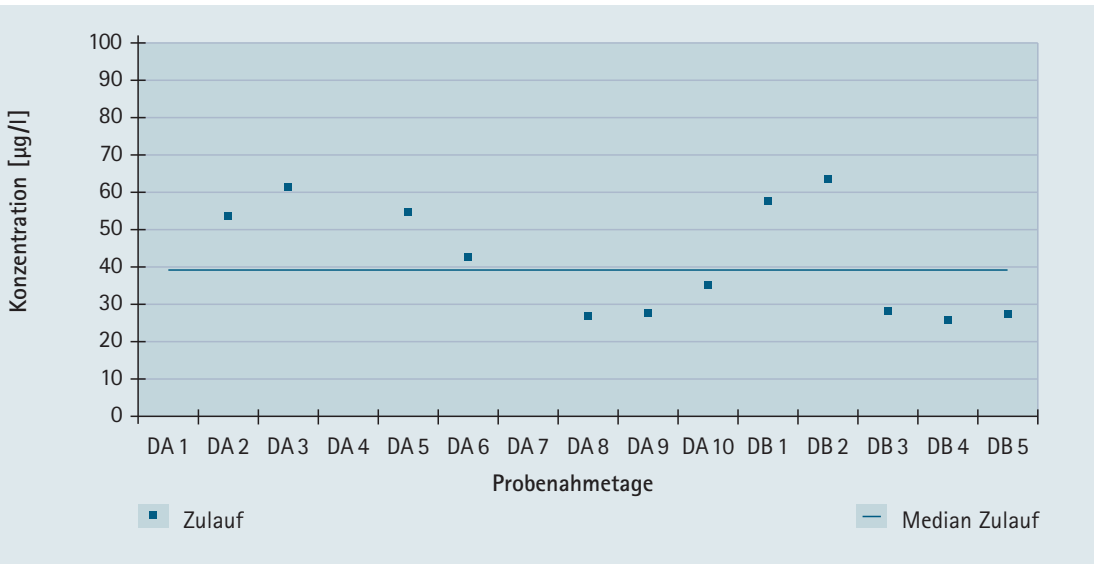
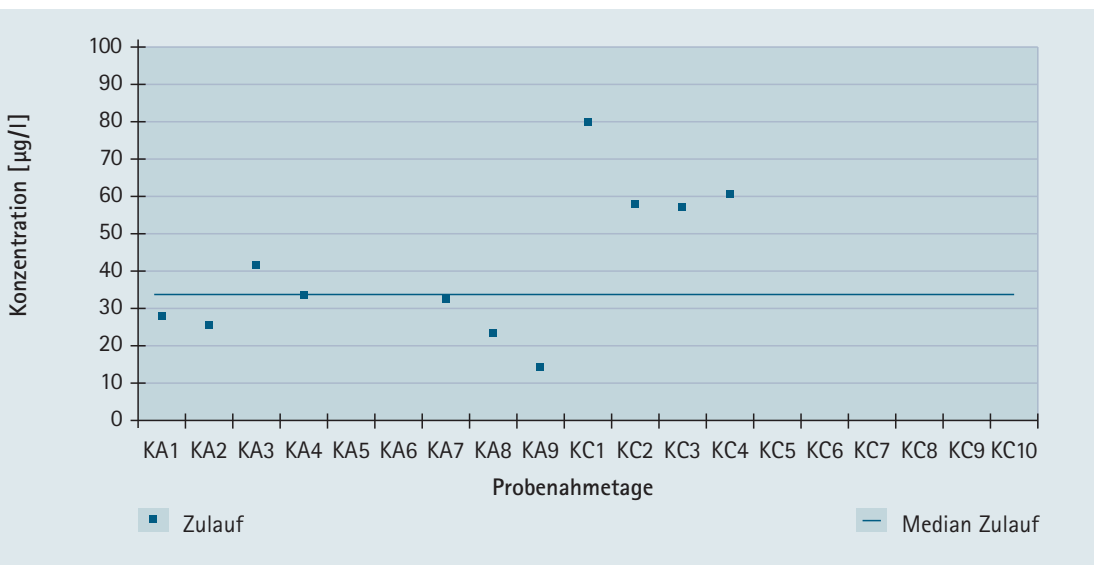


Abb. 16
DEHP-Konzentrationen im Zulauf des GKW Köln-Stammheim, Messblöcke A und C



Tab. 29

Mediane der DEHP-Konzentrationen, KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	12	12	0,05	64,0	40,0
Ablauf Filter	Stichprobe	12	12	0,05	0,32	0,16
Eliminationsrate aus Medianwerten						> 99 %

Tab. 30

Mediane der DEHP-Konzentrationen, GWK Köln-Stammheim

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	11	11	0,05	80,7	34,0
Ablauf Filter	Stichprobe	7	7	0,05	2,75*	1,51*
Eliminationsrate aus Medianwerten						> 95 %

* Verdacht auf zu hohen Blindwert bei der Analyse

Tab. 31

Mediane der DEHP-Frachten des KW Düsseldorf-Süd

	Probenahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	6.254	4.059
Ablauf Filter	Stichprobe	29	16
Eliminationsrate aus Medianwerten			> 99 %

Tab. 32

Mediane der DEHP-Frachten des GWK Köln-Stammheim

	Probenahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	15.295	6.856
Ablauf Filter	Stichprobe	514	322
Eliminationsrate aus Medianwerten			> 95 %

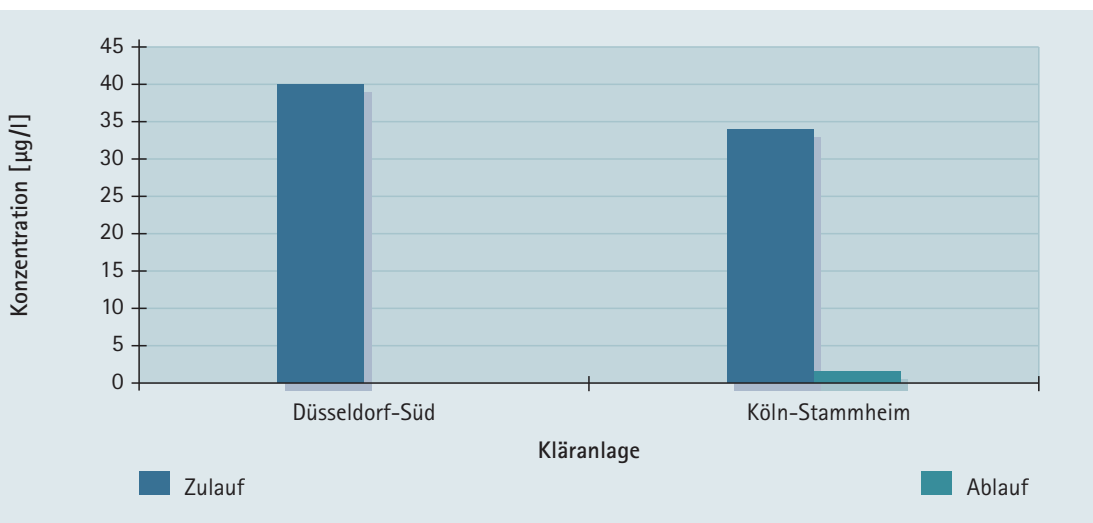
3.3 Di-(2-ethylhexyl)phtalat (DEHP)

3.3.1 Darstellung der Ergebnisse

In beiden Klärwerken lässt sich auch bei der vorhandenen Datenlage eine Reduzierung der DEHP-Konzentrationen von über 95 % feststellen. Die Medianwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen sind in Abb. 17 für beide Klärwerke vergleichend dargestellt.

Ergänzend zu den Konzentrationen sind in Tab. 31 und 32 die errechneten Frachten der Messreihen angegeben.

Abb. 17
Elimination von DEHP in den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke A und B bzw. A und C



3.3.1.2 Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserwegs

Die Ergebnisse der Stichproben, die an weiteren Stellen des KW Düsseldorf-Süd entnommen wurden, sind in Tab. 33 zusammengestellt.

Die unterschiedliche Prägung der beiden Zulaufsammler des KW Düsseldorf-Süd mit entweder überwiegend kommunalem oder gewerblich-industriellem Abwasser hat den Messergebnissen zu Folge keine signifikante Auswirkung auf die DEHP-Konzentration.

Es wird deutlich, dass bereits im Ablauf der Vorklärung eine erhebliche Reduzierung des DEHP gegenüber der Zulaufkonzentration aufgetreten ist (> 75 %). Im Ablauf der Nachklärung ist das DEHP bereits auf eine Konzentration reduziert, die auch im Ablauf der Filterstufe auftritt. Eine Reinigungsleistung der Filterstufe kann anhand der vorhandenen Daten somit nicht verifiziert werden.

Für das GWK Köln-Stammheim unterscheiden sich die beiden Stichproben im Ablauf der Zwischenklärung (Ablauf A-Stufe) erheblich in ihren Konzentra-

tionen. Die Konzentration der ersten Stichprobe liegt bei 58,9 µg/l, die der zweiten bei 3,07 µg/l. Dieser erhebliche Unterschied der Konzentrationen lässt sich nur auf eine Fehlmessung oder eine extreme Einleitung während der Stichprobenahme zurückführen. Die Konzentration von 3,07 µg/l in der Stichprobe aus dem Ablauf der Zwischenklärung deutet im Vergleich zu den gängigen Zulaufkonzentrationen auf eine bereits in der A-Stufe aufgetretene erhebliche Elimination des DEHP hin.

Ablauf des Filters des GWK Köln-Stammheim lassen sich aus den gemessenen Konzentrationen im Ablauf der Zwischenklärung bezüglich der Leistungsfähigkeit der Filterstufe keine Aussagen treffen.

Unter Berücksichtigung des bereits erwähnten, ggf. zu hohen Blindwertes bei der Analytik der Proben aus dem Ablauf der Nachklärung und dem

Tab. 33

DEHP-Konzentrationen an weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median* [µg/l]
HS Süd (industriell)	24 h MP	2	2	0,05	91,5	72,3
HS Mitte (kommunal)	24 h MP	2	2	0,05	91,5	87,0
Ablauf VK	Stichprobe	2	2	0,05	13,0	9,2
Ablauf NK	Stichprobe	2	2	0,05	0,40	0,31

* Bei nur zwei Messwerten entspricht der Median dem Mittelwert

Tab. 34

DEHP-Konzentrationen an weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median* [µg/l]
Abl ZK	Stichprobe	2	2	0,05	58,9	31,0
Abl NK	Stichprobe	2	2	0,05	1,42**	1,13**

* Bei nur zwei Messwerten entspricht der Median dem Mittelwert ** Verdacht auf zu hohen Blindwert bei der Analyse

3.3 Di-(2-ethylhexyl)phtalat (DEHP)

3.3.1 Darstellung der Ergebnisse

3.3.1.3 Ergebnisse im Faulschlamm

In Tab. 35 sind die DEHP-Konzentrationen aus den Klärschlammuntersuchungen des LUA NRW zusammengestellt. Unter Annahme eines mittleren täglichen Schlammanfalls auf dem GWK Köln-Stammheim über den Probenahmezeitraum von ca. 45 t TS/d ergibt sich eine DEHP-Fracht im ausgefaulten Schlamm von 3.465 g/d. Für das KW Düsseldorf ergibt sich bei einem durch-

schnittlichen Schlammanfall von 23 t TS/d eine DEHP-Fracht im Schlamm von 1.564 g/d. Wegen der zum Teil nur mäßigen Datenlage für die Schlammkonzentrationen und dem zeitlichen Versatz zwischen Abwasser- und Schlammbeobachtung sind die einzelnen Frachten nur bedingt in Bezug zueinander zu setzen. Festhalten lässt sich aber, dass für DEHP sowohl ein biologischer Abbau als auch eine reine Adsorption an den Belebtschlamm auftritt.

Tab. 35
DEHP-Konzentrationen im Schlamm der Kläranlagen

Messungen des LUA NRW Stichproben in 2001	DEHP [mg/kg]
GWK Köln-Stammheim, Median entw. Schlamm (n = 5)	77
KW Düsseldorf-Süd, Stichprobe (n = 1)	68

3.3.1.4 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

In Tab. 36 sind die Messwerte des Forschungsvorhabens mit Literaturdaten vergleichend gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Zulaufkonzentrationen gut mit den Literaturdaten überein-

stimmen. Die Ablaufkonzentrationen weichen besonders für das GWK Köln-Stammheim von den Literaturwerten ab. Diese Tatsache ist aber ggf. auf die bereits angesprochene Blindwertproblematik bei der DEHP-Bestimmung im unteren Konzentrationsbereich zurückzuführen.

Tab. 36
Vergleich der Messwerte mit Literaturdaten

	DEHP Düsseldorf [µg/l]	DEHP Köln [µg/l]	DEHP Literatur [s. Kap. 2.2.7] [µg/l]
Konzentration Zulauf	40	34	45
Konzentration Ablauf	0,16	1,51*	0,080
Eliminationsrate aus Medianwerten	> 99 %	> 95 %	> 99 % (errechnet)

* Verdacht auf zu hohen Blindwert bei der Analyse

3.3.2

Bewertung der Ergebnisse

3.3.2.1

Bewertung der Reduzierung über die Kläranlage und weiterer Umgang mit DEHP

DEHP gilt, wie im Literaturteil beschrieben, unter aeroben und anaeroben Bedingungen als biologisch abbaubar. Diese Tatsache lässt sich durch die ermittelten Messwerte belegen. Allerdings konnten auch im Schlamm der Klärwerke erhebliche Konzentrationen an DEHP nachgewiesen werden. In der Kläranlage ist somit von einer Kombination von Abbau und Rückhalt durch Adsorption am Belebtschlamm auszugehen.

Eine genauere Bilanzierung des DEHP in der Kläranlage kann nur anhand weiterer Messungen in den einzelnen Verfahrensschritten der Kläranlage erfolgen, wie es für den zweiten Projektteil vorgesehen ist.

3.3.2.2

Bewertung der Ablaufkonzentrationen

Die Ablaufkonzentrationen des DEHP liegen unter Berücksichtigung der Blindwertproblematik im Bereich $\leq 0,32 \mu\text{g/l}$. Unter Berücksichtigung von Konzentrationen in Oberflächengewässern von bis zu $1,2 \mu\text{g/l}$ (siehe Kap. 2.2.7) sind auch die Kläranlagen als nicht unerheblicher Eintragspfad für DEHP zu beachten. DEHP befindet sich als endokriner Stoff im Anhang X der EU WRRL und wird dort als prioritär gefährlicher Stoff geführt. Für solche Stoffe sollen, wenn sie wie DEHP anthropogen sind, Konzentrationen nahe Null erreicht werden. Inwieweit dieses bei der ubiquitären Verteilung des DEHP möglich ist, bleibt fraglich. Die Emission der Kläranlagen über den Wasserweg weiter zu verbessern, scheint bei den Abbauraten von mehr als 99 % zunächst unwahrscheinlich. Jedoch ist eine Betrachtung der möglichen Metabolite des DEHP und weiterer Weichmacher zu berücksichtigen.



3.4 Organische Zinnverbindungen

3.4.1 Darstellung der Ergebnisse

3.4.1 Darstellung der Ergebnisse

Die Abwässer der beiden Klärwerke Köln und Düsseldorf wurden im Messblock A auf 7 Organozinnverbindungen untersucht. Dabei handelte es sich um Tetra-butylzinn und die Kationen Tributyl-, Dibutyl-, Monobutyl-, Dioctyl-, Tricyclohexyl- und Triphenylzinnkation.

organischen Verbindungen lagen sowohl im Zulauf als auch im Ablauf unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,010 µg/l. Dibutylzinn wurde in allen Zulaufproben nachgewiesen. Die Substanz konnte in den 24h-Mischproben mit einem Medianwert von 0,48 µg/l gemessen werden, in den Abläufen vom selben Tag lagen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze.

3.4.1.1 Ergebnisse für die Messstellen des Wasserwegs

In den Abwässern des GWK Köln konnten Positivbefunde nur für das Dibutyl- und das Monobutylzinnkation detektiert werden, die anderen 5 zinn-

Die Konzentrationen von Monobutylzinn lagen im Zulauf um etwa die Hälfte niedriger als für Dibutylzinn, im Ablauf konnten jedoch noch geringe Konzentrationen nachgewiesen werden. Die Messwerte für Mono- und Dibutylzinn sind für Köln in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tab. 37
Nachweis des Dibutylzinnkations in den Abwässern des GWK Köln-Stammheim

	Probe-nahmeart	Anzahl der Probe-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal-wert [µg/l]	Median* [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	7	0,01	0,90	0,48
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	-	0,01	-	-
Ablauf ZK	Stichprobe	2	2	0,01	0,08	0,06
Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,01	-	-

* Bei nur zwei Messwerten entspricht der Median dem Mittelwert

Tab. 38
Nachweis des Monobutylzinnkations in den Abwässern des GWK Köln-Stammheim

	Probe-nahmeart	Anzahl der Probe-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal-wert [µg/l]	Median* [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	7	0,01	0,37	0,23
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	5	0,01	0,02	0,02
Ablauf ZK	Stichprobe	2	2	0,01	0,04	0,03
Ablauf NK	Stichprobe	2	2	0,01	0,01	0,01

* Bei nur zwei Messwerten entspricht der Median dem Mittelwert

Auch in den Abwässern des KW Düsseldorf konnten von den untersuchten Organozinnverbindungen nur Di- und Monobutylzinn oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,010 µg/l nachgewiesen werden.

Die Konzentrationen für Dibutylzinn in den 24h-Zulaufmischproben liegen mit einem Medianwert von 0,10 µg/l deutlich unter den in Köln nachgewiesenen Konzentrationen. In den Abläufen

konnte es wiederum nicht nachgewiesen werden.

Monobutylzinn wurde in Düsseldorf sowohl in allen Zulauf- als auch in allen Ablaufproben oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen.

Die Messwerte für Mono- und Dibutylzinn sind für das KW Düsseldorf-Süd in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tab. 39

Nachweis des Dibutylzinnkations in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median* [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	7	0,01	0,10	0,10
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	-	0,01	-	-
Ablauf VK	Stichprobe	2	2	0,01	0,07	0,07
Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,01	-	-
Hauptsammler Süd	Stichprobe	1	1	0,01	0,10	-
Hauptsammler Mitte	Stichprobe	1	1	0,01	0,10	-

* Bei nur zwei Messwerten entspricht der Median dem Mittelwert

Tab. 40

Nachweis des Monobutylzinnkations in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median* [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	7	0,01	0,40	0,20
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	7	0,01	0,08	0,07
Ablauf VK	Stichprobe	2	2	0,01	0,10	0,10
Ablauf NK	Stichprobe	2	2	0,01	0,07	0,07
Hauptsammler Süd	Stichprobe	1	1	0,01	0,09	-
Hauptsammler Mitte	Stichprobe	1	1	0,01	0,3	-

* Bei nur zwei Messwerten entspricht der Median dem Mittelwert

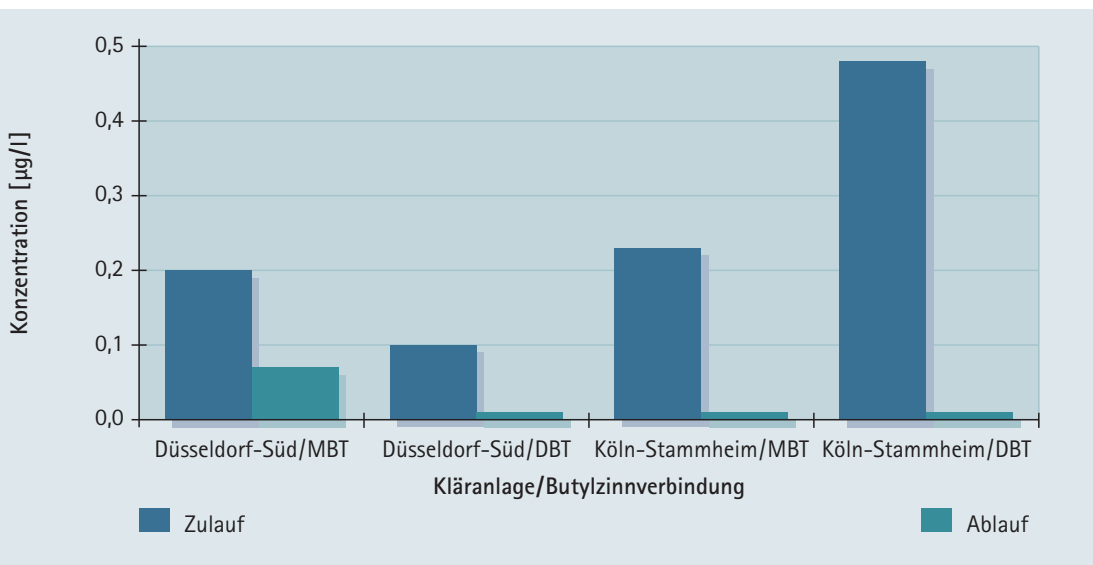
3.4 Organische Zinnverbindungen

3.4.1 Darstellung der Ergebnisse

In Abb. 18 ist die Elimination von Mono- und Dibutylzinn grafisch für die beiden untersuchten Kläranlagen dargestellt. Für Dibutylzinn findet man im Ablauf keine Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze; somit kann von einer Elimination bis zu 98 % (GKW Köln-Stammheim) ausgegangen werden. Bei Monobutylzinn findet man in dem

KW Düsseldorf nur eine Elimination von 65 %, bezogen auf den Medianwert, berechnet aus den 24h-Mischproben. In Köln lagen die Zulaufwerte von Monobutylzinn ähnlich zu den Werten des KW Düsseldorf. Die Eliminationsrate war hier jedoch mit mehr als 90 % wesentlich höher.

Abb. 18
Elimination von Mono (MBT)- und Dibutylzinn (DBT) in den Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblock A



3.4.1.2 Zinnorganische Verbindungen im Faulschlamm

Für das GKW Köln-Stammheim liegen für die Jahre 2001 und 2002 einige Werte aus Faulschlammstichproben bezüglich der untersuchten Organozinnverbindungen vor. Die Untersuchungen wurden vom LUA NRW durchgeführt. Zusätzlich zum Triphenylzinnkation wurde hier Monoöctylzinn mit in das Untersuchungsprogramm aufgenommen.

Die Tab. 41 gibt den Medianwert aus den einzelnen Stichproben wieder. Für das KW Düsseldorf-Süd liegt nur das Ergebnis zu einer Faulschlammprobe vor.

Tetrabutylzinn und Tricyclohexylzinn konnten weder in Köln noch in Düsseldorf nachgewiesen werden, zusätzlich konnte in einer Probe aus Düsseldorf auch kein Dioctylzinn gemessen werden. Für die anderen Organozinnverbindungen wurden jedoch Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze

nachgewiesen; wie in der flüssigen Phase wurden für Dibutyl- und Monobutylzinn die höchsten Konzentrationen gemessen.

Der Vergleich mit Literaturwerten zeigt (Tab. 42), dass die gemessenen Werte tendenziell unterhalb des Medianwerts

für 53 Faulschlammproben aus deutschen Kläranlagen liegen. Für verschiedene hessische Kläranlagen konnte eine deutliche Abnahme der TBT-Konzentration von 1995 – 1998 festgestellt werden.

Tab. 41

Belastungen des Faulschlammes mit Organozinnverbindungen

	Köln	Konzentration Median [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Fracht Median [g/d]	Düsseldorf	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Fracht [g/d]
Tetrabutylzinn	n = 5	< 5	< BG	n = 1	< 5	< BG
Tributylzinn	n = 5	40	2,0	n = 1	68	1,2
Dibutylzinn	n = 5	379	18	n = 1	290	5,1
Monobutylzinn	n = 5	151	7,8	n = 1	716	12
Monooctylzinn	n = 5	38	1,8	n = 1	28	0,5
Dioctylzinn	n = 5	29	1,4	n = 1	< 5	< BG
Tricyclohexylz.	n = 5	< 10	< BG	n = 1	< 10	< BG

Tab. 42

Faulschlammproben, Vergleich mit Literaturdaten [Umweltbundesamt 2000]

	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{kg}$] Median (n=5) Eigene Werte	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	
Tetrabutylzinn	< 5	< BG	
Tributylzinn	40	300 (1995) 44 (1998)	verschiedene hessische Kläranlagen
Dibutylzinn	379	630 Max-Werte von bis zu 3.338	deutsche Kläranlagen (Median n=53) Kläranlagen in NRW
Monobutylzinn	151	380	deutsche Kläranlagen (Median n=53)

3.4 Organische Zinnverbindungen

3.4.2 Bewertung der Ergebnisse

3.4.2 Bewertung der Ergebnisse

3.4.2.1 Bewertung der Messergebnisse und der Elimination

Tributylzinn, welches vor allem als Bestandteil von Antifoulingfarben und als Konservierungsmittel bei Dispersionsfarben eingesetzt wurde, findet heute in Deutschland keine Verwendung mehr, jedoch ist in der EU noch ein eingeschränkter Einsatz dieser Substanz erlaubt. Ebenso wird z. B. in den Niederlanden noch Triphenylzinn in der Landwirtschaft eingesetzt [Müller, 2002].

Beide Substanzen konnten in den untersuchten Kläranlagen in der wässrigen Phase nicht nachgewiesen werden. Dieses könnte an den Anwendungsbeschränkungen und somit an einem verringerten möglichen Eintrag in die Kläranlage liegen. Allerdings ist ein Nachweis von TBT im Faulschlamm möglich, auch wenn die Konzentrationen im Zulauf unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. TBT wird mit 97,5 % fast quantitativ an den Klärschlamm gebunden [Umweltbundesamt 2000] und reichert sich somit dort in Konzentrationen an, die analytisch nachweisbar sind.

Tetrabutylzinn wird in der Industrie nur als Ausgangsprodukt für die Mono-, Di- und Tributylzinnverbindungen verwendet; daher sollte ein Austreten in die Umwelt schon bei der Produktion vermieden werden. Es konnte weder in der wässrigen Phase noch im Schlamm nachgewiesen werden. Das Haupteinsatzgebiet von Organozinnverbindungen ist die Verwendung als Stabilisatoren und Katalysatoren in PVC mit 57 %

[Umweltbundesamt 2000]. Hierfür werden die Mono- und Diorganozinnverbindungen eingesetzt. Im PVC werden diese Organozinn-Stabilisatoren in die entsprechenden Chloride umgewandelt, die dann bei Anwendung der Kunststoffprodukte aus diesen eluieren können [BGVV, 2000]. Da die Kunststoffe ubiquitär eingesetzt werden, ist es nachvollziehbar, dass die Substanzen im Zulauf der Kläranlagen nachweisbar sind. Auf Grund der zunehmenden Wasserlöslichkeit der Organozinnverbindungen mit sinkender Anzahl der organischen Gruppen (z. B. Butyl) ist zu erklären, dass für Monobutylzinn noch höhere Konzentrationen im Ablauf nachweisbar sind. Doch stellt auch für die Mono- und Dibutylzinnverbindungen der Faulschlamm eine erhebliche Senke dar, wie den Ergebnissen der Faulschlammproben zu entnehmen ist.

3.4.2.2 Weiterer Umgang mit den zinnorganischen Verbindungen

Für weitere Forschungsvorhaben ist die Bilanzierung der Mono- und Diorganozinnverbindungen von besonderem Interesse, da sie einerseits hauptsächlich eingesetzt werden; andererseits ist bekannt, dass sie teilweise aus den Produkten wieder freigesetzt werden und somit im Zulauf der Kläranlage in nicht unerheblichen Konzentrationen auftreten können. Des Weiteren können die Monoorganozinnverbindungen auf Grund ihrer relativ guten Wasserlöslichkeit auch noch im Ablauf der Kläranlage nachgewiesen werden. Somit ist eine Bilanzierung für die einzelnen Verfahrensstufen der Kläranlage mit Einzelwerten, die oberhalb der Bestimmungsgrenze des Analyseverfahrens liegen, möglich.

3.5.1

Darstellung der Messergebnisse

Die Abwässer der Klärwerke Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd wurden in den Messblöcken B und C auf das Desinfektionsmittel Triclosan untersucht. Triclosan ist der Trivialname für die chlororganische Verbindung 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, ein weißes kristallines Pulver, welches in Konzentrationen von max. 0,3 % in Desodorantien und als Konservierungsmittel in Cremes eingesetzt wird. In medizinisch genutzten Salben kann die Konzentration auch 1 % betragen [Rote Liste, 2002]. Daneben findet es Anwendung in Textilien, Haushaltstüchern, Haushaltsreinigern und als Additiv für Putze und Farben in Feuchträumen. Triclosan wirkt gegen grampositive und gramnegative Keime sowie gegen Pilze und Hefen. Untersuchungen von Wasserpflanzen unterhalb der Abwassereinleitung eines Vorfluters zeigen, dass diese Substanz bioakkumuliert [Schullerer, 2003].

Triclosan konnte in allen Proben des Kölner Abwassers für die Messblöcke B und C in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

Der Medianwert von Triclosan für die 24h-Mischproben im Zulauf liegt bei 7,7 µg/l, berechnet aus den 12 Proben für den Messblock B und C. Grafisch ist der Verlauf in Abb. 19 dargestellt. Für die Ablaufwerte ergibt sich ein Medianwert von 0,26 µg/l und ein Mittelwert von 0,30 µg/l. Die maximal gemessene Konzentration im Ablauf beträgt 0,58 µg/l.

Vergleicht man den Medianwert, ermittelt aus den 24h-Zulauf-Mischproben, mit den Stichproben aus der Zwischenklärung, wird erkennbar, dass schon ein erheblicher Anteil von Triclosan in der ersten Belebungsstufe eliminiert wird (Abb. 20). Auch zeigt sich, dass durch die biologische Filtrationsanlage nochmals eine Reduzierung der Triclosan-Konzentration in den Vorfluter erzielt wird (Abb. 21).



3.5 Desinfektionsmittel Triclosan

3.5.1 Darstellung der Messergebnisse

Abb. 19
Triclosan-Konzentrationen des Zu- und Ablaufs des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke B und C

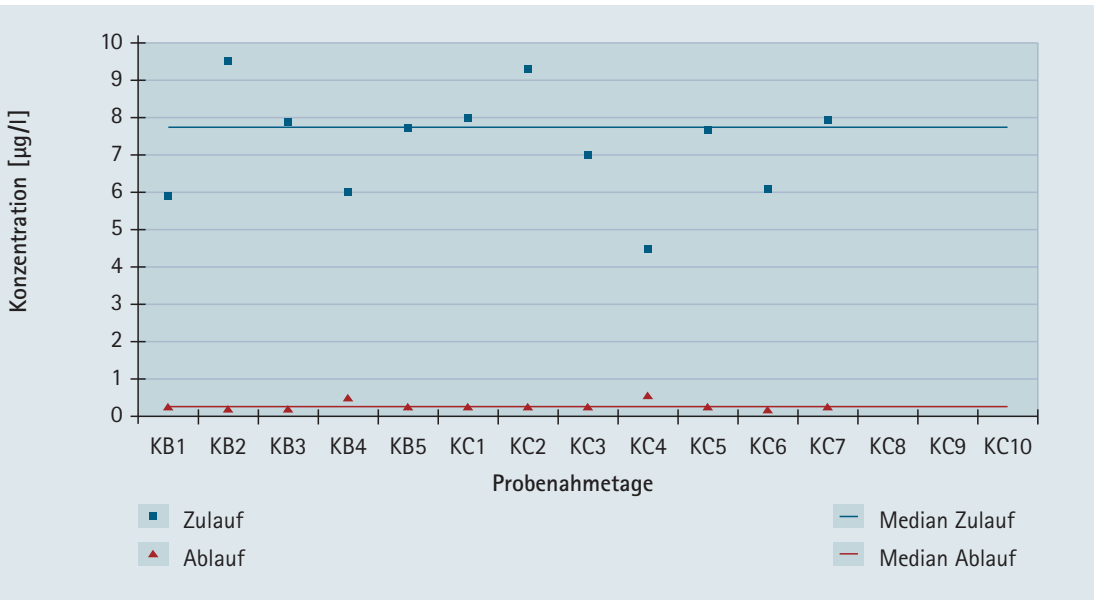


Abb. 20
Vergleich der Konzentrationen von Triclosan vor und nach der A-Stufe, GWK Köln-Stammheim, Messblöcke B und C

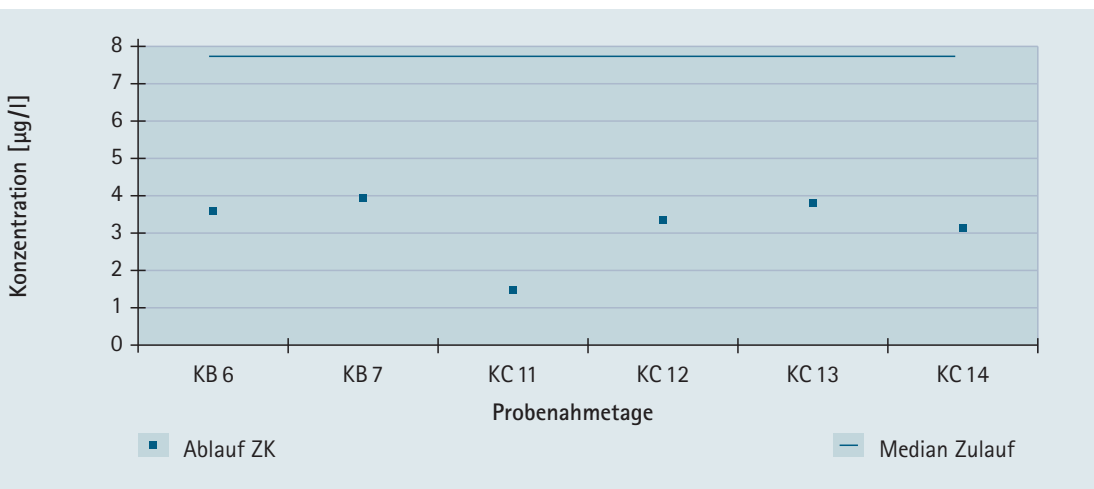
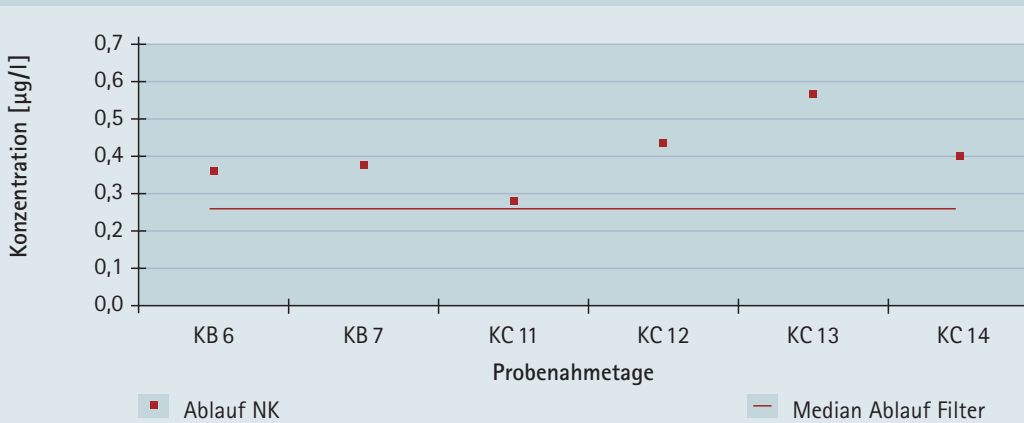


Abb. 21

Vergleich der Konzentrationen von Triclosan in den Stichproben Ablauf NK und dem Medianwert der 24h-Mischproben Ablauf Filtration, GWK Köln-Stammheim, Messblöcke B und C



Auch in den Abwässern des KW Düsseldorf-Süd konnte in allen untersuchten Proben das Desinfektionsmittel Triclosan nachgewiesen werden. Die Triclosan-Konzentrationen im Zulauf unterscheiden sich in den zwei Messblöcken B und C erheblich voneinander. Während im Messblock B der Medianwert für die 24h-Mischproben bei 1,6 µg/l liegt, steigt dieser Wert im Messblock C auf 4,8 µg/l an (Abb. 22). Dies entspricht einem Anstieg um 300 %. Im Messblock C wurden jeweils vier 24h-Mischproben aus dem Hauptsammler Süd mit hohem industriellen Abwasseranteil und aus dem Hauptsammler Mitte, der hauptsächlich kommunales Abwasser führt, genommen. Mit Ausnahme eines Tages ist die Konzentration an Triclosan, die über die Hauptsammler der Kläranlage

zugeführt wird, nahezu identisch, so dass nicht geklärt werden konnte, ob der Anstieg der Triclosan-Konzentration im Frühjahr 2003 auf das industrielle Abwasser oder das kommunale Abwasser zurückzuführen ist.

In den Ablaufkonzentrationen findet sich der deutliche Anstieg der Zulaufkonzentrationen von Messblock B zu C nicht wieder. Hier liegt der Median für den Messblock B bei 0,10 µg/l und für den Messblock C bei 0,14 µg/l. Dieses zeigt, dass durch die vorhandenen Verfahrensstufen der Kläranlage höhere Zulaufkonzentrationen an Triclosan eliminiert werden können, dass aber auch bei niedrigeren Zulaufkonzentrationen keine 100 %ige Elimination erfolgt.

3.5 Desinfektionsmittel Triclosan

3.5.1 Darstellung der Messergebnisse

Abb. 22

Triclosan-Konzentrationen im Abwasser des Zu- und Ablaufs des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke B und C

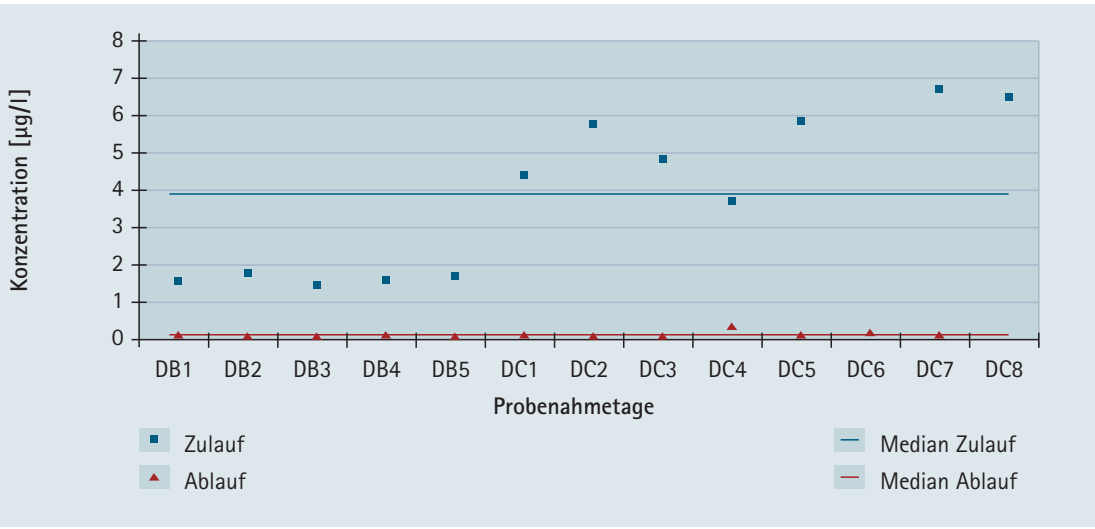
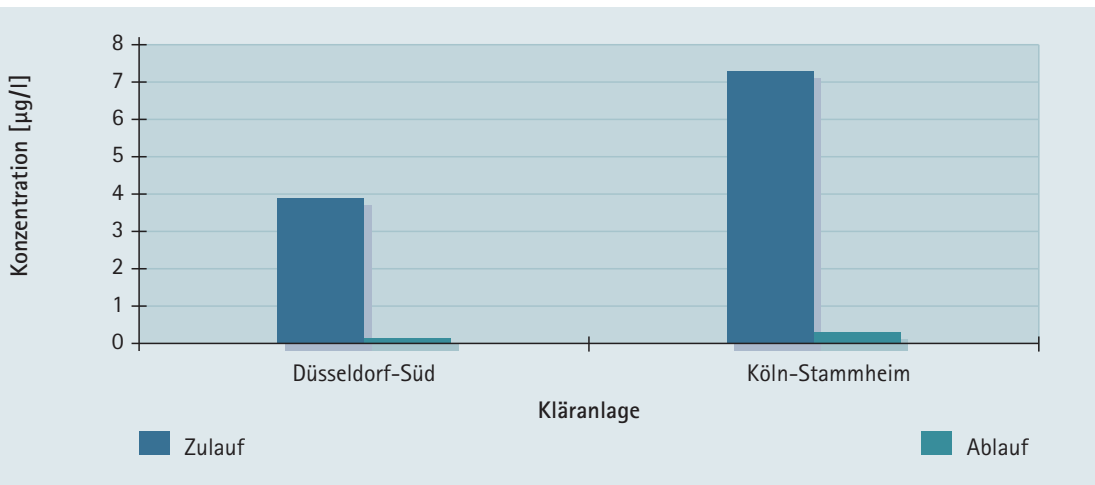


Abb. 23

Elimination von Triclosan in den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke B und C



Die Eliminationsleistung für Triclosan der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, bezogen auf den Medianwert der 24h-Gesamtzu- und -ablaufproben, beträgt für beide Anlagen in etwa 97 % (Abb. 23).

weisen. Dieses entspricht bei einer Schlammmenge von ca. 45 t/TS d einer Triclosanfracht von ca. 380 g/d.

3.5.1.1

Ergebnisse im Faulschlamm

Wie die Untersuchung einer Klärschlammprobe zeigt, wird Triclosan durch Adsorptionseffekte an den Schlamm eliminiert. Für das GWK Köln-Stammheim konnte das LUA in einer Klärschlammprobe 8.500 µg/kg Triclosan, bezogen auf die TS, nach-

3.5.1.2

Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Der Vergleich der vorgestellten Werte mit den Werten von Schullerer u. a. [2003] zeigt, dass die Konzentrationswerte für Triclosan in den Klärwerken Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd höher liegen als die in den neun untersuchten Kläranlagen in Baden-Württemberg (Tab. 43).

Tab. 43

Triclosan-Konzentrationen in verschiedenen Matrices

		Triclosan N=9 KA [Schullerer u. a., 2003]	Triclosan N=2 KA
Zulauf	µg/l	0,030 – 1,480	1,460 – 9,510
Ablauf	µg/l	0,005 – 0,100	0,100 – 0,580
Klärschlamm	µg/kg	43 – 5.070	8.500

3.5 Desinfektionsmittel Triclosan

3.5.2 Bewertung der Ergebnisse

3.5.2 Bewertung der Ergebnisse

3.5.2.1 Bewertung der Elimination und der Ablaufkonzentrationen

Sowohl die im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen als auch die Ergebnisse von Schullerer u. a. [2003] zeigen, dass Kläranlagen zwar Triclosan zu über 90 % entfernen, aber trotzdem einen Eintragspfad hierfür in die Umwelt darstellen. Zum einen finden sich geringe Konzentrationen in allen Ablaufproben, zum anderen kann Triclosan, solange es noch zur Nutzung von Klärschlamm in der Landwirtschaft kommt, über diesen Pfad in die Umwelt eingetragen werden.

Des Weiteren zeigten die Untersuchungen in Baden-Württemberg, dass es auch zu Bioakkumulationen in der Pflanzenwelt kommt. Auf aquatische Organismen wirkt Triclosan zudem toxisch.

Es besteht auch die Möglichkeit, dass durch den permanenten Eintrag von geringen Konzentrationen an Triclosan in die Umwelt die bakterizide Wirkung von Triclosan durch Resistenzbildung verloren geht. Bei der geführten Diskussion zur Vermeidung des Eintrags von Triclosan über den Ablauf von Kläranlagen in die aquatische Umwelt darf der Aspekt nicht außer Acht gelassen werden, dass es im Grunde besser wäre, diesen Stoff erst gar nicht in das Abwasser einzutragen. Die Frage stellt sich, wie bei vielen anderen Stoffen auch, inwieweit der Einsatz reduziert oder durch Ersatz von leicht abbaubaren Verbindungen ersetzt werden könnte.

3.5.2.2 Weiterer Umgang mit Triclosan

Triclosan zählt zu den chlororganischen Verbindungen, die in der Regel in der Umwelt schlecht abgebaut werden. Zudem wird von Verunreinigungen von Triclosan mit chlorierten Dibenzodioxinen und -furanen berichtet [Römpp, 2002]. Es sollte somit ein Eintrag in die aquatische Umwelt über die Kläranlagen vermieden werden. Dass dies mit den bisherigen Verfahren nicht zu 100 % möglich ist, zeigen die Untersuchungen.

Die Betrachtung von Triclosan sowie von weiteren Desinfektionsmitteln in weiteren Forschungsvorhaben ist von Interesse, da sowohl die Datenlage über das Auftreten von Triclosan in der Umwelt verhältnismäßig gering ist als auch die mögliche Vermeidung des Eintrags in die aquatische Umwelt durch weitere Reinigungsstufen im Klärprozess weiterer Untersuchungen bedarf.



3.6.1

Darstellung der Messergebnisse

Das Messprogramm beinhaltete zwei Moschusverbindungen aus der Gruppe der Nitromoschusverbindungen (NM), Moschus-Keton und Moschus-Xylol, und zwei Moschusverbindungen aus der Gruppe der polyzyklischen Moschusverbindungen (PCM), AHTN und HHCB. Die zwei ausgewählten Verbindungen jeder Gruppe stellen die absatzstärksten Vertreter ihrer Gruppe dar.

In allen Proben des Kölner Abwassers für die Messblöcke B und C konnten die polyzyklischen Moschusverbindungen AHTN und HHCB in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Dies gilt sowohl für die Zulauf- als auch für die Ablaufproben.

Von den Nitromoschusverbindungen konnten sowohl Moschus-Keton als auch Moschus-Xylol in jeder Abwasserprobe des Zulaufs analysiert werden; in den Abwasserproben des Ablaufs

lag jedoch die Konzentration für Moschus-Xylol unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,002 µg/l. Die Konzentrationen der PCM-Verbindungen liegen im Abwasser des Zulaufs um 1–2 Zehnerpotenzen höher als die der NM-Verbindungen.

Für HHCB wurde im Abwasser des Zulaufs ein Medianwert von 4,6 µg/l analysiert, der Maximalwert lag bei 7,3 µg/l, für AHTN wurde ein Median von 1,1 µg/l und ein Maximalwert von 1,6 µg/l analysiert. Dagegen lag für Moschus-Xylol der Median bei 0,026 µg/l, gemittelt aus den Werten für beide Messblöcke und für Moschus-Keton bei 0,068 µg/l.

Die Werte für die vier Substanzen sind sowohl im Abwasser des Zu- als auch des Ablaufs verhältnismäßig konstant über beide Messblöcke. Die Variationskoeffizienten liegen für den Zulauf unter 35 %, für den Ablauf unter 12 %. Die Eliminationsraten, die sich aus den Medianwerten für den Gesamtzulauf und Ablauf Filter ergeben, sind in Tab. 44 aufgeführt. Des Weiteren sind

Tab. 44

Eliminationsraten der synthetischen Moschusverbindungen im GWK Köln-Stammheim

		Gesamtzu- lauf Median (n = 12)	Ablauf ZK Median (n = 6)	Ablauf NK Median (n = 6)	Ablauf Filter Median (n = 12)	Eliminierungsrate Gesamtzulauf – Ablauf NK [%]
HHCB	[µg/l]	4,6	1,4	1,8	1,3	72
AHTN	[µg/l]	1,1	0,29	0,36	0,24	78
Moschus- Xylol	[µg/l]	0,026	0,005	< 0,002	< 0,002	> 92
Moschus- Keton	[µg/l]	0,068	0,027	0,043	0,035	50

3.6 Moschusverbindungen

3.6.1 Darstellung der Messergebnisse

noch die Messwerte von den Stichproben aus dem Abwasser des Ablaufs der Zwischen- und der Nachklärung aufgeführt.

Die Konzentrationswerte für die Proben des Ablaufs Zwischenklärung zeigen, dass die Elimination der Moschusverbindungen schon zu einem hohen Anteil in der ersten Verfahrensstufe (bestehend aus Rechen, Hochlastbelebung und Zwischenklärung) der Kläranlage erfolgt. In der zweiten Verfahrensstufe kommt es dann wiederum zu einem geringen Anstieg der Konzentrationen, was ggf. auf eine interne Rückbelastung zurückzuführen ist, die zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht näher bestimmt wurde.

Auch in den Abwässern des KW Düsseldorf konnten in allen untersuchten Abwasserproben für die Messblöcke B und C die polyzyklischen Moschusverbindungen AHTN und HHCB in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Dies gilt sowohl für die Zulauf- als auch für die Ablaufproben.

Von den Nitromoschusverbindungen konnten sowohl Moschus-Keton als auch Moschus-Xylol in jeder Abwasserprobe des Zulaufs analysiert werden, in den Abwasserproben des Ablaufs lag jedoch die Konzentration für Moschus-Xylol im Messblock C unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,002 µg/l.

Für das KW Düsseldorf-Süd liegen die Konzentrationen von HHCB und AHTN für das Abwasser des Zulaufs für beide Messblöcke im selben Konzentrationsbereich, im Abwasser des Ablaufs wurden jedoch im Messblock

C höhere Konzentrationen gefunden als im Messblock B, was sich auch auf die Eliminationsraten auswirkt. Für den Messblock B wurden somit Eliminationsraten von $\geq 75\%$ gefunden, für den Messblock C liegen sie mit ca. 60 % etwas niedriger.

Die NM-Verbindungen zeigen auf dem KW Düsseldorf kein einheitliches Bild. Während für Moschus-Xylol im Abwasser des Zu- und Ablaufs für beide Messblöcke die Konzentrationen nahezu identisch sind, finden sich für Moschus-Keton im Messblock B höhere Konzentrationen als im Messblock C. Da die Konzentrationen für Moschus-Keton im Abwasser des Ablaufs für beide Messblöcke mit 0,02 bzw. 0,034 µg/l jedoch ähnlich sind, resultieren daraus extrem unterschiedliche Eliminationsraten für diese Verbindung.

Werden die Ergebnisse aus beiden Messblöcken gemittelt, ergeben sich daraus die in Abb. 24 und Abb. 25 dargestellten synthetischen Moschuskonzentrationen für die Klärwerke Düsseldorf und Köln. Die resultierenden Eliminationsraten zeigt Tab. 46 im nachfolgenden Kapitel.

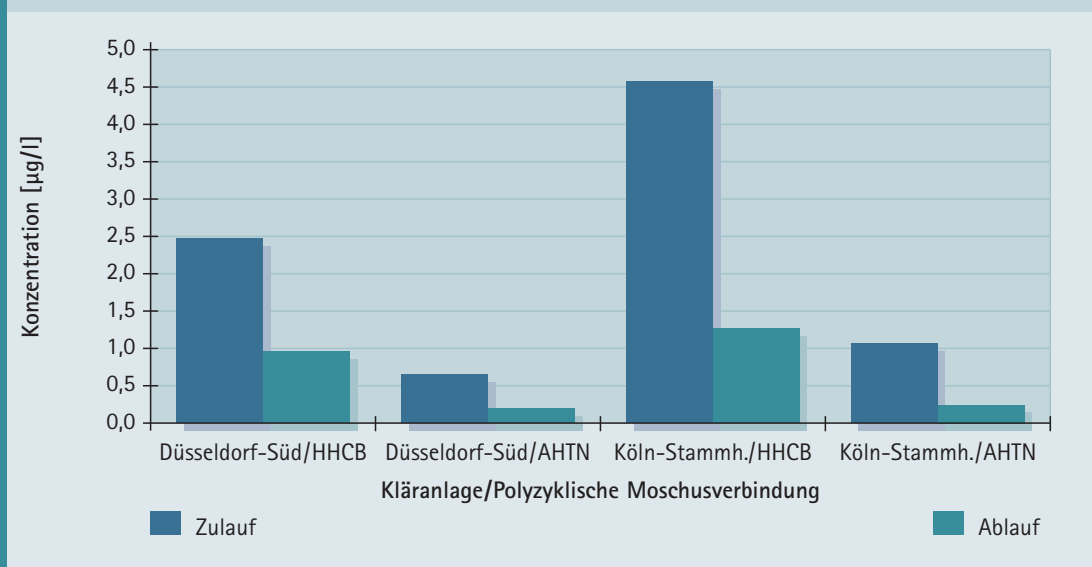
Tab. 45

Eliminationsraten der synthetischen Moschusverbindungen im KW Düsseldorf-Süd

		Gesamt-Zulauf	Gesamt-Zulauf	Ablauf	Ablauf	Eliminierungsrate	
		MBB	MBC	Filter	Filter	Gesamtzulauf –	
		Median	Median	Median	Median	Ablauf NK [%]	
		(n = 5)	(n = 7)	(n = 5)	(n = 7)	MBB	MMC
HHCB	[µg/l]	2,4	2,8	0,59	1,0	75	64
AHTN	[µg/l]	0,65	0,62	0,14	0,24	78	61
Moschus-Xylol	[µg/l]	0,026	0,025	0,003	< 0,002	88	> 92
Moschus-Keton	[µg/l]	0,115	0,039	0,020	0,034	83	13

Abb. 24

PCM-Konzentrationen in den Abwässern des Zu- und Ablaufs der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke B und C

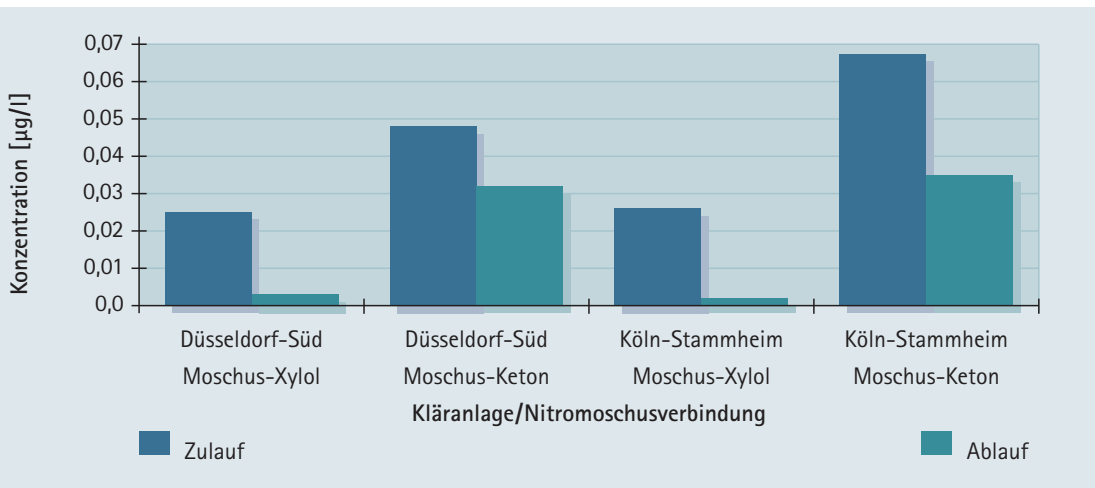


3.6 Moschusverbindungen

3.6.1 Darstellung der Messergebnisse

Abb. 25

NM-Konzentrationen in den Abwässern des Zu- und Ablaufs der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke B und C



3.6.2

Bewertung der Ergebnisse

3.6.2.1

Bewertung der Elimination und der Konzentrationen

Die vier im Messprogramm aufgenommenen Moschusverbindungen konnten mit Ausnahme von Moschus-Xylol in allen Abwasserproben sowohl des Zulaufs als auch des Ablaufs oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden, Moschus-Xylol dagegen nur in den Abwasserproben des Zulaufs. Die höchsten Konzentrationen im Zulauf wurden für die polyzyklische Moschusverbindung HHCB gefunden. Dies korreliert mit den Verbrauchszahlen nach [Balk, 2001], die für HHCB wesentlich höher liegen als für AHTN und die Nitromoschusverbindungen. Der Vergleich der Zu- und Ablaufkonzentrationen zeigt, dass Moschus-Xylol, welches im ng/l Bereich in die Kläranlagen einfließt, gut eliminiert wird; dagegen konnten für HHCB und vor allem für Moschus-Keton nur geringere Eliminierungsraten für die wässrige Phase ermittelt werden. Diese Befunde decken sich auch annähernd mit den von [Eschke u.a., 1994] publizierten Daten

(Tab. 46). Die Eliminationsraten für HHCB liegen hier sogar noch niedriger. Bei Untersuchungen in den USA wurden für alle Moschusverbindungen höhere Eliminierungsraten gefunden [Simonich u.a., 2000]. Ein möglicher Grund dafür könnte eine andere Verfahrensweise der Abwasserreinigung oder Unterschiede in der Abwasserzusammensetzung sein.

Die Eliminierung der synthetischen Moschusverbindungen erfolgt, wie schon in Kapitel 2.3.3 beschrieben, vorrangig über die Adsorption am Klärschlamm. In einer Klärschlammprobe aus dem GWK Köln-Stammheim wurden vom LUA 14 mg/kg TS HHCB und 2,3 mg/kg TS AHTN ermittelt; die Konzentration von Moschus-Xylol lag unter der Bestimmungsgrenze von 6 µg/kg. Bezogen auf den Schlamm-anfall pro Tag wäre, unter Berücksichtigung der Eliminierungsrate von 92 %, eine Moschus-Xylol-Konzentration von ca. 90 µg/kg TS zu erwarten gewesen. Ein möglicher Grund dafür, dass im Klärschlamm kein Moschus-Xylol nachgewiesen werden konnte, ist die Reduzierung der Nitromoschusverbindungen am Klärschlamm zu Aminoverbindungen, welche jedoch nicht im

Tab. 46

Vergleich der Eliminationsraten der Klärwerke Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd mit Literaturwerten

	Köln [%]	Düsseldorf [%]	Simonich u. a. [2000] [%]	Eschke u. a. [1994] [%]
HHCB	72	61	87	34
AHTN	82	71	86	60
Moschus-Xylol	> 92	88	95	82
Moschus-Keton	49	33	81	50

3.6 Moschusverbindungen

3.6.2 Bewertung der Ergebnisse

Rahmen des Projektes analytisch erfasst wurden. Des Weiteren muss bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden, dass die Schlamm- und Wasserproben nicht in einem Messblock genommen wurden. In der Literatur werden Schlammkonzentrationen für AHTN und HHCB zwischen 1 bis 30 mg/kg TS angegeben und für die Moschus-Xylol und Moschus-Keton zwischen Bestimmungsgrenze und 60 µg/kg TS [Balk, 2001].

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Kläranlagen einen Eintragspfad für die synthetischen Moschusverbindungen in die Umwelt darstellen. Auf Grund der hohen $\log P_{ow}$ -Werte kommt es bei dieser Verbindungsgruppe zur Bioakkumulation; des Weiteren sind die Stoffe ubiquitär nachweisbar. Diese Erkenntnisse beeinflussten, dass die Verbrauchszahlen im Zeitraum von 1992 – 1998 um bis zu 70 % abgenommen haben.

Ein für die Moschusverbindungen durchgeführtes Umwelt-Risiko-Assessment [Balk, 2001] ergab weder für Oberflächengewässer und Sedimente noch für Fische ein MEC/PNEC-Verhältnis größer 1. Bezogen auf diese Untersuchungen kann von einem geringen Risiko für die Umwelt nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse ausgegangen werden.

3.6.2.2

Weiterer Umgang mit den synthetischen Moschusverbindungen

Die Moschusverbindungen werden im Abwasser des Zulaufs der Kläranlage in höheren Konzentrationen nachgewiesen als im Ablauf; somit findet eine Eliminierung statt, die aber besonders für HHCB und Moschus-Keton nicht als zufriedenstellend angesehen werden kann. Bei der Untersuchung von Stichproben im Abwasser des Ablaufs der Zwischenklärung und der Nachklärung (Tab. 44) konnte gezeigt werden, dass es zu einer Erhöhung der Konzentrationen innerhalb des Wasserweges kommt. Hier sollten im Rahmen von Bilanzierungen mögliche Rückbelastungen wie z. B. Prozesswässer oder Schlammrückführungen untersucht werden.

Die Unterbindung des Eintrags von bioakkumulierenden Stoffen in die Umwelt sollte weiter verfolgt werden. Somit stellen die Moschusverbindungen eine Substanzklasse dar, die von hohem Interesse für die Abwasserreinigung ist, auch wenn zum jetzigen Stand keine umfassende Risikoabschätzung für die Umwelt möglich ist.

3.7.1 Darstellung der Ergebnisse

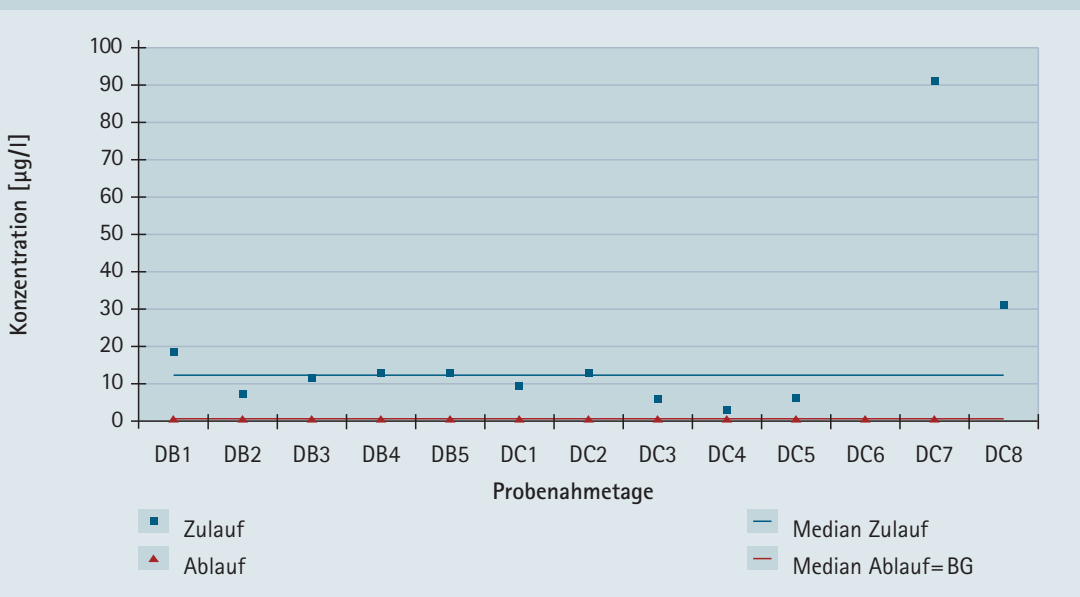
3.7.1.1 Ergebnisse im Zu- und Ablauf

In Abb. 26, Abb. 27 und Abb. 28 sind die Zulauf- und Ablaufkonzentrationen der beiden untersuchten Kläranlagen dargestellt. Dabei wurde in der Abb. 26 der gesamte Bereich der Messergebnisse im Zulauf des KW Düsseldorf abgebildet, in der Abb. 27 nur der gängige Bereich bis 20 µg/l. Auf diese Weise konnten sowohl die extrem hohen Konzentrationen an den Tagen DC7 und DC8 verdeutlicht werden als auch die Schwankungsbreite der gängigen Konzentrationen übersichtlich dargestellt werden. Den Abbildungen ist zu entnehmen, dass im Zulauf auf beiden Klärwerken in allen Proben Konzentrationen an Bisphenol A nach-

weisbar sind. Auf dem KW Düsseldorf lag der Median der Zulaufkonzentrationen insgesamt über dem des GWK Köln-Stammheim. In den Abläufen der Klärwerke sind die Konzentrationen in allen Proben bis auf eine Ausnahme (Probenahmetag DB3 Düsseldorf: 0,4 µg/l) unterhalb oder gleich der Bestimmungsgrenze von 0,3 µg/l. Die extreme Zulaufkonzentration von 91 µg/l in der 24h-Mischprobe am Tag DC7 lässt auf eine verstärkte Einleitung von Bisphenol A schließen. Bei der Zulaufwassermenge von 87.310 m³/d errechnet sich daraus eine Fracht von 7,9 kg/d.

In Tab. 47, 48, 49 und 50 sind die Mediane und Maxima der Zu- und Ablaufmessungen der beiden Messreihen auf den Klärwerken zusammengestellt.

Abb. 26
Bisphenol A-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke B und C



3.7 Bisphenol A

3.7.1 Darstellung der Ergebnisse

Abb. 27
Bisphenol A-Konzentrationen im Zu- und Ablauf
des KW Düsseldorf-Süd (bis 20 µg/l), Messblöcke B und C

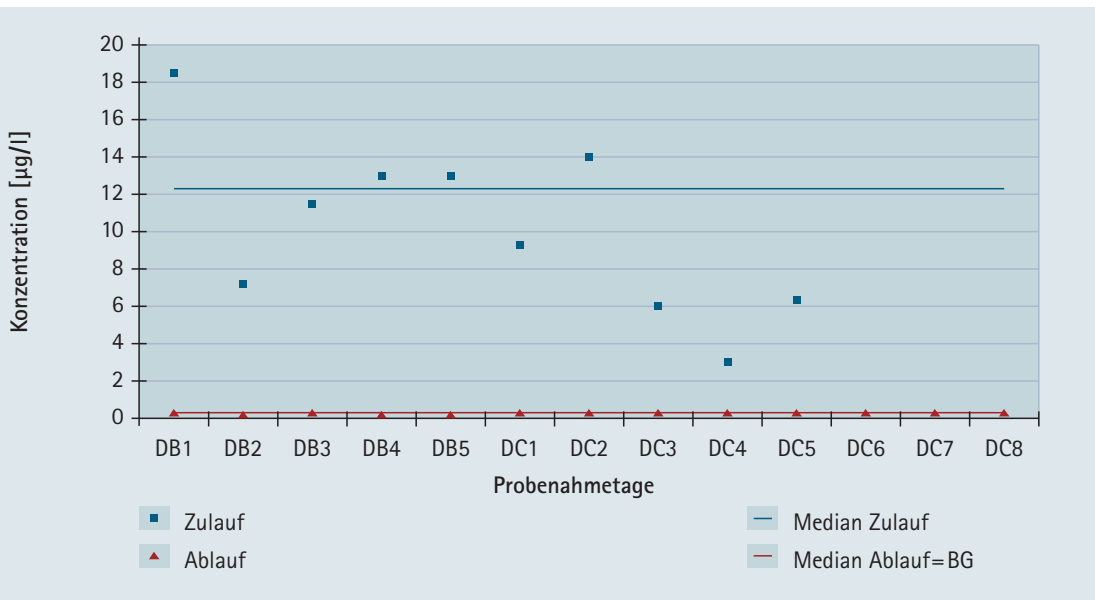
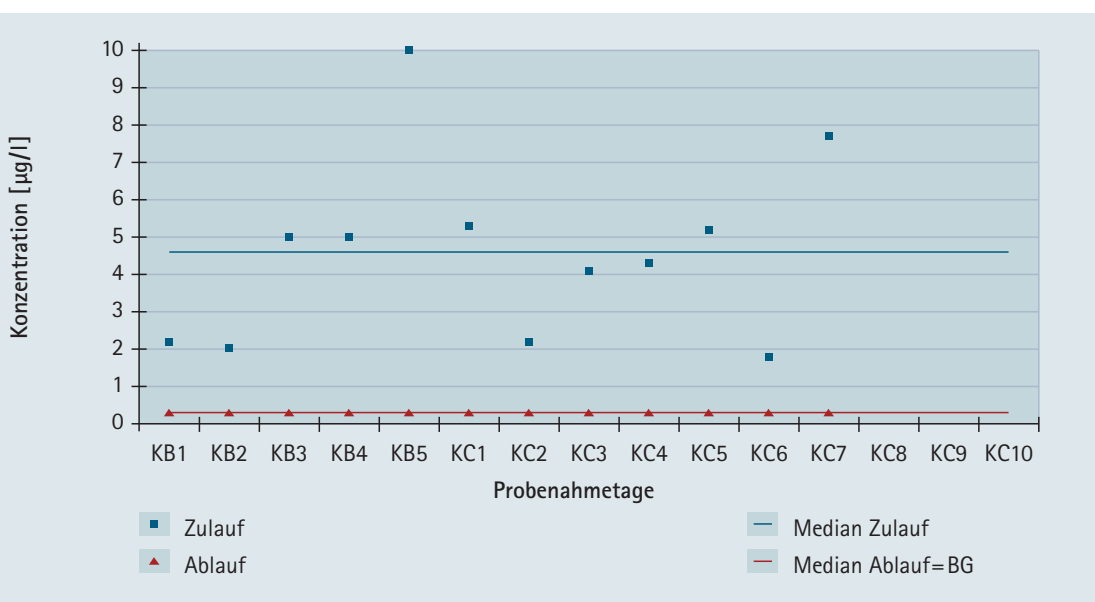


Abb. 28
Bisphenol A-Konzentrationen im Zu- und Ablauf
des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke B und C



Tab. 47

Mediane der Bisphenol A-Zu- und Ablaufkonzentrationen, KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	12	12	0,3	91,0	12,3
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	12	2	0,3	0,4	< 0,3
Eliminationsrate aus Medianwerten						> 97 %

Tab. 48

Mediane der Bisphenol A-Zu- und Ablaufkonzentrationen, GKW Köln-Stammheim

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	12	12	0,3	10	4,6
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	12	-	0,3	0,3	< 0,3
Eliminationsrate aus Medianwerten						> 93 %

Tab. 49

Mediane der Bisphenol A-Frachten des KW Düsseldorf-Süd

	Probenahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7.945	1162
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	66	< 25
Eliminationsrate aus Medianwerten			> 97 %

Tab. 50

Mediane der Bisphenol A-Frachten des GKW Köln-Stammheim

	Probenahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	1.854	864
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	109	< 52
Eliminationsrate aus Medianwerten			> 93 %

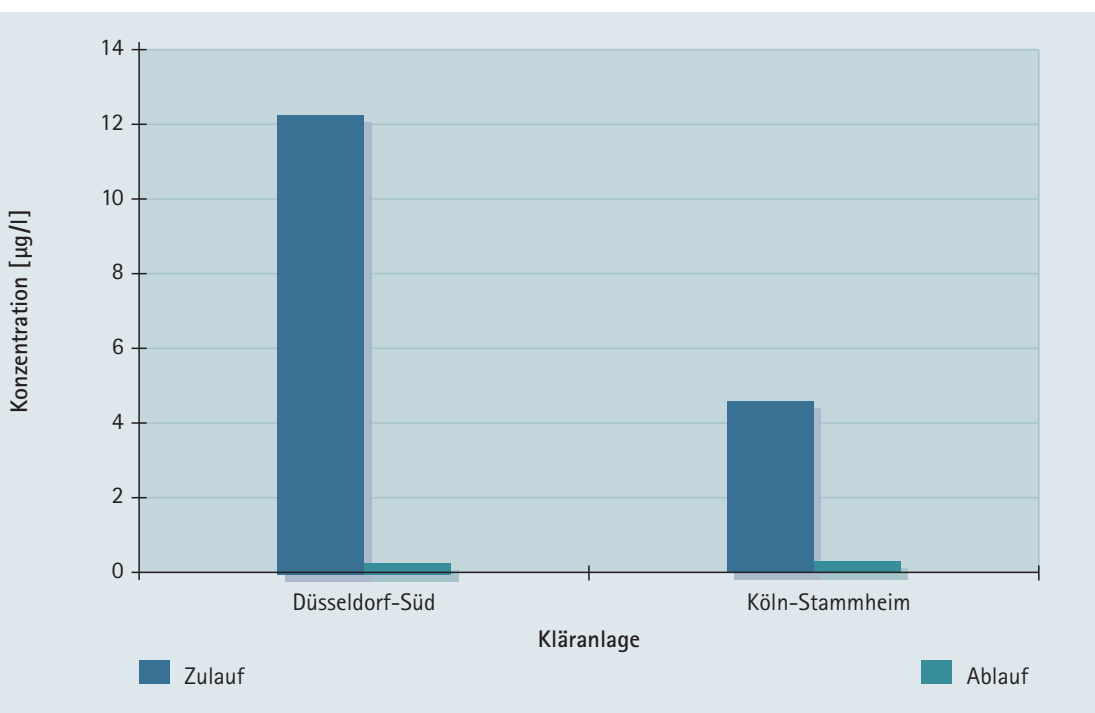
3.7 Bisphenol A

3.7.1 Darstellung der Ergebnisse

Für die Kläranlagen zeigt sich sowohl bei der konzentrationsmäßigen als auch bei der frachtmäßigen Betrachtung eine Elimination des Bisphenol A von 97 %

bzw. 93 %. In der Abb. 29 sind die Mediane der Zu- und Ablaufkonzentrationen der untersuchten Kläranlagen vergleichend zusammengestellt.

Abb. 29
Elimination von Bisphenol A in den Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke B und C



3.7.1.2 Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserwegs

In der Tab. 51 sind die Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd zusammengefasst.

Die Konzentrationen des industriell geprägten HS Süd liegen im Median nur leicht über denen des kommunal geprägten HS Mitte. Allerdings liegt das Maximum des HS Süd mit 52 µg/l deutlich über dem des HS Mitte. Es lässt sich somit eine leicht steigende

Tendenz des Bisphenol A bezüglich industrieller Einleitungen feststellen. Auch die extreme Zulaufkonzentration im Ablauf des Sandfangs von 92 µg/l ist eher infolge einer hohen industriell geprägten Einleitung, als einer starken Schwankung der Konzentration des häuslich geprägten Abwassers zu erwarten.

Die Proben aus dem Ablauf der Vorklärung liegen im Bereich des Medians der Proben aus dem Ablauf Sandfang. Auch hier ist mit 50 µg/l an einem Tag eine extrem hohe Konzentration aufge-

Tab. 51

Bisphenol A-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
HS Süd (industriell)	24 h MP	4	4	0,3	52,0	33,0
HS Mitte (kommunal)	24 h MP	3	3	0,3	28,0	26,0
Ablauf VK	Stichprobe	3	3	0,3	50,0	15,8
Ablauf NK	Stichprobe	4	-	0,3	< 0,3	< 0,3

Tab. 52

Bisphenol A-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Ablauf ZK	Stichprobe	6	6	0,3	10,0	6,4
Ablauf NK	Stichprobe	6	3	0,3	0,4	0,3

treten. Eine signifikante Elimination lässt sich nicht nachweisen.

Die Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung liegen bereits alle unterhalb der Bestimmungsgrenze. Über die Eliminationsleistung des Filters lässt sich somit keine Aussage treffen. In Tab. 52 sind die Konzentrationen in den Stichproben aus dem GWK Köln-Stammheim zusammengestellt.

Die Konzentrationen im Ablauf der Zwischenklärung liegen im Bereich der Gesamtzulaufkonzentrationen, auch wenn der Medianwert der Proben leicht über dem der Zulaufkonzentrationen liegt. Eine signifikante Reduzierung der Konzentrationen in der A-Stufe lässt sich anhand der vorliegenden Daten

also nicht nachweisen. Im Ablauf der Nachklärung liegt die Konzentration bei einzelnen Proben mit 0,4 µg/l im Gegensatz zu den Proben aus dem Ablauf des Filters oberhalb der Bestimmungsgrenze. Diese Tatsache lässt ggf. auf eine gewisse Eliminationsleistung des Filters schließen, kann aber auch durch die unterschiedliche Probenahmeart (24h-Mischprobe und Stichprobe) an den beiden Probenahmestellen bedingt sein. Eine Absicherung der Aussage müsste durch gleiche und verdichtete Probenahme erfolgen.

3.7.1.3**Ergebnisse im Faulschlamm**

In der Tab. 53 ist die mittlere Schlammkonzentration im ausgefaulten entwäs-

3.7 Bisphenol A

3.7.1 Darstellung der Ergebnisse

serten Klärschlamm des GWK Köln-Stammheim aufgeführt. Für das KW Düsseldorf-Süd lagen keine Konzentrationen im Faulschlamm vor.

Bei einem täglichen Schlammanfall von ca. 45 t TS/d auf dem GWK Köln-Stammheim errechnet sich daraus eine Bisphenol-A-Fracht von weniger als 1,6 g/d im ausgefaulten Schlamm. Anhand dieser Messungen und dem

Vergleich mit den Zulauffrachten kann eine signifikante Anreicherung im Belebtschlamm nicht festgestellt werden. Wegen der geringen Datenlage bezüglich der Klärschlammproben und des zeitlichen Versatzes zwischen Schlamm- und Abwasserbeprobung lassen sich aus den Daten aber nur eingeschränkt Schlüsse ziehen. Wie im Kapitel 3.7.1.4 erläutert, liegen die üblichen Schlammkonzentrationen für Bisphenol A erheblich höher.

Tab. 53
Bisphenol A-Konzentrationen im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

Messungen des LUA NRW Stichproben in 2001	Bisphenol A [µg/kg TS]
GWK Köln-Stammheim, Mittelwert entw. Schlamm (n=2)	< 35

3.7.1.4 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

In Tab. 54 sind die Messergebnisse des Forschungsvorhabens den Ergebnissen aus der Literaturrecherche vergleichend gegenübergestellt.

Es zeigt sich, dass die im Forschungsvorhaben untersuchten Kläranlagen gegenüber den Literaturdaten höhere Zulaufkonzentrationen aufweisen. Die

Ablaufkonzentrationen liegen im gleichen Bereich. Dementsprechend unterscheiden sich auch die errechneten Eliminationsraten. In Laborkläranlagen konnten aber mit einer Reduzierung der Konzentrationen von 10 µg/l auf 0,22 µg/l entsprechende Eliminationsleistungen wie in den Klärwerken Köln und Düsseldorf erreicht werden. Die vorliegenden Schlammkonzentrationen aus den Untersuchungen des LUA NRW im Jahre 2001 liegen erheblich unter den Literaturwerten.

Tab. 54
Vergleich der Messwerte mit Literaturdaten

	Bisphenol A Düsseldorf	Bisphenol A Köln	Bisphenol A Literatur [s. Kap. 2.3.7]
Konzentration Zulauf	12,3 µg/l	4,6 µg/l	2,005 µg/l
Konzentration Ablauf	< 0,3 µg/l	< 0,3 µg/l	0,346 µg/l
Schlamm	-	< 35 µg/kg TS	392 µg/kg TS
Eliminationsrate	> 97 %	> 93 %	83 % (errechnet) 98 % (Laborkläranlage)

3.7.2

Bewertung der Ergebnisse

3.7.2.1

Bewertung der Reduzierung über die Kläranlage und weiterer Umgang

Die Literatur beschreibt einen möglichen biologischen Abbau des Bisphenol A, aber auch eine Sorption an Klärschlamm. Anhand der Messwerte des Forschungsvorhabens konnte eine Elimination des Bisphenol A ebenfalls belegt werden. Eine Anreicherung im Klärschlamm konnte anhand der vorliegenden Daten des LUA NRW nicht bestätigt werden. Zur genaueren Bilanzierung der Elimination des Bisphenol A über die Kläranlage verbleibt somit noch Bedarf an weiteren Proben aus den einzelnen Verfahrensstufen der Kläranlagen, insbesondere solche der Schlammphase. Festzustellen ist aber, dass beide Kläranlagen trotz der gegenüber der Literatur höheren Zulaufkonzentrationen eine Elimination des Bisphenol A erreichen, die zu Ablaufkonzentrationen führt, die unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen.

3.7.2.2

Bewertung der Ablaufkonzentrationen

Die Abläufe beider Kläranlagen weisen Konzentrationen von weniger als $0,3 \mu\text{g/l}$ auf. Beachtet man, dass im Ablauf des KW Düsseldorf und im Ablauf der Nachklärung des GWK Köln mit $0,4 \mu\text{g/l}$ auch Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze vorliegen, ist von einer Ablaufkonzentration in der Nähe der Bestimmungsgrenze auszugehen. Im Vergleich mit den im Literaturteil

aufgelisteten Konzentrationen in Oberflächengewässern von $0,0867$ bis $0,776 \mu\text{g/l}$ ist auch unter Berücksichtigung der überdurchschnittlichen Elimination in den beiden betrachteten Kläranlagen von einem nicht vernachlässigbaren Einfluss von Kläranlagen auf die Gewässerbelastung auszugehen. Auf Grund der Oberflächenkonzentrationen, die teilweise im Bereich der diskutierten PNEC-Werte von $0,1 \mu\text{g/l}$ oder $1,6 \mu\text{g/l}$ liegen, ist eine weitere Reduzierung der Konzentrationen in den Gewässern auch über eine Verbesserung der Reinigungsleistung der Kläranlagen anzustreben. Zum Nachweis einer verbesserten Elimination in Kläranlagen muss dabei allerdings die Bestimmungsgrenze im Abwasser auf Werte unterhalb von $0,3 \mu\text{g/l}$ gesenkt werden.



3.8 Alkylphenole

3.8.1 Darstellung der Ergebnisse

3.8.1 Darstellung der Ergebnisse

3.8.1.1 Ergebnisse im Zu- und Ablauf

Aus Kapazitätsgründen musste die Analytik der Alkylphenole an zwei verschiedene Laboratorien vergeben werden. Bei den durchgeführten Vergleichsuntersuchungen traten erhebliche Unterschiede bei den ermittelten Konzentrationen auf, die auch nach intensivem Abgleich der Analyseverfahren nicht reduziert werden konnten. Um innerhalb des Forschungsvorhabens eine stringente und bewertbare Auswertung der Messdaten zu ermöglichen, werden im Folgenden nur die Messdaten verwendet, die im LUA NRW ermittelt wurden.

Nonylphenol

In Abb. 30, 31 und 32 werden die Zu- und Ablaufkonzentrationen für Nonylphenol in den betrachteten Kläranlagen dargestellt. Wegen der extremen Konzentrationen am Messtag DB1 (170 µg/l) werden zur deutlicheren Darstellung der übrigen Konzentrationen in Abb. 31 für das KW Düsseldorf-Süd nur die Konzentrationen bis 50 µg/l dargestellt.

Die Abbildungen zeigen, dass in beiden Klärwerken gut nachweisbare Konzentrationen an Nonylphenol im Zulauf auftraten, die bis auf zwei Ausnahmen (Messtage DA8 und DB1) aus dem KW Düsseldorf auch nur geringe Schwankungen aufweisen. Die Konzentrationsmessungen aus dem KW Düsseldorf-Süd lagen dabei im Median über denen

Abb. 30
Nonylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke A und B

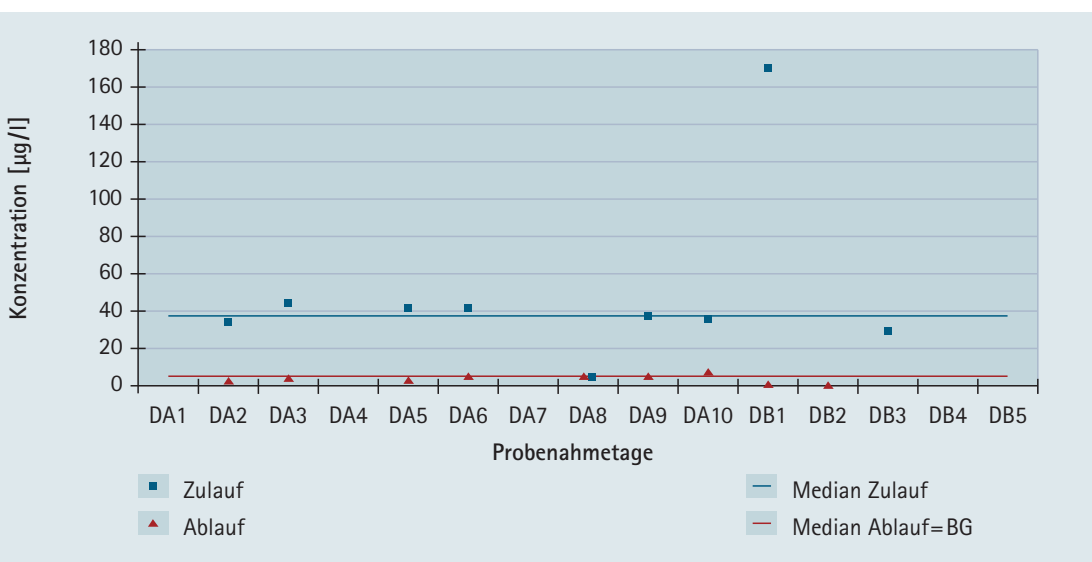


Abb. 31

Nonylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd (bis 50 µg/l), Messblöcke A und B

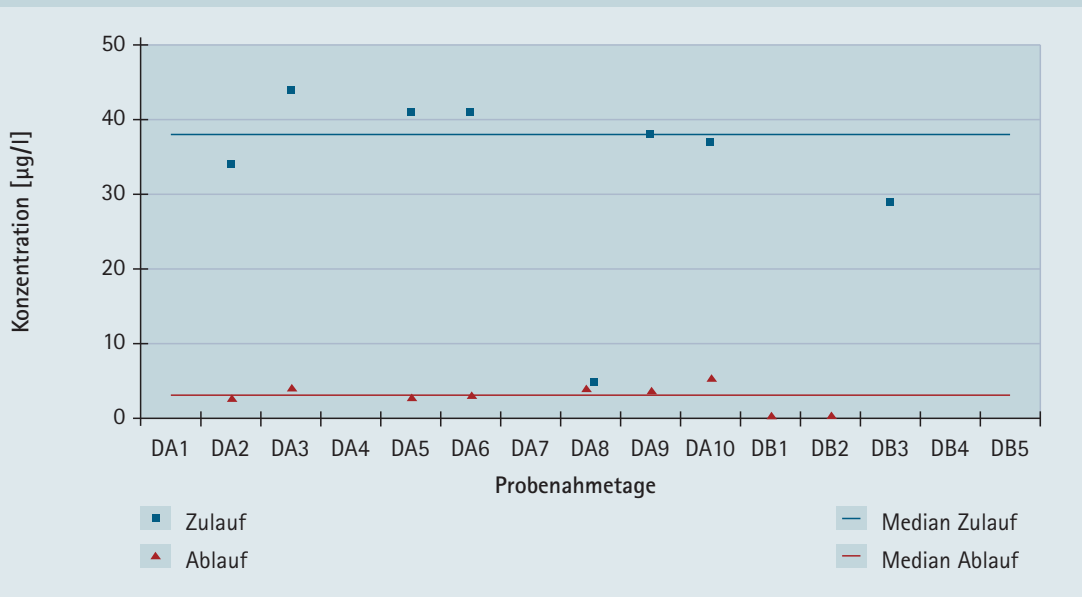
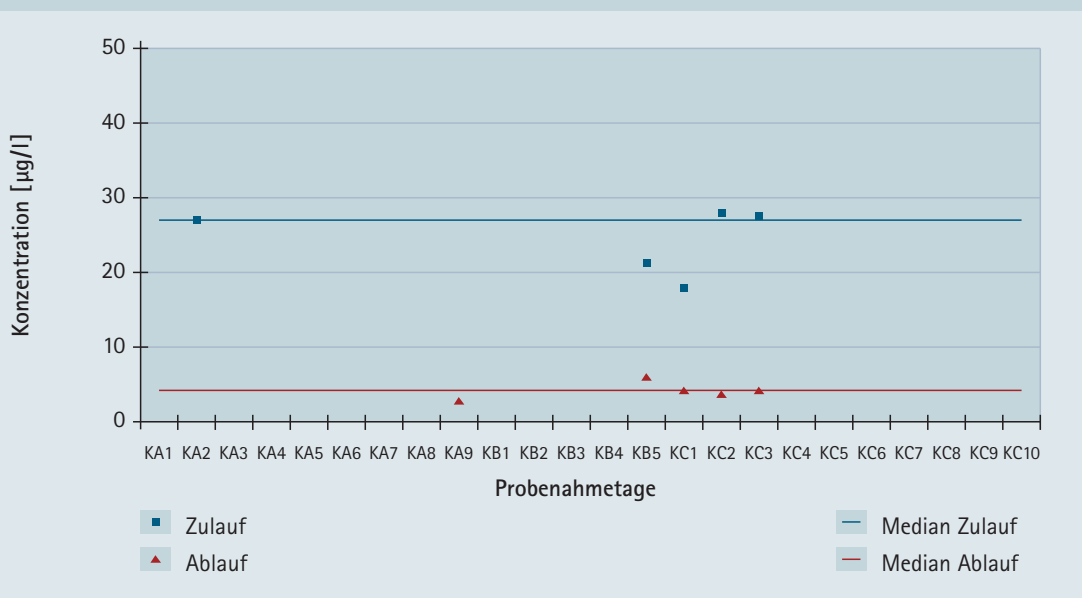


Abb. 32

Nonylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke A bis C



3.8 Alkylphenole

3.8.1 Darstellung der Ergebnisse

Tab. 55

Mediane der Nonylphenol-Zu- und Ablaufkonzentrationen, KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	9	9	0,01	170	38
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	9	9	0,01	5,4	3,1
Eliminationsrate aus Medianwerten						92 %

Tab. 56

Mediane der Nonylphenol-Zu- und Ablaufkonzentrationen, GWK Köln-Stammheim

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	5	5	0,01	28	27
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	5	5	0,01	6,0	4,2
Eliminationsrate aus Medianwerten						84 %

Tab. 57

Mediane der Nonylphenol-Frachten des KW Düsseldorf-Süd

	Probenahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	13.082	3.477
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	494	268
Eliminationsrate aus Medianwerten			92 %

Tab. 58

Mediane der Nonylphenol-Frachten des GWK Köln-Stammheim

	Probenahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	5.051	4.505
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	1.118	745
Eliminationsrate aus Medianwerten			83 %

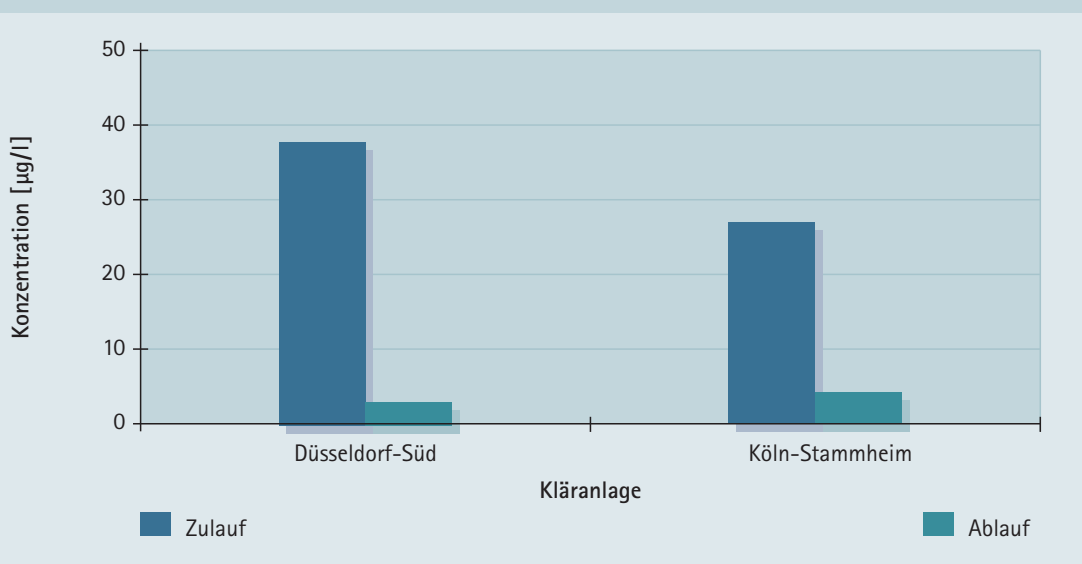
des GWK Köln-Stammheim, was auf industrielle Einleiter zurückzuführen ist, wie aus der Betrachtung der einzelnen Hauptsammler des KW Düsseldorf-Süd im Kapitel 3.8.1.2 deutlich wird.

Im Ablauf lagen die Konzentrationen beider Klärwerke zwar deutlich niedriger als im Zulauf, es konnten aber bei allen Proben noch Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert werden. Für das GWK Köln-Stammheim lag die Konzentration dabei geringfügig unter der des KW Düsseldorf. In den folgenden Tabellen sind die Konzentrationen und Frachten des Messprogramms zusammengefasst.

Es wird deutlich, dass für Nonylphenol eine erhebliche Elimination auf beiden Kläranlagen eintritt. Dabei liegt die rechnerische Eliminationsrate des KW Düsseldorf-Süd über der des GWK Köln-Stammheim, was aber besonders auf die höhere Zulaufkonzentration zurückzuführen ist. Die Eliminationsleistung der beiden Kläranlagen bezüglich Nonylphenol wird in der Abb. 33 anhand der Medianwerte vergleichend dargestellt.

Abb. 33

Elimination von Nonylphenol in den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke A bis C



3.8 Alkylphenole

3.8.1 Darstellung der Ergebnisse

■ Octylphenol

Wie in den Abb. 34 und Abb. 35 ersichtlich wird, liegen die Octylphenol-Konzentrationen im Zulauf des KW Düsseldorf-Süd deutlich über denen des GWK Köln-Stammheim. Lediglich am Probenahmetag DA8 liegt die Octylphenol-Zulaufkonzentration des KW Düsseldorf-Süd in der Größenordnung des GWK Köln-Stammheim, obwohl eine ähnliche Zulaufwassermenge wie an den anderen Tagen auftrat.

Im Ablauf unterscheiden sich die Konzentrationen nur in Folge der unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen innerhalb der einzelnen Messblöcke, die in Tab. 59 und Tab. 60 zusammengestellt sind.

Abb. 34
Octylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke A und B

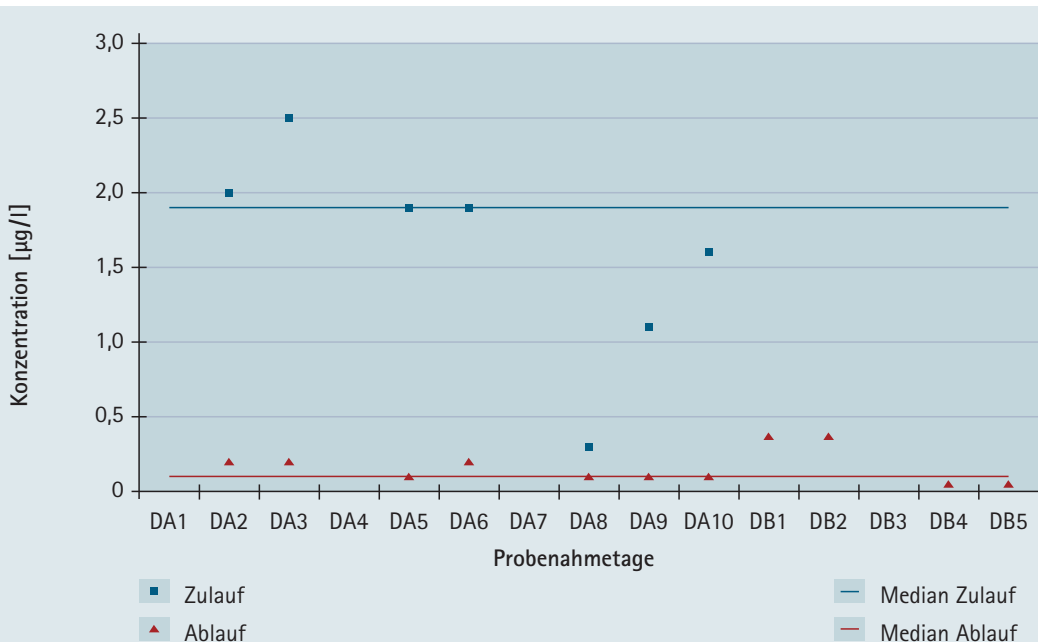
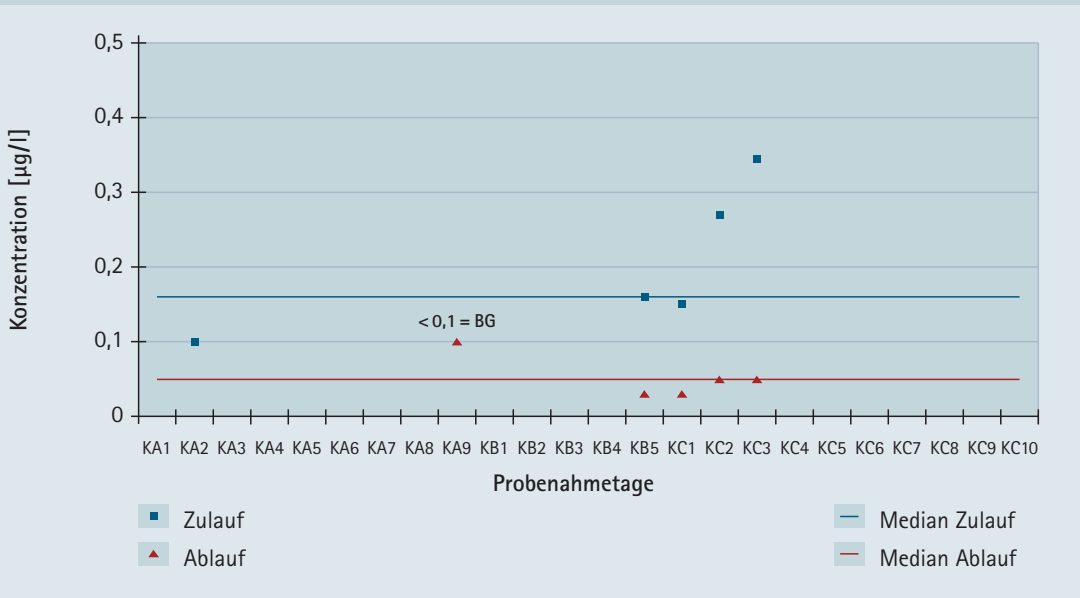


Abb. 35

Octylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke A bis C



Hier wird auch deutlich, dass die rechnerische Eliminationsrate im KW Düsseldorf-Süd trotz der höheren Ablaufkonzentrationen über der des GWK Köln-Stammheim liegt, was in erster Linie auf die höheren Zulaufkonzentrationen zurückzuführen ist. Besonders

für das GWK Köln-Stammheim besteht, wegen der geringen Zulaufkonzentration bei der Ermittlung der rechnerischen Eliminationsrate, ein erheblicher Einfluss der jeweils gültigen Bestimmungsgrenzen.

Tab. 59

Mediane der Octylphenol-Zu- und Ablaufkonzentrationen des KW Düsseldorf-Süd

	Probenahmeart	Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	9	9	0,1	6,3	1,9
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	11	5	MB A: 0,1 MB B: 0,05	0,4	<0,1
Eliminationsrate aus Medianwerten						> 95 %

3.8 Alkylphenole

3.8.1 Darstellung der Ergebnisse

Tab. 60

Mediane der Octylphenol-Zu- und Ablaufkonzentrationen des GWK Köln-Stammheim

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	5	5	0,1	0,35	0,16
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	5	4	MB A: 0,1 MB B: 0,01 MB C: 0,01	< 0,1 bzw. 0,05	< 0,05
Eliminationsrate aus Medianwerten						> 73 %

Tab. 61

Mediane der Octylphenol-Frachten des KW Düsseldorf-Süd

	Probenahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	936	169
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	31	< 9
Eliminationsrate aus Medianwerten			> 92 %

Tab. 62

Mediane der Octylphenol-Frachten des GWK Köln-Stammheim

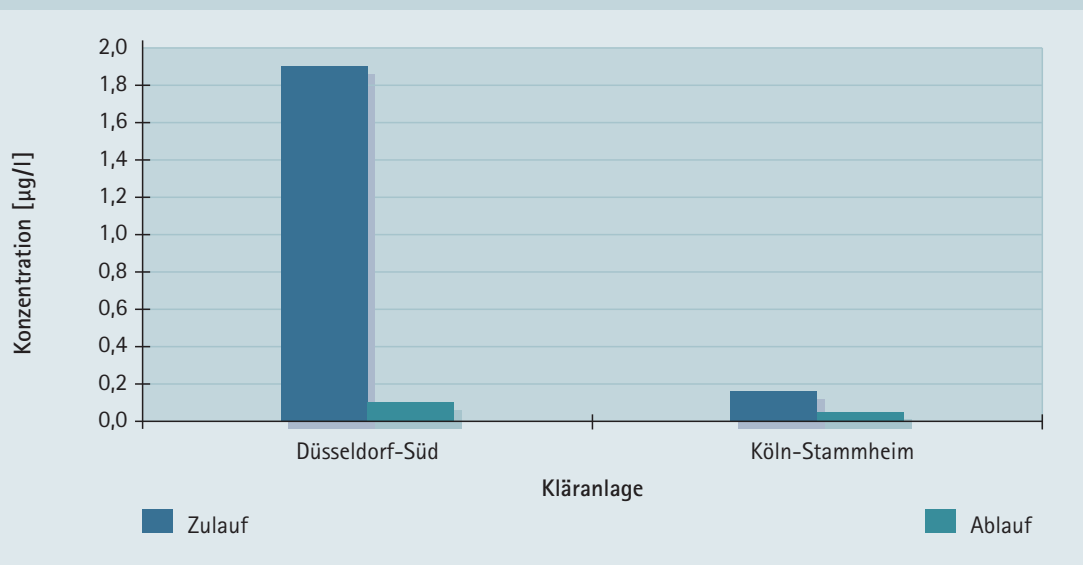
	Probenahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	62	30
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	< 14	< 8
Eliminationsrate aus Medianwerten			> 73 %

In Tab. 61 und Tab. 62 sind zusätzlich die Zu- und Ablauffrachten für Octylphenol zusammengestellt. Es ergeben sich dieselben Eliminationsraten wie bei den Konzentrationen.

Die Eliminationsleistung der beiden betrachteten Kläranlagen wird in Abb. 36 auf Basis der ermittelten Mediane zusammenfassend dargestellt.

Abb. 36

Elimination von Octylphenol in den Klärwerken Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Messblöcke A bis C



3.8.1.2

Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserwegs

Nonylphenol

In Tab. 63 und 64 sind die Messergebnisse an den weiteren Probenahmestellen der Kläranlagen zusammengestellt.

Aus den 24h-Mischproben aus den beiden Hauptsammlern des KW Düsseldorf-Süd wird sehr deutlich, dass der hauptsächliche Eintragungspfad des Nonylphenols die industriellen Einleiter sind. Der Medianwert des industriell geprägten Zulaufsammlers liegt um das 25-fache über dem des kommunal geprägten Sammlers. Da sich die Gesamtwassermenge der Kläranlage zu ungefähr gleichen Teilen auf die beiden Hauptsammler aufteilt, ergibt sich aus dem Vergleich mit dem Median des Gesamtzulaufs in Tab. 55 allerdings die Vermutung, dass die Tagesmischkonzentration

an den beiden Probenahmetagen der Hauptsammler extrem hoch waren und nicht den üblichen Konzentrationen entsprechen. Dennoch ist auch aus dem Einsatzgebiet der Nonylphenoethoxylate, deren Abbauprodukt das Nonylphenol ist, eine erhöhte Einleitung über die Industrie zu erwarten.

Aus den Analyseergebnissen der weiteren Stichproben des KW Düsseldorf-Süd kann wegen der geringen verwertbaren Probenanzahl, die sich durch die bereits erwähnten Abweichungen der verschiedenen Analyselaboratorien ergeben hat, bisher nur festgehalten werden, dass die Belebungsstufe der hauptsächliche Eliminationsschritt der Kläranlage zu sein scheint.

Aus den Ergebnissen der Stichprobenahme des GWK Köln-Stammheim kann ebenfalls vorerst nur eine Elimination in der B-Stufe der Kläranlage bestätigt werden.

3.8 Alkylphenole

3.8.1 Darstellung der Ergebnisse

Tab. 63

Nonylphenol-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd

	Probe-nahmeart	Anzahl der Probe-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal-wert [µg/l]	Median* [µg/l]
HS Süd (industriell)	24 h MP	2	2	0,1	591	464
HS Mitte (kommunal)	24 h MP	2	2	0,1	18,4	17,6
Ablauf VK	Stichprobe	2	2	0,1	24	16,7
Ablauf NK	Stichprobe	2	2	0,1	11,0	5,9

* Bei nur zwei Messwerten entspricht der Median dem Mittelwert

Tab. 64

Nonylphenol-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim

	Probe-nahmeart	Anzahl der Probe-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal-wert [µg/l]	Median* [µg/l]
Ablauf ZK	Stichprobe	1	1	0,1	16,7	-
Ablauf NK	Stichprobe	2	2	0,1	3,7	3,3

* Bei nur zwei Messwerten entspricht der Median dem Mittelwert

Octylphenol

Wie in der Tab. 65 deutlich wird, sind auch für Octylphenol die industriellen Einleiter als Haupteintragspfad in die Kläranlage zu sehen. Die mehr als 6-fach höheren Zulaufkonzentrationen im Hauptsammler Süd gegenüber dem Hauptsammler Mitte sind somit vermutlich der Grund für die insgesamt höheren Zulaufkonzentrationen des Düsseldorfer KW gegenüber denen des GWK Köln-Stammheim.

Im Ablauf der Vorklärung des KW Düsseldorf-Süd konnte noch keine Elimination der Octylphenol-Konzentrationen festgestellt werden. Die höheren Konzentrationen im Ablauf der Nach-

klärung gegenüber den Konzentrationen im Ablauf des Filters lassen auf eine Eliminationsleistung der Filterstufe schließen. Diese Aussage muss aber noch durch verdichtete Probenahme und Angleichung der Probenahmeart abgesichert werden.

Für das GWK Köln-Stammheim lassen sich aus den wenigen auswertbaren Stichproben keine abgesicherten Aussagen treffen. Die Konzentration im Ablauf der Zwischenklärung liegt im Bereich der Zulaufkonzentrationen, die im Ablauf der Nachklärung im Bereich der Ablaufkonzentrationen.

Tab. 65

Octylphenol-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median* [µg/l]
HS Süd (industriell)	24 h MP	2	2	0,1 und 0,05	1,65	1,05
HS Mitte (kommunal)	24 h MP	2	2	0,1 und 0,05	0,17	0,16
Ablauf VK	Stichprobe	2	2	0,1	1,50	1,45
Ablauf NK	Stichprobe	2	2	0,1	0,90	0,55

* Bei nur zwei Messwerten entspricht der Median dem Mittelwert

Tab. 66

Octylphenol-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median* [µg/l]
Ablauf ZK	Stichprobe	1	1	0,1	0,13	-
Ablauf NK	Stichprobe	2	2	0,1 und 0,01	< 0,1	< 0,07

* Bei nur zwei Messwerten entspricht der Median dem Mittelwert

3.8.1.3**Ergebnisse im Faulschlamm**

Der Tab. 67 ist der Mittelwert der vom LUA NRW ermittelten Konzentrationen für Nonylphenol im entwässerten Faulschlamm zu entnehmen. Bei einem durchschnittlichen täglichen Schlamm-anfall von 45 t TS/d auf dem GWK Köln-Stammheim ergibt sich eine rechnerische Nonylphenolfracht von

ca. 1 kg/d im Schlamm. Für das KW Düsseldorf ergibt sich bei einem durchschnittlichen Schlamm-anfall von 23 t TS/d eine Nonylphenolfracht von ca. 2 kg/d. Somit spiegeln sich die höheren Zulaufkonzentrationen und -frachten des KW Düsseldorf-Süd auch in den höheren Schlammkonzentrationen und Frachten wieder. Aus den ermittelten Schlammfrachten wird deutlich, dass ein erheblicher Anteil des Nonylphenols

Tab. 67

Nonylphenol-Konzentrationen im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

Messungen des LUA NRW Stichproben in 2001	Nonylphenol [mg/kg TS]
GWK Köln-Stammheim, Mittelwert entwässerter Schlamm (n = 2)	23
KW Düsseldorf-Süd, entwässerter Schlamm (n = 1)	86

3.8 Alkylphenole

3.8.1 Darstellung der Ergebnisse

im Schlamm angereichert wird, auch wenn wegen des zeitlichen Versatzes der Probenahmen der Vergleich der Wasser- und Schlammfrachten nur bedingt möglich ist. Für Octylphenol lagen keine Schlammkonzentrationen der betrachteten Kläranlagen vor.

3.8.1.4 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

In Tab. 68 sind die im Forschungsvorhaben ermittelten Messwerte Literaturdaten gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Mediane der Nonylphenol-Konzentrationen beider Kläranlagen für den Zulauf im Bereich der Literaturwerte liegen, welche allerdings eine erhebliche Schwankungsbreite aufweisen. Aber wie Tab. 59 zeigt, traten auf dem KW Düsseldorf im industriell geprägten Hauptsammler auch extreme Konzentrationen auf, die sogar noch oberhalb des Bereichs

der Literaturwerte liegen. Die Ablaufkonzentrationen beider Klärwerke liegen eher im oberen Bereich der Literaturwerte, was vermutlich auf die höheren Zulaufkonzentrationen statt auf eine unterdurchschnittliche Reinigungsleistung zurückzuführen sein dürfte.

Bei Betrachtung der Schlammkonzentrationen liegt das KW Düsseldorf-Süd oberhalb der Literaturwerte, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass es sich bei den genannten 86 mg/kg TS nur um die Konzentration einer einzelnen Stichprobe handelt. Bei Betrachtung der Octylphenol-Konzentrationen in Tab. 69 fallen besonders die überdurchschnittlichen Konzentrationen im KW Düsseldorf-Süd auf, die, wie der Vergleich der beiden Hauptsammler zeigte, ihre Ursache besonders in den industriellen Einleitungen haben. Die Konzentrationen auf dem GWK Köln liegen im Bereich der Literaturdaten.

Tab. 68
Vergleich der Nonylphenol-Konzentrationen mit Literaturdaten

	Nonylphenol Düsseldorf	Nonylphenol Köln	Nonylphenol Literatur [s. Kapitel 2.2.14]
Konzentration Zulauf	38 µg/l	27 µg/l	6 – 202 µg/l
Konzentration Ablauf	3,1 µg/l	4,2 µg/l	0,012 – 4,4 µg/l
Konzentration Klärschlamm	23 mg/kg TS	86 mg/kg TS	10 – 50 mg/kg TS

Tab. 69
Vergleich der Octylphenol-Konzentrationen mit Literaturdaten

	Octylphenol Düsseldorf	Octylphenol Köln	Octylphenol Literatur [s. Kapitel 2.2.14]
Konzentration Zulauf	1,9 µg/l	0,16 µg/l	0,043 – 0,362 µg/l
Konzentration Ablauf	< 0,1 µg/l	< 0,05 µg/l	0,057 – 0,241 µg/l

3.8.2

Bewertung der Ergebnisse

3.8.2.1

Bewertung der Reduzierung und weiterer Umgang

Da Alkylphenole Abbauprodukte der Alkylphenoethoxylate sind und die korrespondierende Umwandlung auch innerhalb der Kläranlage zu erwarten ist, kann eine vollständige Bilanzierung zwischen Zu- und Ablauf der Kläranlage nur unter Einbeziehung der entsprechenden Alkylphenoethoxylate erfolgen. Im Messprogramm wurde darauf vorerst verzichtet, da die Alkylphenole Bestandteil des Anhangs X der EU WRRL sind. Für weitere Vorhaben ist aber die Erfassung der Ethoxylate vorzusehen. Die bisher ermittelten Eliminationsraten zwischen Zu- und Ablauf enthalten somit alle Prozesse innerhalb der Kläranlage, wie Eintrag, Neubildung, Abbau und Rückhalt. Trotz der rechnerischen Elimination von 84 und 92 % für Nonylphenol scheint bei Betrachtung der Ablaufwerte eine Verbesserung der Eliminationsleistung wünschenswert und möglich. Die Schlammkonzentrationen zeigen dabei auf, dass ein wesentlicher Bestandteil der Elimination durch Sorptionseffekte am Klärschlamm auftritt, wobei dabei auch der Abbau der Nonylphenoethoxylate zu Nonylphenol unter anaeroben Bedingungen zu berücksichtigen ist. Die rechnerisch geringere Eliminationsleistung bezüglich Octylphenol auf dem GWK Köln-Stammheim ist insbesondere auf die niedrigere Zulaufkonzentration zurückzuführen. Um die genauen Eliminationswege zu erfassen, ist bei der erheblichen Relevanz der endokrin wirksamen Alkylphenole eine

ausführliche Bilanzierung über die Kläranlage zu empfehlen.

3.8.2.2

Bewertung der Ablaufkonzentrationen

Besonders für Nonylphenol sind bei den festgestellten Ablaufkonzentrationen (Mediane: 3,1 und 4,2 $\mu\text{g/l}$) die Kläranlagen als erheblicher Eintragspfad für Nonylphenol in die Gewässer einzustufen. Dies wird auch bei Betrachtung der Nonylphenol-Konzentrationen im Gewässer in Kapitel 6.1.7 deutlich. Im Entwurf des EU-Risk-Assessment-Report zum Thema Nonylphenol wird ein PNEC-Wert für Oberflächengewässer von 0,33 $\mu\text{g/l}$ vorgeschlagen. Mit diesem PNEC-Wert sollten, so das Ergebnis der Untersuchungen, Fische vor estrogenen Effekten geschützt sein [ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4, 2002]. Eine weitere Reduzierung der Belastung der Gewässer durch Nonylphenol ist somit anzustreben. Dazu könnte auch die Reduzierung der Kläranlagenabläufe erheblich beitragen. Für Octylphenol liegen die Ablaufkonzentrationen der untersuchten Kläranlagen bereits im Bereich der angewendeten Bestimmungsgrenzen. Zur detaillierteren Beurteilung von Octylphenol, welches zur Zeit als prioritär gefährlicher Stoff des Anhangs X der EU WRRL geführt wird und somit Konzentrationen im Gewässer nahe Null aufweisen sollte, ist die Senkung der Bestimmungsgrenze für Kläranlagenablaufproben erforderlich.



3.9 Chlorbenzole und Hexachlorbutadien

3.9.1 Messergebnisse für das GWK Köln-Stammheim

3.9.1 Messergebnisse für das GWK Köln-Stammheim

Wie Tab. 70 zeigt, konnten die untersuchten Stoffe in keiner der Proben mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Die rechnerische Tagesfracht im Zulauf und Ablauf liegt somit unterhalb von 9 g/d.



Tab. 70

Messergebnisse Chlorbenzole und Hexachlorbutadien im GWK Köln-Stammheim

	Probenahmestelle	Probenahmeart	Anzahl d. Probenahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]
1,2,3-Trichlorbenzol						
	Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
	Ablauf Filter	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
	Ablauf ZK	Stichprobe	2	-	0,05	-
	Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,05	-
1,2,4-Trichlorbenzol						
	Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
	Ablauf Filter	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
	Ablauf ZK	Stichprobe	2	-	0,05	-
	Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,05	-
1,3,5-Trichlorbenzol						
	Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
	Ablauf Filter	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
	Ablauf ZK	Stichprobe	2	-	0,05	-
	Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,05	-
Pentachlorbenzol						
	Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
	Ablauf Filter	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
	Ablauf ZK	Stichprobe	2	-	0,05	-
	Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,05	-
Hexachlorbenzol						
	Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
	Ablauf Filter	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
	Ablauf ZK	Stichprobe	2	-	0,05	-
	Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,05	-
Hexachlorbutadien						
	Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
	Ablauf Filter	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
	Ablauf ZK	Stichprobe	2	-	0,05	-
	Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,05	-

Tab. 71 (Teil 1)

Messergebnisse Chlorbenzole und Hexachlorbutadien im KW Düsseldorf-Süd

	Probenahmestelle	Probenahmeart	Anzahl d. Probenahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]
1,2,3-Trichlorbenzol						
	Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	10	-	0,05	-
	Ablauf Filter	24h-Mischprobe	10	-	0,05	-
	HS Süd	Stichprobe	1	-	0,05	-
	HS Mitte	Stichprobe	1	-	0,05	-
	Ablauf VK	Stichprobe	2	-	0,05	-
	Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,05	-
1,2,4-Trichlorbenzol						
	Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	10	-	0,05	-
	Ablauf Filter	24h-Mischprobe	10	-	0,05	-
	HS Süd	Stichprobe	1	-	0,05	-
	HS Mitte	Stichprobe	1	-	0,05	-
	Ablauf VK	Stichprobe	2	-	0,05	-
	Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,05	-
1,3,5-Trichlorbenzol						
	Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	10	-	0,05	-
	Ablauf Filter	24h-Mischprobe	10	-	0,05	-
	HS Süd	Stichprobe	1	-	0,05	-
	HS Mitte	Stichprobe	1	-	0,05	-
	Ablauf VK	Stichprobe	2	-	0,05	-
	Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,05	-
Pentachlorbenzol						
	Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	10	-	0,05	-
	Ablauf Filter	24h-Mischprobe	10	-	0,05	-
	HS Süd	Stichprobe	1	-	0,05	-
	HS Mitte	Stichprobe	1	-	0,05	-
	Ablauf VK	Stichprobe	2	-	0,05	-
	Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,05	-
Hexachlorbenzol						
	Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	10	-	0,05	-
	Ablauf Filter	24h-Mischprobe	10	-	0,05	-
	HS Süd	Stichprobe	1	-	0,05	-
	HS Mitte	Stichprobe	1	-	0,05	-
	Ablauf VK	Stichprobe	2	-	0,05	-
	Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,05	-

Tab. 71 (Teil 2)

Messergebnisse Chlorbenzole und Hexachlorbutadien im KW Düsseldorf-Süd

	Probenahmestelle	Probenahmeart	Anzahl d. Probenahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]
Hexachlorbutadien						
	Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	10	1	0,05	0,20
	Ablauf Filter	24h-Mischprobe	10	-	0,05	-
	HS Süd	Stichprobe	1	-	0,05	-
	HS Mitte	Stichprobe	1	-	0,05	-
	Ablauf VK	Stichprobe	2	1	0,05	0,31
	Ablauf NK	Stichprobe	2	-	0,05	-

3.9.2

Messergebnisse für das KW Düsseldorf-Süd

Wie in Tab. 71 ersichtlich, konnten im Abwasser vom KW Düsseldorf-Süd für Hexachlorbutadien in zwei Proben Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei um eine Probe des Gesamtzulaufs mit einer Konzentration von 0,20 µg/l und eine Stichprobe aus dem Ablauf der Vorklärung mit einer Konzentration von 0,31 µg/l. Aus der ermittelten Konzentration in der 24h-Mischprobe von 0,2 µg/l ergibt sich für diesen Probenahmetag eine Zulauf-fracht von ca. 17 g/d.

In allen anderen analysierten Proben konnten keine Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Die Frachten liegen somit im Median unterhalb von 5 g/d.

3.9 Chlorbenzole und Hexachlorbutadien

3.9.3 Konzentrationen im Klärschlamm

3.9.3 Konzentrationen im Klärschlamm

In den Untersuchungen des LUA NRW im Klärschlamm in den Jahren 2001 und 2002 wurden auch Klärschlammproben des GWK Köln-Stammheim hinsichtlich Hexachlorbenzol analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 72 zusammengefasst. Bei einer durchschnittlichen Schlamm-tagesmenge von 45 t TS/ d ergibt sich daraus eine Tagesfracht an Hexachlorbenzol von ca. 0,63 g/d.



Tab. 72
Hexachlorbenzol-Konzentrationen im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

Messungen des LUA NRW
Stichproben in 2001 und 2002

Hexachlorbenzol
[$\mu\text{g}/\text{kg TS}$]

GWK Köln-Stammheim, Mittelwert entwässerter Schlamm (n=5)

14

3.9.4

Bewertung der Ergebnisse

3.9.4.1

Bewertung der Elimination und der Ablaufkonzentrationen

Aus der gesamten Gruppe der Chlorbenzole, die auch alle im Anhang X der EU WRRL geführt werden, konnte keine Substanz oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Für Hexachlorbenzol kann aus den vorliegenden Schlammdaten keine signifikante Anreicherung im Klärschlamm festgestellt werden. Aus Kapitel 2.2.10 kann entnommen werden, dass unter anaeroben Bedingungen eine Reduktion des Hexachlorbenzols zu 1,3,5-Trichlorbenzol festgestellt wurde. Ebenfalls wurde bereits ein erheblicher Rückgang der Hexachlorbenzol-Konzentrationen in Oberflächengewässern festgestellt, wie Abb. 60 am Beispiel des Rheins darstellt. 1984 lag die Konzentration bereits unterhalb von $0,01 \mu\text{g/l}$. Diese Entwicklung ist vermutlich auf die Reduzierung des Hexachlorbenzoleintrags in die Umwelt durch die eingeführten Verwendungsverbote als PBSM zurückzuführen. Das Qualitätsziel für Hexachlorbenzol für Oberflächengewässer wurde in der RL 86/280/EWG ab 1990 mit $0,03 \mu\text{g/l}$ festgelegt.

Auch die nicht nachweisbaren Konzentrationen an Trichlorbenzolen korrelieren mit den zurückgegangenen Konzentrationen in Klärschlämmen und Abwasser, die in der Fachliteratur publiziert sind (siehe Kapitel 2.2.10). So lag die Konzentration im Klärschlamm für den Hauptvertreter 1,2,4-Trichlorbenzol bereits 1988 in zwei hessischen Kläranlagen unterhalb von $20 \mu\text{g/kg TS}$.

Erheblich größere Konzentrationen konnten allerdings in Gewässersedimenten des Hamburger Hafens festgestellt werden. Das Maximum von $500 \mu\text{g/kg TS}$ für 1,2,4-Trichlorbenzol wurde aber seit 1998 nicht mehr überschritten. Das Qualitätsziel für Trichlorbenzol wurde in der RL 86/280/EWG mit $0,4 \mu\text{g/l}$ festgelegt.

Auch die Konzentrationen des Hexachlorbutadien lagen bereits Ende der 80er-Jahre laut Literatur in den meisten Fällen unterhalb von $0,01 \mu\text{g/l}$ (siehe Kapitel 2.2.11). Die wenigen Hexachlorbutadienfunde im Zulauf des KW Düsseldorf konnten im Ablauf nicht mehr nachgewiesen werden. Es kann also von einer Eliminierung in der Kläranlage ausgegangen werden. Das Qualitätsziel für Oberflächengewässer wurde in der RL 86/280/EWG mit $0,1 \mu\text{g/l}$ festgelegt.

3.9.4.2

Weiterer Umgang mit den Chlorbenzolen und Hexachlorbutadien

Aus den Messwerten und den Literaturdaten konnte keine Relevanz für intensivere Untersuchungen der Stoffe innerhalb der Kläranlagen gefolgert werden. Im Rahmen der Bestimmungsgrenzen der angewendeten Verfahren war auf den untersuchten Kläranlagen kein signifikanter Eintrag bzw. Austrag nachzuweisen. Die untersuchten Kläranlagen stellen somit keinen signifikanten Eintragspfad für Chlorbenzole und Hexachlorbutadien dar.

3.10 Pentachlorphenol

3.10.1 Messergebnisse des GWK Köln-Stammheim

3.10 Pentachlorphenol

3.10.1 Messergebnisse des GWK Köln-Stammheim

Wegen der unterschiedlichen Matrix der Zu- und Ablaufproben ergaben sich bei der Analyse des Pentachlorphenols unterschiedliche Bestimmungsgrenzen, welche in Tab. 73 aufgeführt werden.

Im Zulauf zum GWK Köln-Stammheim wurde nur in einer Probe eine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l nachgewiesen. Im Ablauf konnten die Konzentrationen wegen der mit 0,005 µg/l

niedrigeren Bestimmungsgrenze bestimmt werden. Alle Konzentrationen schwanken hier zwischen 0,017 µg/l und 0,034 µg/l; der Median beträgt 0,030 µg/l. Für die Stichproben im Ablauf der Zwischenklärung, die analytisch wie Zulaufe betrachtet werden, lagen die Konzentrationen ebenfalls unterhalb der Bestimmungsgrenze. In den Stichproben aus dem Ablauf der Nachklärung wurden Konzentrationen in der Größenordnung der Proben aus dem Ablauf der Filtration nachgewiesen.

Wegen der Zulaufkonzentrationen von weniger als 0,05 µg/l lässt sich über die rechnerische Eliminationsrate keine schlüssige Aussage machen.

Tab. 73
Nachweis von PCP im Abwasser des GWK Köln-Stammheim

	Probe-nahmeart	Anzahl der Probe-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal-wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	1	0,05	0,07	< 0,05
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	7	0,005	0,034	0,030
Ablauf ZK	Stichprobe	2	-	0,05	< 0,05	< 0,05
Ablauf NK	Stichprobe	2	2	0,005	0,031	0,029

3.10.2

Messergebnisse des KW Düsseldorf-Süd

Aus Kapazitätsgründen wurde die Analytik für Pentachlorphenol im Messblock A des KW Düsseldorf-Süd von einem anderen Labor als im Messblock B durchgeführt. Bei den durchgeführten Vergleichsuntersuchungen zwischen den beiden Laboratorien, die bereits im Rahmen der Messungen auf dem GWK Köln-Stammheim durchgeführt wurden, konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Analyseergebnissen festgestellt werden. Die unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen bei der Analyse der Proben sind in Tab. 74 enthalten.

Betrachtet man die Analyseergebnisse, die ebenfalls in Tab. 74 zusammengefasst sind, zeigt sich für die Zulaufproben im Messblock B, dass in keiner Probe eine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze von $0,05 \mu\text{g/l}$ nachweisbar war. Der Messblock A zeigt, dass die Zulaufkonzentrationen allerdings in der Nähe dieser Bestimmungsgrenze zu liegen scheinen. Bei der Betrachtung der Konzentrationen im Ablauf der Filterstufe tritt allerdings ein auffälliger Unterschied zwischen den beiden Messblöcken auf. Liegen die Ergebnisse für den Messblock A noch zwischen $0,02$ und $0,04 \mu\text{g/l}$, konnten im Messblock B keine Konzentrationen über $0,005 \mu\text{g/l}$ nachgewiesen werden.

Bei der Betrachtung der Messergebnisse für die beiden Zulaufsammler fällt auf, dass die Stichproben für den kommunal geprägten Hauptsammler Mitte im Bereich der sonstigen Zulauf-

konzentrationen liegen, während bei den Stichproben aus dem industriell geprägten Sammler im Messblock B mit einer Konzentration von $0,17 \mu\text{g/l}$ ein deutlicher Ausreißer nach oben nachgewiesen wurde.

Für die Stichproben im Ablauf der Nachklärung wurden analog zu den Proben im Ablauf der Filtration in den beiden Messblöcken abweichende Konzentrationen ermittelt. Dabei lagen die Konzentrationen jeweils im Bereich der Proben vom Ablauf der Filterstufe des jeweiligen Messblocks.



3.10 Pentachlorphenol

3.10.2 Messergebnisse des KW Düsseldorf-Süd

Tab. 74
Nachweis von PCP im Abwasser des KW Düsseldorf-Süd

	Probe- nahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Gesamtzulauf Messblock A	24h-Mischprobe	7	7	0,01	0,06	0,05
Gesamtzulauf Messblock B	24h-Mischprobe	5	-	0,05	< 0,05	< 0,05
Ablauf Filter Messblock A	24h-Mischprobe	7	7	0,01	0,04	0,03
Ablauf Filter Messblock B	24h-Mischprobe	5	-	0,005	< 0,005	< 0,005
HS Süd Messblock A	Stichprobe	1	-	0,01	< 0,01	-
HS Süd Messblock B	Stichprobe	1	-	0,005	0,17	-
HS Mitte Messblock A	Stichprobe	1	1	0,01	0,04	-
HS Mitte Messblock B	Stichprobe	1	1	0,05	< 0,05	-
Ablauf VK Messblock A	Stichprobe	2	1	0,01	0,02	-
Ablauf NK Messblock A	Stichprobe	2	2	0,01	0,04	0,03
Ablauf NK Messblock B	Stichprobe	1	1	0,005	< 0,005	-

3.10.3 Ergebnisse im Faulschlamm

Wie Tab. 75 zeigt, konnten in den Analysen des ausgefaulten Schlammes der Kläranlagen durch das LUA NRW

keine PCP-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg TS nachgewiesen werden. Eine signifikante Anreicherung von PCP im Klärschlamm scheint somit nicht eingetreten zu sein.

Tab. 75 PCP-Konzentrationen im Faulschlamm

Messungen des LUA NRW Stichproben in 2001 und 2002	Pentachlorphenol [mg/kg TS]
GKW Köln-Stammheim, Mittelwert entwässerter Schlamm (n = 2)	< 10
KW Düsseldorf-Süd (n = 1)	< 10

3.10.4 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

Wie man Kapitel 2.2.15 entnehmen kann, wurden in [Rippen, 1995] die typischen Konzentrationen von PCP im Kläranlagenzulauf noch mit 0,2 – 10 µg/l angegeben. Die Konzentrationen im Ablauf der Kläranlagen wurden im

Bereich von 0,02 – 2 µg/l mit einem Mittelwert von 1 µg/l detektiert. Die Ergebnisse in den Klärwerken Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd zeigen besonders im Zulauf somit durchweg niedrigere Konzentrationen. Ebenso wird der in der Literatur angegebene Mittelwert von 1 µg/l für den Ablauf von Kläranlagen in allen Proben deutlich unterschritten.

3.10 Pentachlorphenol

3.10.5 Bewertung der Ergebnisse und weiterer Umgang mit Pentachlorphenol

3.10.5 Bewertung der Ergebnisse und weiterer Umgang mit Pentachlorphenol

Trotz der unterschiedlichen Analyselaboratorien und Bestimmungsgrenzen, lassen sich die Ergebnisse bis auf wenige Ausreißer wie folgt zusammenfassen: Im Zulauf beider Kläranlagen liegen die Konzentrationen bei weniger als $0,05 \mu\text{g/l}$. Im Ablauf liegen die Konzentrationen bei weniger als $0,03 \mu\text{g/l}$.

Eine rechnerische Eliminationsrate lässt sich wegen der Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze nicht ermitteln.

Auch im Faulschlamm der Klärwerke konnten keine Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

Ob die Abweichungen der Ablaufkonzentrationen zwischen den Messblöcken wirklich vorlagen oder in Folge der unterschiedlichen Laboranalysen ermittelt wurden, lässt sich zum jetzigen Zeitpunkt nicht umfassend klären.

Vergleicht man die Ablaufkonzentrationen mit der Zielvorgabe der internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR), die mit $0,1 \mu\text{g/l}$ für das Schutzgut Trinkwasser festgelegt wurde, lagen die Gesamtzulaufkonzentrationen und die Ablaufkonzentrationen jedoch in allen Proben bereits unterhalb der Zielvorgabe für das Gewässer.

Wegen dieser Ergebnisse und dem seit 1989 in Deutschland bestehenden Verbot der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung erscheint eine Betrachtung von Pentachlorphenol im weiteren Forschungsvorhaben bezogen auf Kläranlagen zurzeit wenig relevant.

3.11.1

Darstellung der Ergebnisse

3.11.1.1

Ergebnisse im Zu- und Ablauf

Wie der Tab. 76 und der Abb. 37 entnommen werden kann, liegen die meisten PAK-Konzentrationen im Zulauf des KW Düsseldorf bereits nahe der Bestimmungsgrenze von $0,01 \mu\text{g/l}$ oder darunter. Einzig Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Fluoranthen weisen Konzentrationen deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze auf. Im Ablauf des KW Düsseldorf traten nur noch für Naphthalin und Phenanthren Konzentrationen von mehr als $0,01 \mu\text{g/l}$ auf. Für diese Stoffe konnte daraus eine Elimination von mehr als 92 % ermittelt werden.

Aus Tab. 77 und Abb. 38 wird ersichtlich, dass bereits im Zulauf zum GWK Köln-Stammheim nur noch Naphthalin und Phenanthren oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnten. Die Zulaufkonzentrationen lagen hier allerdings um den Faktor 4 niedriger als im KW Düsseldorf-Süd. Im Ablauf des GWK Köln-Stammheim lagen die Konzentrationen aller PAK unterhalb der Bestimmungsgrenze von $0,02 \mu\text{g/l}$. Die Eliminationsrate für Naphthalin und Phenanthren errechnete sich zu mehr als 78 % bzw. 83 %.

Vergleicht man die Zulaufkonzentrationen bezüglich der Summe der PAK, zeigen sich auch hier für das KW Düsseldorf-Süd ca. 4-fach höhere Konzentrationen gegenüber dem GWK Köln-Stammheim. Für den Ablauf bestehen für die Summe der PAK zwischen den Klärwerken keine signifikanten Unterschiede. Ebenso weichen die Summen der PAK nach Trinkwasserverordnung 2001 für Zu- und Ablauf zwischen den beiden Kläranlagen nur geringfügig ab.



3.11 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

3.11.1 Darstellung der Ergebnisse

Abb. 37
Mediane der PAK-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd, Messblock A

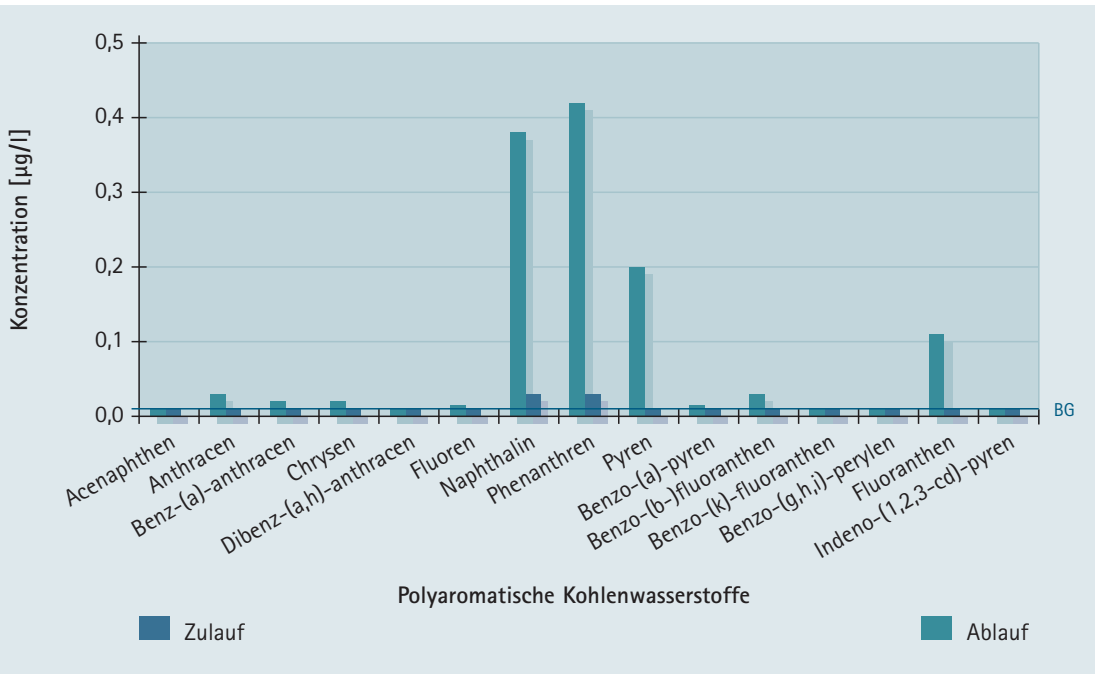
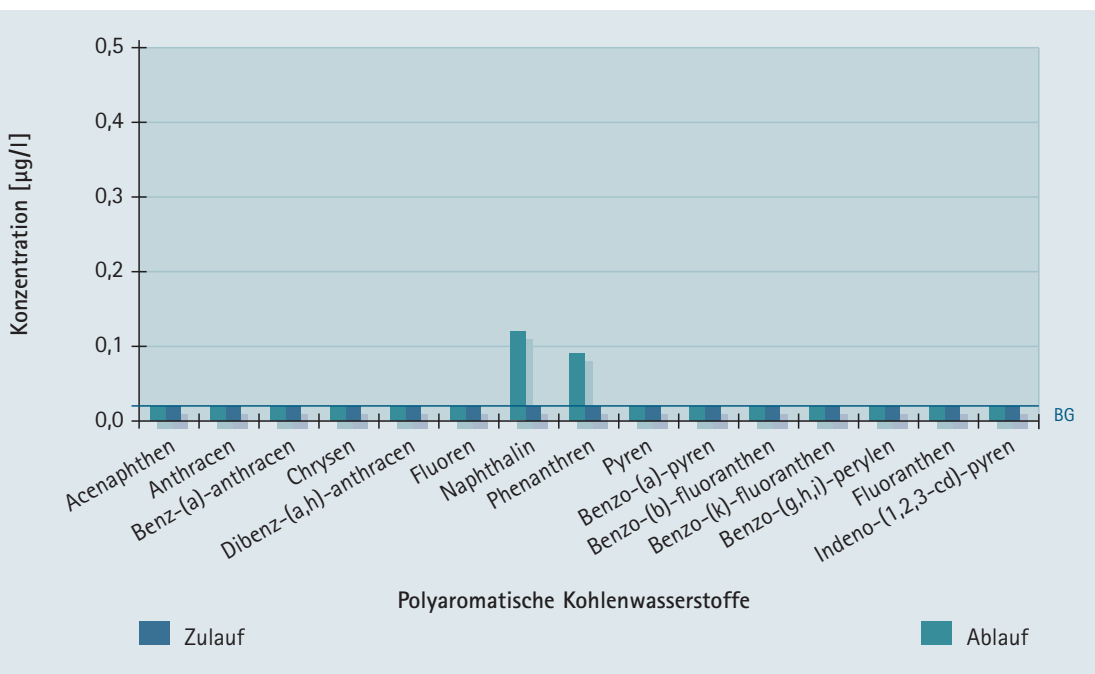


Abb. 38
Mediane der PAK-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim, Messblock A



Tab. 76

24h-Mischproben der PAK im Abwasser des KW Düsseldorf-Süd

		Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]
Acenaphthen	Zulauf	10	1	0,01	0,02	< 0,01
	Ablauf	10	-	0,01	-	< 0,01
Anthracen	Zulauf	10	10	0,01	0,04	0,03
	Ablauf	10	-	0,01	-	< 0,01
Benz-(a)-anthracen	Zulauf	10	8	0,01	0,03	0,02
	Ablauf	10	-	0,01	-	< 0,01
Chrysen	Zulauf	10	10	0,01	0,02	0,04
	Ablauf	10	-	0,01	-	< 0,01
Dibenz-(a,h)-anthracen	Zulauf	10	-	0,01	-	< 0,01
	Ablauf	10	-	0,01	-	< 0,01
Fluoren	Zulauf	10	7	0,01	0,03	0,02
	Ablauf	10	5	0,01	0,02	0,01
Naphthalin	Zulauf	10	10	0,01	0,60	0,38
	Ablauf	10	10	0,01	0,05	0,03
Phenanthren	Zulauf	10	10	0,01	0,55	0,42
	Ablauf	10	10	0,01	0,04	0,03
Pyren	Zulauf	10	10	0,01	0,28	0,20
	Ablauf	10	-	0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo-(a)-pyren	Zulauf	10	8	0,01	0,03	0,02
	Ablauf	10	-	0,01	-	< 0,01
Benzo-(b)-fluoranthen	Zulauf	10	-	0,01	0,03	0,02
	Ablauf	10	-	0,01	-	< 0,01
Benzo-(k)-fluoranthen	Zulauf	10	4	0,01	0,01	< 0,01
	Ablauf	10	-	0,01	-	< 0,01
Benzo-(g,h,i)-perylen	Zulauf	10	3	0,01	0,02	< 0,01
	Ablauf	10	-	0,01	-	< 0,01
Fluoranthen	Zulauf	10	10	0,01	0,15	0,11
	Ablauf	10	-	0,01	-	< 0,01
Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	Zulauf	10	4	0,01	0,02	< 0,01
	Ablauf	10	-	0,01	-	< 0,01
Summe PAK*	Zulauf	10	-	0,01	< 1,65	< 1,35
	Ablauf	10	-	0,01	< 0,22	< 0,19
Summe PAK nach TVO 2001**	Zulauf	10	-	0,01	0,08	0,03
	Ablauf	10	-	0,01	< 0,01	< 0,01

* Konzentrationen < BG wurden bei der Summenbildung als 0,01 µg/l gewertet. Entsprechend ergibt sich die Summe jeweils als möglicher Maximalwert.

** Summe der nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten nachfolgenden Stoffe: Benzo-(b)-fluoranthen, Benzo-(k)-fluoranthen, Benzo-(ghi)-perylen und Indeno-(1,2,3-cd)-pyren

Tab. 77

24h-Mischproben der PAK im Abwasser des GWK Köln-Stammheim

		Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Acenaphthen	Zulauf	9	1	0,02	0,04	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Anthracen	Zulauf	9	-	0,02	-	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Benz-(a)-anthracen	Zulauf	9	1	0,02	0,06	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Chrysen	Zulauf	9	1	0,02	0,06	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Dibenz-(a,h)-anthracen	Zulauf	9	-	0,02	-	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Fluoren	Zulauf	9	-	0,02	-	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Naphthalin	Zulauf	9	9	0,02	0,31	0,12
	Ablauf	9	2	0,02	0,02	< 0,02
Phenanthren	Zulauf	9	9	0,02	0,16	0,09
	Ablauf	9	2	0,02	0,04	< 0,02
Pyren	Zulauf	9	1	0,02	0,02	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Benzo-(a)-pyren	Zulauf	9	1	0,02	0,05	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Benzo-(b)-fluoranthen	Zulauf	9	1	0,02	0,05	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Benzo-(k)-fluoranthen	Zulauf	9	1	0,02	0,03	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Benzo-(g,h,i)-perylene	Zulauf	9	1	0,02	0,02	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Fluoranthen	Zulauf	9	1	0,02	0,07	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	Zulauf	9	1	0,02	0,03	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	-	< 0,02
Summe PAK*	Zulauf	9	-	0,02	< 0,85	< 0,48
	Ablauf	9	-	0,02	< 0,32	< 0,30
Summe PAK nach TVO 2001**	Zulauf	9	-	0,02	< 0,06	< 0,02
	Ablauf	9	-	0,02	< 0,02	< 0,02

* Konzentrationen < BG wurden bei der Summenbildung als 0,02 µg/l gewertet.
Entsprechend ergibt sich die Summe jeweils als möglicher Maximalwert.

** Summe der nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten nachfolgenden Stoffe:
Benzo-(b)-fluoranthen, Benzo-(k)-fluoranthen, Benzo-(ghi)-perylene und Indeno-(1,2,3-cd)-pyren

In Tab. 78 und Tab. 79 wurden aus den gebildeten Summen der PAK und den Wassermengen die Frachten im Zu- und Ablauf der Kläranlagen ermittelt. Die Ablaufrachten der Kläranlagen liegen dabei in der selben Größenordnung. Die Zulauffracht für das KW Düsseldorf-Süd ist, analog zu den Konzentrationen, höher als im GWK Köln-Stammheim. Aus dieser Tatsache und den höheren Bestimmungsgrenzen für die Analytik des GWK Köln-Stammheim ermittelt sich auch die höhere Eliminationsrate im KW Düsseldorf-Süd bezüglich der gebildeten PAK-Summen.

3.11.1.2

Weitere Messstellen des Wasserwegs

Auf beiden Klärwerken wurden zusätzlich zur intensiven Beprobung der Zu- und Abläufe noch vereinzelt Stichproben an weiteren Stellen des Wasser-

wegs entnommen. In Tab. 80 und 81 sind die Vertreter der PAK aufgeführt, für die in diesen Proben Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachgewiesen werden konnten.

Bei den Ergebnissen des KW Düsseldorf zeigt sich, dass für alle aufgeführten PAK die Konzentrationen im kommunal geprägten Hauptsammler Mitte oberhalb der des industriell geprägten Hauptsammlers Süd liegen. Diese Tatsache lässt sich auf die ubiquitäre Verteilung der PAK zurückführen, die sich aus den wichtigsten anthropogenen Quellen wie Verbrennungs- und Pyrolyseprozessen (Hausbrand, Abgase aus Verkehr, Industrie und Gewerbe) sowie partikulären Einträgen aus Reifenabrieb und Aschen ergeben.

Weitere Stichproben aus dem Ablauf der Vorklärung und dem Ablauf der Nachklärung zeigen, dass wiederum die PAK Naphthalin, Phenanthren,

Tab. 78

Frachten „Summe PAK“ im Zulauf zum KW Düsseldorf-Süd*

	Probenahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	160	121
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	21	17
Eliminationsrate aus Medianwerten			86 %

* Konzentrationen < BG wurden als 0,01 µg/l gewertet

Tab. 79

Frachten „Summe PAK“ im Zulauf zum GWK Köln-Stammheim*

	Probenahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	284	< 79
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	135	< 49
Eliminationsrate aus Medianwerten			> 38 %

* Konzentrationen < BG wurden als 0,02 µg/l gewertet

Tab. 80 (Teil 1)

PAK mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze des KW Düsseldorf-Süd an weiteren Messstellen des Wasserwegs

		Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Acenaphthen	HS Süd	1	-	0,01	-	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,15	-
	Ablauf VK	2	2	0,01	0,07	0,04
	Ablauf NK	2	1	0,01	0,03	0,02
Anthracen	HS Süd	1	-	0,01	-	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,04	-
	Ablauf VK	2	2	0,01	0,02	0,02
	Ablauf NK	2	-	0,01	-	<0,01
Benz-(a)-anthracen	HS Süd	1	-	0,01	-	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,02	-
	Ablauf VK	2	1	0,01	0,01	0,01
	Ablauf NK	2	-	0,01	-	<0,01
Chrysen	HS Süd	1	-	0,01	-	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,03	-
	Ablauf VK	2	2	0,01	0,02	0,02
	Ablauf NK	2	-	0,01	-	<0,01
Fluoren	HS Süd	1	-	0,01	-	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,08	-
	Ablauf VK	2	2	0,01	0,02	0,02
	Ablauf NK	2	-	0,01	-	<0,01
Naphthalin	HS Süd	1	1	0,01	0,35	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,55	-
	Ablauf VK	2	2	0,01	0,58	0,42
	Ablauf NK	2	-	0,01	0,08	0,06
Phenanthren	HS Süd	1	1	0,01	0,14	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,38	-
	Ablauf VK	2	2	0,01	0,37	0,31
	Ablauf NK	2	2	0,01	0,03	0,03
Pyren	HS Süd	1	1	0,01	0,06	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,18	-
	Ablauf VK	2	2	0,01	0,09	0,08
	Ablauf NK	2	-	0,01	-	<0,01
Benzo-(a)-pyren	HS Süd	1	-	0,01	-	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,02	-
	Ablauf VK	2	-	0,01	-	<0,01
	Ablauf NK	2	-	0,01	-	<0,01

Tab. 80 (Teil 2)

PAK mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze des KW Düsseldorf-Süd an weiteren Messstellen des Wasserwegs

		Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]
Benzo-(b)-fluoranthen	HS Süd	1	-	0,01	-	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,03	-
	Ablauf VK	2	2	0,01	0,01	-
	Ablauf NK	2	-	0,01	-	< 0,01
Benzo-(k)-fluoranthen	HS Süd	1	-	0,01	-	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,01	-
	Ablauf VK	2	-	0,01	-	< 0,01
	Ablauf NK	2	-	0,01	-	< 0,01
Benzo-(g,h,i)-perylene	HS Süd	1	-	0,01	-	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,01	-
	Ablauf VK	2	-	0,01	-	< 0,01
	Ablauf NK	2	-	0,01	-	< 0,01
Fluoranthen	HS Süd	1	1	0,01	0,04	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,16	-
	Ablauf VK	2	2	0,01	0,09	0,09
	Ablauf NK	2	1	0,01	0,02	0,02
Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	HS Süd	1	-	0,01	-	-
	HS Mitte	1	1	0,01	0,01	-
	Ablauf VK	2	-	0,01	-	< 0,01
	Ablauf NK	2	-	0,01	-	< 0,01

Pyren und Fluoranthen die größten Konzentrationen aufweisen. Eine signifikante Elimination in der Vorklärung konnte nicht festgestellt werden.

Auf dem GWK Köln-Stammheim wurden im Ablauf der Zwischenklärung entsprechend den Zulaufkonzentrationen wiederum Naphthalin und Phenanthren detektiert. Eine Elimination in der A-Stufe konnte dabei nicht nachgewiesen werden.

3.11 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

3.11.1 Darstellung der Ergebnisse

Tab. 81

PAK mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze an weiteren Messstellen des Wasserwegs

		Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]
Naphthalin	Ablauf ZK	2	2	0,02	0,18	0,14
	Ablauf NK	2	-	0,02	-	<0,02
Phenanthren	Ablauf ZK	2	1	0,02	0,10	0,06
	Ablauf NK	2	-	0,02	-	<0,02

3.11.1.3

Messwerte im Schlamm

Bezüglich der Konzentrationen der PAK im Schlamm besteht zusammen mit den Betriebsdaten der Kläranlagen eine gute Datenbasis. In der Tab. 82 und der Abb. 39 sind die Mittelwerte der Betriebsjahre 1996 bis 2000 für das KW Düsseldorf ausgewertet dargestellt. Es handelt sich dabei um die monatlichen, routinemäßigen Klärschlammproben aus dem entwässerten

ausgefauten Schlamm. Es wird deutlich, dass die größten Schlammkonzentrationen für jene PAK auftreten, die auch die höchsten Zulaufkonzentrationen haben. Eine Ausnahme bildet hier nur das Fluoranthren, das trotz geringer Zulaufkonzentrationen höhere Schlammfrachten aufweist. Bei der Auswertung ist allerdings zu bedenken, dass Zulaufmessungen und Schlammmessungen nicht dieselben Zeiträume abdecken.

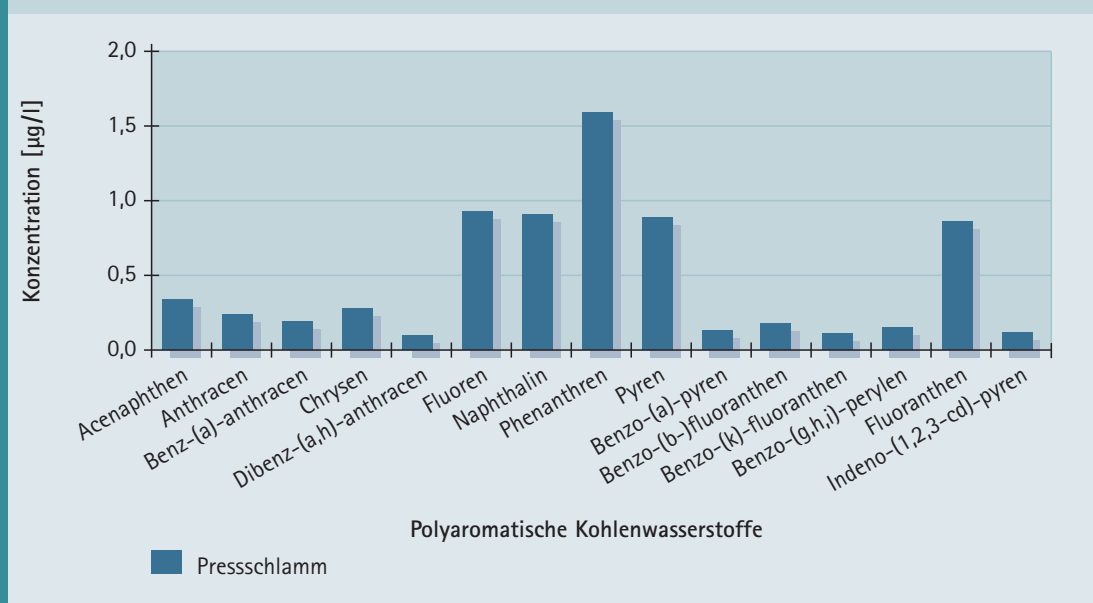
Tab. 82

PAK-Konzentrationen im Klärschlamm des KW Düsseldorf-Süd

	MW 1996 n = 12 [mg/kg TS]	MW 1997 n = 12 [mg/kg TS]	MW 1998 n = 12 [mg/kg TS]	MW 1999 n = 12 [mg/kg TS]	MW 2000 n = 6 [mg/kg TS]	MW '96-'00 [mg/kg TS]
Acenaphthen	0,67	0,34	0,27	0,17	0,26	0,34
Anthracen	0,14	0,18	0,32	0,43	0,13	0,24
Benzo-(a)-anthracen	0,17	0,17	0,27	0,20	0,15	0,19
Chrysen	0,30	0,26	0,34	0,30	0,18	0,28
Dibenz-(a,h)-anthracen	0,10	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10
Fluoren	0,41	1,09	1,64	0,98	0,55	0,93
Naphthalin	0,10	0,36	1,49	0,75	2,91	0,91
Phenanthren	1,11	1,51	2,19	2,06	0,93	1,59
Pyren	0,40	0,59	1,16	1,58	0,62	0,89
Benzo-(a)-pyren	0,11	0,11	0,15	0,17	0,12	0,13
Benzo-(b)-fluoranthen	0,14	0,14	0,22	0,25	0,12	0,18
Benzo-(k)-fluoranthen	0,10	0,11	0,13	0,12	0,10	0,11
Benzo-(g,h,i)-perylene	0,10	0,13	0,16	0,24	0,14	0,15
Fluoranthen	0,57	0,62	1,22	1,12	0,67	0,86
Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	0,11	0,11	0,14	0,14	0,12	0,12
Summe PAK	4,52	5,83	9,80	8,59	7,06	7,03

Abb. 39

Mittelwerte der Schlammkonzentrationen von 1996 bis 2000, KW Düsseldorf-Süd



3.11 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

3.11.1 Darstellung der Ergebnisse

Bei einem mittleren Schlammanfall von 23 t TS/d über die letzten Jahre und der mittleren PAK-Konzentration von 7 mg/kg TS ergibt sich eine tägliche Fracht im Klärschlamm von ca. 160 g/d.

Diese PAK-Fracht liegt somit in der Größenordnung der ermittelten Zulauf-frachten, was auf eine erhebliche Anreicherung der PAK im Klärschlamm hindeutet. In Tab. 83 sind anhand des KW Düsseldorf-Süd beispielhaft für die PAK mit den größten Zulaufkonzentrationen die Zulauf-frachten und Ablauffrachten aus dem Messprogramm des Forschungsvorhabens den mittleren Schlammfrachten der Betriebsdaten gegenübergestellt.

Aus diesen Werten zeigt sich besonders für Phenanthren und Pyren eine nahezu vollständige Elimination der PAK über reine Anreicherungsprozesse im Schlamm. Für das nur aus zwei Benzolringen bestehende Naphthalin, welches somit bessere Abbaumöglichkeiten aufweist, scheint eine gewisse Elimination in der biologischen Stufe aufgetreten zu sein, wobei nicht auszuschließen ist, dass das Naphthalin als flüchtige Substanz dabei in die Luft verlagert wird. Es ist allerdings zu bedenken, dass Schlamm-

analysen und Zulaufanalysen aus verschiedenen Messperioden stammen.

In Tab. 84 und der Abb. 40 sind die Mittelwerte der Schlammkonzentrationen der letzten Betriebsjahre für das GWK Köln-Stammheim zusammengestellt. Auch hier zeigen sich wieder die höchsten Schlammkonzentrationen für das Phenanthren, das auch im Zulauf mit den zweithöchsten Konzentrationen aufgetreten ist. Wie auch im KW Düsseldorf-Süd treten für Fluoranthren höhere Schlammkonzentrationen auf, obwohl im Zulauf keine Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurden. Für diesen Stoff scheint es zu Anreicherungen im Klärschlamm trotz Zulaufkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze zu kommen.

Bei einem mittleren Schlammanfall von 45 t TS/d über die letzten Jahre und der mittleren PAK-Konzentration von 6 mg /kg TS ergibt sich eine tägliche Fracht im Klärschlamm von ca. 270 g/d. Diese PAK-Fracht liegt deutlich über der ermittelten Zulauf-fracht. Diese Tatsache erlaubt die Folgerung, dass die geringen Konzentrationen an PAK, die eingetragen werden, zu einer Anreicherung im Klärschlamm führen.

Tab. 83
Bilanz für ausgewählte PAK für das KW Düsseldorf-Süd

	Zulauf-fracht im Messblock A, 2002 [g/d]	Ablauf-fracht im Messblock A [g/d]	Eliminierte Fracht [g/d]	Mittlere Schlammfracht 1996 – 2000 [g/d]
Naphthalin	36	3	33	21
Phenanthren	41	3	38	37
Pyren	19	1	18	20

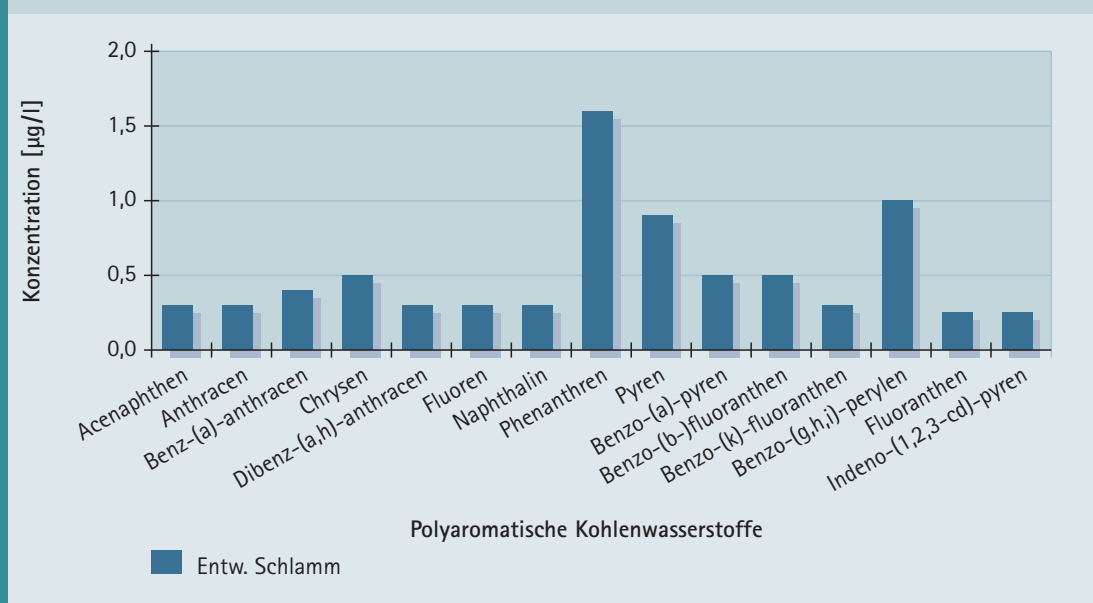
Tab. 84

PAK-Konzentrationen im Klärschlamm des GWK Köln-Stammheim

	MW 1997 n = 14 [mg/kg TS]	MW 1998 n = 13 [mg/kg TS]	MW 1999 n = 12 [mg/kg TS]	MW 2000 n = 13 [mg/kg TS]	MW 2001 n = 14 [mg/kg TS]	MW '97-'01 [mg/kg TS]
Acenaphthen	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Anthracen	< 0,3	< 0,3	< 0,4	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Benzo-(a)-anthracen	< 0,3	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,3	< 0,4
Chrysen	< 0,4	< 0,5	< 0,6	0,7	0,5	< 0,5
Dibenz-(a,h)-anthracen	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Fluoren	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Naphthalin	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Phenanthren	1,1	1,3	1,6	1,3	1,0	1,6
Pyren	< 0,7	1,0	< 0,8	1,3	0,8	< 0,9
Benzo-(a)-pyren	< 0,3	< 0,5	< 0,6	0,6	0,4	< 0,5
Benzo-(b)-fluoranthren	< 0,4	< 0,5	< 0,6	0,6	0,5	< 0,5
Benzo-(k)-fluoranthren	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Benzo-(g,h,i)-perylene	< 0,4	< 0,5	< 0,5	0,5	< 0,4	< 0,5
Fluoranthren	0,8	1,2	< 1,0	< 1,1	1,0	< 1,0
Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	< 0,3	< 0,4	< 0,5	0,5	0,4	< 0,4
Summe PAK	< 4,9	< 6,5	< 6,7	7,0	< 5,6	< 6,2

Abb. 40

Mittelwerte der Schlammkonzentrationen von 1997 bis 2001, GWK Köln-Stammheim



3.11 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

3.11.2 Bewertung der Ergebnisse

3.11.2 Bewertung der Ergebnisse

Wie auch im Kapitel 2.2.17 beschrieben wurde, ist der hauptsächliche Eliminationsweg der PAK in der Belebungsstufe zu sehen. Dabei wird je nach Ringanzahl der PAK unterschieden zwischen einem Abbau in der Belebungsstufe (zwei bis vier Ringe) und der vornehmlichen Adsorption an Belebtschlamm für die höherkondensierten Verbindungen.

Die besonders stark karzinogen einzustufenden PAK Benz(a)pyren, Benzo(b)-fluoranthren, Dibenzo(a,h)anthracen und Indeno(1,2,3-cd)pyren, die auch Bestandteil der Trinkwasserverordnung sind, wurden in keinem der Kläranlagenabläufe oberhalb der Bestimmungsgrenzen detektiert und zeigten auch im Klärschlamm keine besonders hohen Konzentrationen.

Grundsätzlich ist aber davon auszugehen, dass es bei den PAK trotz niedriger Zulaufkonzentrationen zu Anreicherungen im Klärschlamm kommt. Im

Ablauf der Kläranlagen lagen die Konzentrationen der besonders bedenklichen PAK unterhalb der Bestimmungsgrenze. Von den im KW Düsseldorf im Zulauf deutlich nachgewiesenen PAK Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Fluoranthren werden nur zwei in der Gewässerqualitätsverordnung geführt. Beide unterschreiten jedoch im Ablauf das dort festgelegte Qualitätsziel (siehe Tab. 85).

Unter Berücksichtigung der ermittelten Ablaufkonzentrationen der Kläranlage und dem bekannten und erneut nachgewiesenen Anreicherungsverhalten der PAK im Klärschlamm, ist der Eintragspfad Kläranlage für PAK nicht als kritisch zu bewerten. Andere Eintragspfade, wie diffuse Quellen oder Regenentlastungsanlagen, die erhöhte PAK-Frachten durch partikuläre Bestandteile in die Gewässer eintragen können, sind kritischer zu bewerten. Die PAK-Konzentrationen im Klärschlamm unterliegen bereits den Grenzwerten der Klärschlammverordnung.

Tab. 85
Vergleich der Ablaufkonzentrationen ausgewählter PAK mit den Qualitätszielen der Gew QV

	Median Ablauf KW Düsseldorf [µg/l]	OZ nach Gew. QV [µg/l]
Naphthalin	0,03	1
Fluoranthren	< 0,01	0,025

3.12.1**Darstellung der Ergebnisse**

Pharmazeutische Wirkstoffe wurden in Messblock B und C analysiert. Im Messblock B erfolgte die Analyse von Carbamazepin, Clofibrinsäure und Pro-

pranolol durch das Landesumweltamt. Im Messblock C wurde das Messprogramm vom LUA noch wesentlich erweitert. Insgesamt umfasste die analytische Methode im Messblock C 20 pharmazeutische Wirkstoffe aus unterschiedlichen Indikationsgruppen.

<p>Antibiotika</p> <p>Makrolid-Antibiotika: Clarithromycin Erythromycin Roxithromycin</p> <p>Sulfonamid-Antibiotika: Sulfadiazin Sulfamethazin Sulfamethoxazol</p> <p>Trimethoprim</p>	<p>β-Rezeptorenblocker</p> <p>Atenolol Bisoprolol Metoprolol Nadolol Propranolol Sotalol</p>	<p>Antirheumatika</p> <p>Naproxen Diclofenac Ibuprofen</p>
<p>Analgetikum</p> <p>Phenazon</p>	<p>Antiepileptikum</p> <p>Carbamazepin</p>	<p>Lipidsenker</p> <p>Clofibrinsäure (Metabolit) Bezafibrat</p>

3.12 Pharmaka

3.12.1 Darstellung der Ergebnisse

Im Messblock C wurden vom LUA NRW 10 Proben des GWK Köln und drei Proben des KW Düsseldorf analysiert. In erster Linie dienten die Messungen des Landesumweltamtes im Messblock C der Qualitätskontrolle.

Die Mehrzahl der Proben des Messblocks C wurde beim Institut Fraunhofer UMSICHT analysiert, hier jedoch reduziert auf 5 Wirkstoffe: Carbamazepin, Clofibrinsäure, Propranolol und die zwei Antibiotika Clarithromycin und Roxithromycin. Die Auswahl dieser fünf Wirkstoffe erfolgte in Abstimmung mit dem LUA NRW. Für einige dieser Wirkstoffe wurde in dem Bericht „Arzneimittel in der Umwelt“ des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit auf Grund des ermittelten PEC/PNEC-Verhältnisses eine erhöhte Umweltrelevanz festgestellt [BLAC, 2003].

Für das Land Brandenburg liegt eine Studie zur ökotoxikologischen Bewertung von Humanarzneimitteln in der aquatischen Umwelt vor [LUA Brandenburg, 2002]. Auch hier wurde u. a. für den Lipidsenker-Metaboliten Clofibrinsäure und für das Antibiotikum Clarithromycin eine erhöhte Umweltrelevanz ermittelt.

3.12.1.1 Messergebnisse im Zu- und Ablauf

In den Messblöcken B und C wurden auf dem GWK Köln-Stammheim insgesamt 20 pharmazeutische Wirkstoffe aus unterschiedlichen Indikationsgruppen gemessen. Von den sieben untersuchten Antibiotika (s. 3.12.1) konnten Positivbefunde für fünf Antibiotika

sowohl im Abwasser des Zulaufs als auch des Ablaufs analysiert werden. Nicht nachgewiesen wurden die Sulfonamide Sulfadiazin und Sulfamethazin. In Abb. 41 sind die Medianwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen für das GWK Köln-Stammheim grafisch dargestellt.

Für Clarithromycin und Roxithromycin liegen Werte sowohl vom LUA NRW als auch von Fraunhofer UMSICHT vor. Dem Median liegen somit 10 Konzentrationswerte für den Zulauf und 9 Einzelkonzentrationswerte für den Ablauf zu Grunde. Für die restlichen Verbindungen bezieht sich der Median auf 4 Messwerte. Die Abbildung zeigt, dass das Sulfonamid Sulfamethoxazol zu 28 % eliminiert wurde; auch für Clarithromycin und Roxithromycin konnte eine Elimination von 24 bzw. 21 % ermittelt werden. Erythromycin und Trimethoprim werden nicht eliminiert, die Schwankungsbreite der Zu- und Ablaufkonzentrationen liegt im Bereich der analytischen Genauigkeit.

In Abb. 42 sind die entsprechenden Mediane für die β -Rezeptorenblocker dargestellt. Aus dieser Gruppe konnte Nadolol oberhalb der Bestimmungsgrenze nicht nachgewiesen werden. Propranolol konnte in jeweils 5 Abwasserproben des Zu- und Ablaufs vom Institut Fraunhofer UMSICHT nachgewiesen werden und zwar mit einem Medianwert von 0,06 $\mu\text{g/l}$. Vom LUA wurde Propranolol mit weniger als 0,05 $\mu\text{g/l}$ angegeben.

Eine Eliminationsrate, die deutlich über der Schwankungsbreite des Analyseverfahrens liegt, konnte für die β -Rezeptorenblocker Atenolol und Metopro-

Abb. 41

Antibiotikakonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke B und C

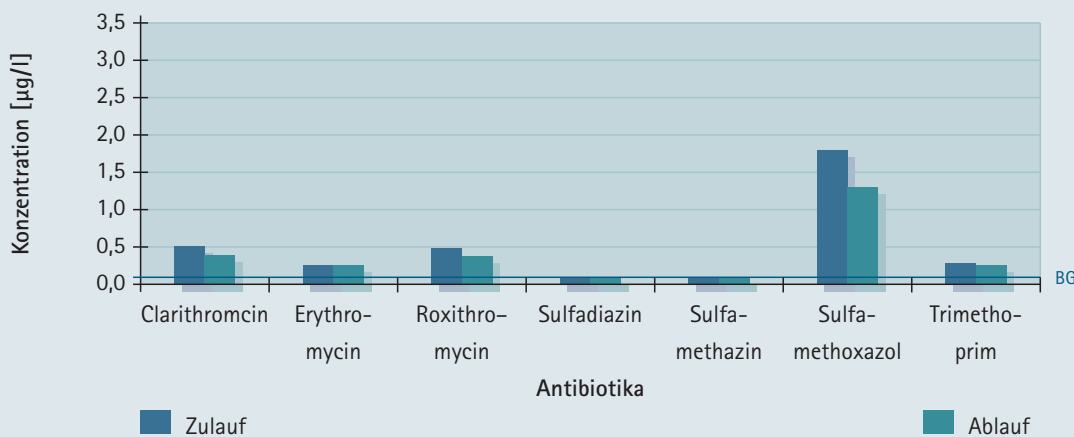
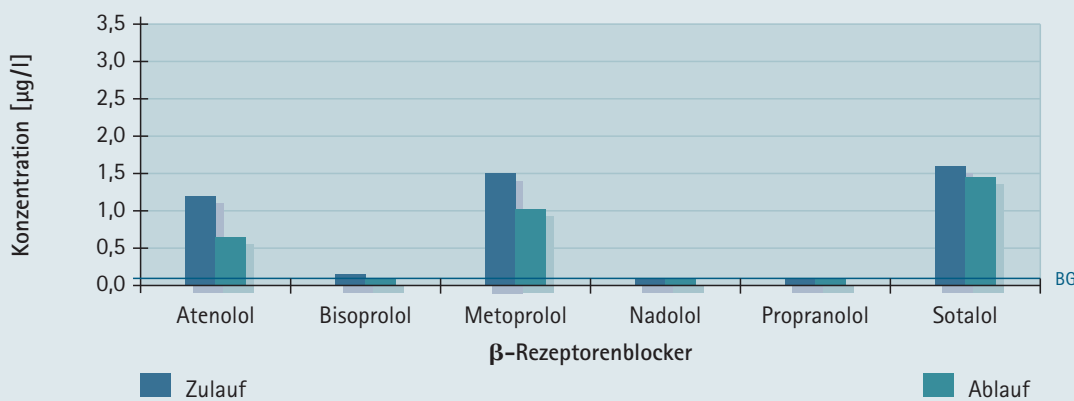


Abb. 42

β-Rezeptorenblockerkonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke B und C



lol mit 46 % bzw. 31 % nachgewiesen werden. Sotalol wird zu 9 % eliminiert. Bisoprolol wird im Zulauf mit wesentlich geringeren Konzentrationen detektiert als Atenolol, Metoprolol und Sotalol. Die Abwasserkonzentration des Zulaufs liegt bei 0,11 µg/l, im Ablauf liegt die Konzentration unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l;

somit liegt eine Elimination von mindestens 55 % vor.

In der Abb. 43 sind die Ergebnisse für die Antirheumatika Diclofenac, Ibuprofen und Naproxen sowie den Lipidsenker Bezafibrat und den Metabolit Clofibrinsäure mit den Ergebnissen für das Antiepileptikum Carbamazepin und

3.12 Pharmaka

3.12.1 Darstellung der Ergebnisse

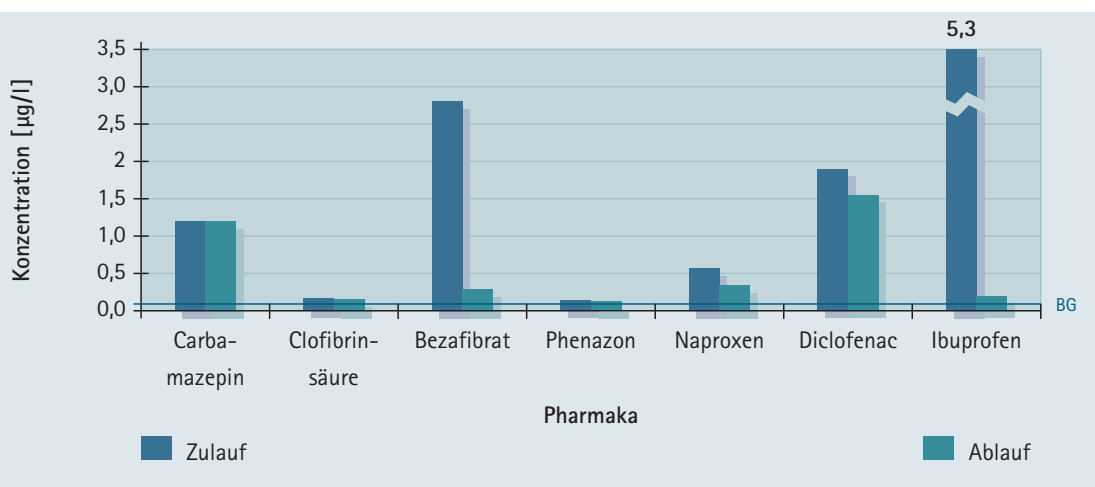
das Analgetikum Phenazon zusammengefasst.

Für Bezafibrat und Ibuprofen konnte für das GWK Köln-Stammheim eine Eliminationsrate von $\geq 90\%$ ermittelt werden. Keine bzw. eine geringe Elimination wurde für Carbamazepin und Clofibrinsäure festgestellt. Dem in Abb. 43 dargestellten Medianwert von Carbamazepin und Clofibrinsäure liegen hier wiederum 10 bzw. 9 Messwerte zu Grunde; für die übrigen Pharmaka wurde der Median aus 4 Messwerten ermittelt.

In Tab. 86 sind die Maximalkonzentrationen und die Medianwerte der untersuchten Wirkstoffe für das Abwasser des Zu- und Ablaufs des GWK Köln-Stammheim sowie die daraus resultierende Eliminationsrate nochmals tabellarisch aufgeführt.

In Düsseldorf wurden im Messblock B in allen Proben Carbamazepin und Clofibrinsäure nachgewiesen. Propranolol konnte in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von $0,1$ im Zulauf und $0,05 \mu\text{g/l}$ im Ablauf nicht nachgewiesen werden. Für Clofibrinsäure konnte an Hand der Medianwerte, bezogen auf 5 Messwerte, keine Abnahme festgestellt werden. Für Carbamazepin errechnet sich aus dem Medianwert des Zulaufs von $1,5 \mu\text{g/l}$ und bezogen auf den Medianwert im Ablauf von $1,2 \mu\text{g/l}$ eine Elimination von 20% . Zu berücksichtigen ist bei der Interpretation von Werten im unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich die Genauigkeit des Analyseverfahrens, besonders in Hinblick auf die schwierige Matrix des Abwassers aus dem Zulauf. Somit liegt für Carbamazepin die Elimination $\leq 20\%$.

Abb. 43
Pharmakakonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke B und C



Tab. 86 (Teil 1)

Pharmakakonzentrationen, GWK Köln-Stammheim

		Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]	Elimination [%]
Clarithromycin	Zulauf	10	10	0,05	0,80	0,51	24
	Ablauf	9	9	0,05	0,45	0,39	
Erythromycin	Zulauf	4	4	0,05	0,30	0,25	Zunahme
	Ablauf	4	4	0,05	0,30	0,26	+ 4
Roxithromycin	Zulauf	10	10	0,05	0,97	0,48	21
	Ablauf	9	9	0,05	0,82	0,38	
Sulfadiazin	Zulauf	4	0	0,05	-	-	-
	Ablauf	4	0	0,05	-	-	-
Sulfamethazin	Zulauf	4	0	0,05	-	-	-
	Ablauf	4	0	0,05	-	-	-
Sulfamethoxazol	Zulauf	4	4	0,05	2,2	1,8	28
	Ablauf	4	4	0,05	1,9	1,3	
Trimethoprim	Zulauf	4	4	0,05	0,30	0,28	7
	Ablauf	4	4	0,05	0,28	0,26	
Atenolol	Zulauf	4	4	0,05	1,3	1,2	46
	Ablauf	4	4	0,05	0,76	0,65	
Bisoprolol	Zulauf	4	4	0,05	0,15	0,11	> 55
	Ablauf	4	0	0,05	< 0,05	< 0,05	
Metoprolol	Zulauf	4	4	0,05	1,7	1,5	31
	Ablauf	4	4	0,05	1,30	1,03	
Nadolol	Zulauf	4	0	0,05	-	-	-
	Ablauf	4	0	0,05	-	-	-
Propranolol	Zulauf	10	6	0,05	0,09	0,05	-
	Ablauf	9	5	0,05	0,07	0,05	
Sotalol	Zulauf	4	4	0,05	1,7	1,6	9
	Ablauf	4	4	0,05	1,7	1,45	
Carbamazepin	Zulauf	10	10	0,05	1,5	1,2	-
	Ablauf	9	9	0,05	1,7	1,2	
Clofibrinsäure	Zulauf	9	9	0,05	0,47	0,16	6
	Ablauf	9	9	0,05	0,23	0,15	
Bezafibrat	Zulauf	4	4	0,05	4,0	2,8	90
	Ablauf	4	4	0,05	0,59	0,29	
Phenazon	Zulauf	4	4	0,05	0,16	0,13	33
	Ablauf	4	4	0,05	0,13	0,087	
Naproxen	Zulauf	4	4	0,05	0,67	0,57	40
	Ablauf	4	4	0,05	0,37	0,34	

3.12 Pharmaka

3.12.1 Darstellung der Ergebnisse

Tab. 86 (Teil 2)

Pharmakakonzentrationen, GWK Köln-Stammheim

		Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG	Maximalwert	Median	Elimination
				[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[%]
Diclofenac	Zulauf	4	4	0,05	2,2	1,9	18
	Ablauf	4	4	0,05	1,8	1,6	
Ibuprofen	Zulauf	4	4	0,05	5,7	5,3	96
	Ablauf	4	4	0,05	0,40	0,20	

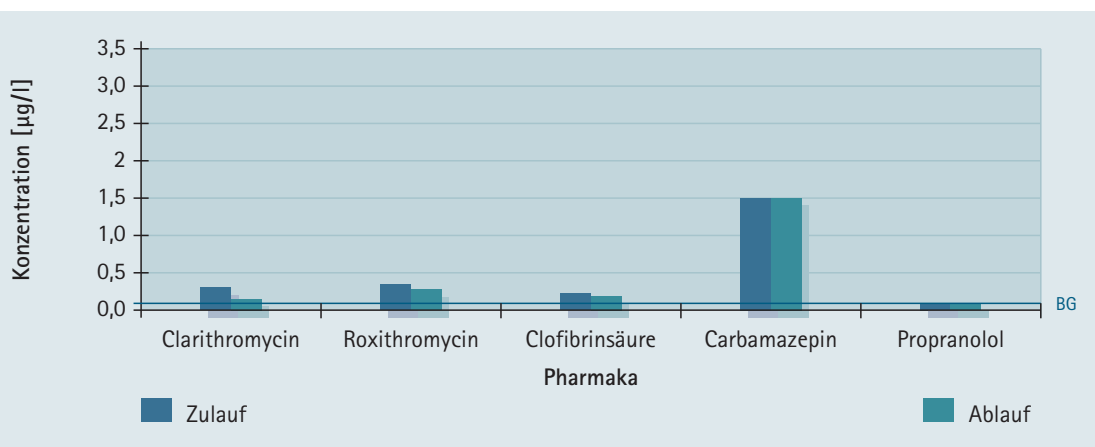
Für den Messblock C liegen für das KW Düsseldorf-Süd mit Ausnahme von Carbamazepin, Clofibrinsäure, Propranolol, Clarithromycin und Roxithromycin nur 2 Abwasserkonzentrationen des Zulaufs bzw. eine des Ablaufs vor; daher wird hier auf die grafische Darstellung verzichtet. Die Werte liegen allerdings in der gleichen Größenordnung wie für das GWK Köln-Stammheim. Nicht nachweisbar waren wiederum die Antibiotika Sulfadiazin und Sulfamethazin sowie die β -

Rezeptorenblocker Bisoprolol und Nadolol sowohl im Abwasser des Zulaufs als auch im Abwasser des Ablaufs.

In Abb. 44 sind für den Messblock C in Düsseldorf-Süd die Medianwerte für Carbamazepin, Clofibrinsäure, Propranolol, Clarithromycin und Roxithromycin dargestellt. Hier wurde der Medianwert aus den Messwerten des LUA NRW und den Messwerten des Instituts Fraunhofer UMSICHT ermittelt.

Abb. 44

Pharmakakonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke B und C



Die Eliminationsrate für Clarithromycin beträgt im KW Düsseldorf-Süd 50 %. Für die übrigen pharmazeutischen Wirkstoffe konnte keine eindeutige Elimination ermittelt werden, die Schwankungsbreite der Zu- und Ablaufkonzentrationen liegen im Bereich der analytischen Genauigkeit.

3.12.1.2

Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserwegs

Die Ergebnisse der 24h-Abwassermischproben von Hauptsammler Süd und Mitte und der Abwasserstichproben vom Ablauf der Vor- und der Nachklärung, die an weiteren Stellen des KW Düsseldorf-Süd entnommen wurden, sind in Tab. 87 zusammengestellt.

Tab. 87

Pharmakakonzentrationen an weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd

		Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG	Maximalwert	Median
				[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
Carbamazepin	HS Süd (industriell)	3	3	0,05	1,7	1,4
	HS Mitte (kommunal)	4	4	0,05	1,8	1,5
	Ablauf VK	4	4	0,05	2,0	1,2
	Ablauf NK	4	4	0,05	2,0	1,5
Clofibrinsäure	HS Süd (industriell)	4	4	0,05	0,71	0,27
	HS Mitte (kommunal)	4	4	0,05	0,27	0,19
	Ablauf VK	4	4	0,05	0,31	0,23
	Ablauf NK	4	4	0,05	0,13	0,12
Propranolol	HS Süd (industriell)	4	3	0,02	0,076	0,057
	HS Mitte (kommunal)	4	3	0,02	0,110	0,058
	Ablauf VK	4	4	0,02	0,082	0,044
	Ablauf NK	4	4	0,02	0,055	0,044
Clarithromycin	HS Süd (industriell)	4	4	0,05	0,67	0,26
	HS Mitte (kommunal)	4	4	0,05	0,60	0,32
	Ablauf VK	4	4	0,05	0,40	0,27
	Ablauf NK	4	4	0,05	0,21	0,15
Roxithromycin	HS Süd (industriell)	4	4	0,05	0,46	0,30
	HS Mitte (kommunal)	4	4	0,05	0,56	0,46
	Ablauf VK	4	4	0,05	0,54	0,52
	Ablauf NK	4	4	0,05	0,76	0,46

3.12 Pharmaka

3.12.1 Darstellung der Ergebnisse

Die Abwasserzusammensetzung der Zulaufsammler des KW Düsseldorf-Süd mit überwiegend kommunalem bzw. gewerblich-industriellem Abwasser hat den Messergebnissen zu Folge keine signifikante Auswirkung auf die vorhandenen Pharmakakonzentrationen.

Aus dem Konzentrationsverlauf der einzelnen pharmazeutischen Wirkstoffe entlang der Aufbereitungsstufen wird ersichtlich, dass die Wirkstoffe in der Kläranlage, wie schon beim Vergleich der Zu- und Ablaufwerte gezeigt wurde, so gut wie nicht eliminiert werden.

Im GWK Köln-Stammheim wurden aus dem Ablauf der Zwischenklärung und der Nachklärung Stichproben entnommen. Für Clofibrinsäure und Propranolol konnte wiederum keine Elimination festgestellt werden. Für Clarithromycin liegt die Eliminationsrate

zwischen dem Abwasser der Zwischenklärung und dem Abwasser der Nachklärung bei 35 %.

Im Abwasser der Zwischenklärung wurde Carbamazepin in zwei der vier Stichproben mit nur 0,2 bzw. 0,7 µg/l nachgewiesen, wodurch der Medianwert im Ablauf der Zwischenklärung wesentlich niedriger ist als im Ablauf der Nachklärung. Auch im Abwasser des Zulaufs der Kläranlagen, sowohl in Köln als auch in Düsseldorf, wurden teilweise niedrigere Zulauf- als Ablaufkonzentrationen analysiert. Da die Analytik über das Standardadditionsverfahren erfolgte, kann hier ein Fehler nahezu ausgeschlossen werden. Vom Ablauf der Zwischenklärung und Nachklärung wurden nur Stichproben entnommen, wodurch solche Konzentrationsunterschiede auftreten können. Die Frage bleibt aber offen, wieso es bei Carbamazepin zu solchen Schwan-

Tab. 88
Pharmakakonzentrationen an weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim

		Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG	Maximalwert	Median
				[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
Carbamazepin	Ablauf ZK	4	4	0,05	1,7	0,85
	Ablauf NK	4	4	0,05	1,8	1,7
Clofibrinsäure	Ablauf ZK	4	4	0,05	0,25	0,16
	Ablauf NK	4	4	0,05	0,19	0,16
Propranolol	Ablauf ZK	4	4	0,02	0,114	0,081
	Ablauf NK	4	4	0,02	0,075	0,073
Clarithromycin	Ablauf ZK	4	4	0,05	0,73	0,66
	Ablauf NK	4	4	0,05	0,51	0,43
Roxithromycin	Ablauf ZK	4	4	0,05	0,66	0,46
	Ablauf NK	4	4	0,05	0,72	0,63

kungen im Zulauf der Kläranlagen kommt. In der Literatur wurden ebenfalls Daten gefunden, bei denen die Carbamazepin-Konzentration im Zulauf niedriger lag als im Ablauf [UBA-BE-201, 2002].

Die Konzentration von Roxithromycin liegt im Abwasser des Ablaufs der Zwischenklärung auch höher als im Abwasser des Ablaufs der Nachklärung, allerdings fällt hier die Zunahme nicht so deutlich aus.

3.12.1.3

Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Die Werte, die im Rahmen des Forschungsprojektes erzielt wurden, werden in der Tab. 89 Literaturwerten gegenübergestellt. Die Untersuchungen, die zum Ziel hatten, sowohl die Konzentrationen im Abwasser des Zulaufs als auch im Abwasser des Ablaufs zu untersuchen, sind im Vergleich zu Veröffentlichungen, die nur die Matrix „Abwasser des Ablaufs“ oder „Oberflächengewässer“ untersuchen, in der Minderheit.

Umfangreichere Untersuchungen zu Arzneimittelwirkstoffen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen wurden vom österreichischen Umweltbundesamt bei 11 kommunalen Kläranlagen durchgeführt [UBA-BE-201, 2002]. Die Medianwerte sind in Tab. 89 aufgeführt. Des Weiteren gibt die Tab. 89 für die im Projekt untersuchten Antibiotika Vergleichswerte aus einer Untersuchung vom LUA NRW auf Rückstände ausgewählter Antibiotika in kommunalen Kläranlagen [Färber, 2002] und auf Pharmakarückstände in einer hessischen

kommunalen Kläranlage [Ternes, 1999] wieder. Auch hier handelt es sich jeweils um Medianwerte. Weitere Untersuchungsergebnisse zum Vorkommen von Arzneimitteln in Zu- und Abläufen von Kläranlagen wurden im Bericht des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit zum Untersuchungsprogramm „Arzneimittel in der Umwelt“ [BLAC, 2003] veröffentlicht (siehe Anhang 6.1.12).

Der Vergleich der Werte zeigt, dass es teilweise schwierig ist, für die pharmazeutischen Wirkstoffe allgemein gültige Aussagen über Abwasserkonzentrationen und Eliminationsleistungen von Kläranlagen zu treffen. Es treten teilweise große Unterschiede sowohl in den Zulaufkonzentrationen als auch in den Eliminationsraten auf. Dies hängt vermutlich mit einem unterschiedlichen regionalen und länderspezifischen Indikationsverhalten zusammen; ferner ist die Eliminationsrate von der Art der Kläranlage abhängig. Theoretisch müssten kläranlagenspezifische Parameter bei dem Wertevergleich mit berücksichtigt werden. Zusätzlich hat auch die gewählte Probenahmestrategie einen erheblichen Einfluss auf die ermittelten Eliminationsraten. Des Weiteren muss bei dem Vergleich dieser Werte auch immer wieder darauf hingewiesen werden, dass es kein genormtes Analyseverfahren für die einzelnen pharmazeutischen Wirkstoffe in der Matrix „Abwasser“ gibt und somit der direkte Vergleich von Daten schwierig ist.



3.12 Pharmaka

3.12.1 Darstellung der Ergebnisse

Tab. 89 (Teil 1)

Vergleich der Messwerte mit Daten aus der Literatur

		[UBA-BE-201, '02] [µg/l]	Elimina- tion [%]	[Färber, 2002] [µg/l]	Elimina- tion [%]	[Ternes, 1999] [µg/l]	Elimina- tion [%]	Eigene Werte [µg/l]	Elimina- tion [%]
Clarithromycin	Zulauf			0,15	70			0,51	24
	Ablauf			0,045				0,39	
Erythromycin	Zulauf	0,42	7,1	0,66	64			0,25	- 4,0
	Ablauf	0,39		0,24				0,26	
Roxithromycin	Zulauf			0,1	61			0,48	21
	Ablauf			0,039				0,38	
Sulfadiazin	Zulauf							-	
	Ablauf							-	
Sulfamethazin	Zulauf							-	
	Ablauf							-	
Sulfamethoxazol	Zulauf	0,077	- 108					1,8	28
	Ablauf	0,16						1,3	
Trimethoprim	Zulauf	0,15	- 13					0,28	7,1
	Ablauf	0,17						0,26	
Atenolol	Zulauf							1,2	46
	Ablauf							0,65	
Bisoprolol	Zulauf					0,41	66	0,11	> 54
	Ablauf					0,14		< 0,05	
Metoprolol	Zulauf					7,2	53	1,5	31
	Ablauf					3,4		1,03	
Nadolol	Zulauf							-	
	Ablauf							-	
Propranolol	Zulauf					10	96	0,05	0,0
	Ablauf					0,41		0,05	
Sotalol	Zulauf							1,6	9,4
	Ablauf							1,45	
Carbamazepin	Zulauf	0,54	- 3,7			2,2	9,1	1,2	0,0
	Ablauf	0,56				2		1,2	
Clofibrinsäure	Zulauf	0,13	37			1,2	50	0,16	6,3
	Ablauf	0,082				0,6		0,15	
Bezafibrat	Zulauf	1,8	49			5,6	83	2,8	90
	Ablauf	0,91				0,96		0,29	
Phenazon	Zulauf	0,14	- 7,1			0,25	32	0,13	33
	Ablauf	0,15				0,17	0,087		
Naproxen	Zulauf	0,81	40			1,3	65	0,57	40
	Ablauf	0,49				0,45		0,34	
Diclofenac	Zulauf	0,37	5,4			1,9	69	1,9	16
	Ablauf	0,35				0,58		1,6	

Tab. 89 (Teil 2)

Vergleich der Messwerte mit Daten aus der Literatur

		[UBA-BE- 201, '02] [µg/l]	Elimina- tion [%]	[Färber, 2002] [µg/l]	Elimina- tion [%]	[Ternes, 1999] [µg/l]	Elimina- tion [%]	Eigene Werte [µg/l]	Elimina- tion [%]
Ibuprofen	Zulauf	0,31	23			4,4	90	5,3	96
	Ablauf	0,24				0,45		0,2	

3.12.2 Bewertung der Ergebnisse

Untersucht wurden im Projekt 19 pharmazeutische Wirkstoffe und ein Metabolit (Clofibrinsäure). Im Abwasser des Ablaufs wurden mit Ausnahme von 4 Wirkstoffen (Sulfadiazin, Sulfamethazin, Bisoprolol und Nadolol) alle im unteren $\mu\text{g/l}$ -Konzentrationsbereich nachgewiesen. Die Konzentrationen liegen weit unter der therapeutischen Dosis beim Menschen, dennoch können diese geringen Konzentrationen Auswirkungen auf die aquatische Umwelt haben. Bei einer Risikobewertung ist zu berücksichtigen, dass hierbei in der Regel nur die Auswirkungen eines Wirkstoffes auf ein oder mehrere Testorganismen geprüft werden. Die Wirkung eines Pharmakacocktails, wenn auch in geringen Konzentrationen, bleibt dabei weitgehend außer Betracht.

Zur Zeit sind in Deutschland ca. 2.900 unterschiedliche pharmazeutische Wirkstoffe im Human- und Veterinärbereich zugelassen [Rote Liste, 2002]. Für die Einzelsubstanzen beläuft sich die jährliche Verbrauchsmenge teilweise auf mehrere Tonnen. Für einen Teil der untersuchten Pharmaka ist der Jahresverbrauch, berechnet aus der Anzahl der Tagesdosen und der Höhe der mittleren Tagesdosis, in Tab. 90 aufgeführt.

Die Pharmaka werden teilweise zu hohen Prozentsätzen nach der medizinischen Indikation wieder unmetabolisiert ausgeschieden. Metabolisierte Wirkstoffe, so z. B. Glucuronide, werden in der Kläranlage gespalten und es kommt zur Freisetzung des Wirkstoffes [Möhle, 1999].

Für einen geringen Teil der untersuchten Verbindungen konnte eine gute Eliminationsrate während des Klärprozesses ermittelt werden, so für Bezafibrat und Ibuprofen.

Eliminationsraten von weniger als 25 % wurden unter anderem für die Pharmaka Carbamazepin, Clofibrinsäure und Propranolol gefunden, für die eine erhöhte Umweltrelevanz im Untersuchungsprogramm „Arzneimittel in der Umwelt“ des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit ermittelt wurde [BLAC, 2003].

Besonders für diese Verbindungen sollte in weiteren Forschungsvorhaben die Eliminierungsleistung der Kläranlagen optimiert werden, um den Eintrag dieser Stoffe zu verhindern. Auch hier gilt natürlich der Grundsatz, die Vermeidung des Eintrags ist besser als die nachgeschaltete Eliminierung in der Kläranlage. Doch stellt gerade bei den pharmazeutischen Wirkstoffen die Vermeidung des Eintrags in das kommunale Abwasser ein besonderes Problem dar, da der momentane Nutzen des Wirkstoffes für den Menschen höher eingestuft wird als eine mögliche langfristige negative Auswirkung auf das ökologische System.

Tab. 90

**Berechnung des Jahresverbrauchs der Pharmazeutika
über die Anzahl der Tagesdosen (DDD) [Schwabe, 2001]
und die Höhe der mittleren Tagesdosis [Rote Liste, 2002]**

	DDD in Mio. für 2001	Änderungen in % gegenüber 2000	mittlere Tagesdosis [mg/d]	Jahresverbrauch bezogen auf die mittlere Tagesdosis [t/a]
Antiepileptikum				
Carbamazepin	67,7	+ 1,6	800	54
Lipidsenker				
Clofibrinsäure				
Bezafibrat	43,2	- 0,8	500	22
β-Rezeptorenblocker				
Atenolol	105,8	- 2,6	75	7,9
Bisoprolol	221,4	+ 28,4	6,25	1,4
Metoprolol	455,3	+ 20,3	125	57
Nadolol	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben
Propranolol	22,5	- 7,7	200	4,5
Sotalol	119,5	- 1	240	29
Makrolid-Antibiotika				
Clarithromycin	12,2		1.250	15
Erythromycin	10	- 17,4	1.750	18
Roxithromycin	20,6	+ 4,1	225	4,6
Sulfonamid-Antibiotika und Trimethoprim				
Sulfadiazin	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben
Sulfamethazin	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben
Sulfamethoxazol	24,3	- 12,9	1.200	29
Trimethoprim	1,1	+ 9,1	200	0,2

3.13 Schwermetalle

3.13.1 Frachten im Zu- und Ablauf der Kläranlagen

Da die Analytik der Schwermetalle im Wasser und Schlammweg zur Routineüberwachung der Klärwerke gehört, wurde auf zusätzliche Analysen hinsichtlich Schwermetallen im Rahmen des Forschungsvorhabens verzichtet. Anstelle dessen wurden die Betriebsdaten der Klärwerke aus den Jahren 1996 bis 2001 ausgewertet. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

3.13.1

Frachten im Zu- und Ablauf der Kläranlagen

In Tab. 91 sind die Schwermetallfrachten im Zulauf und Ablauf des GWK Köln-Stammheim zusammengefasst. Aus der mittleren zurückgehaltenen Fracht wurde die Frachtelimination über die Kläranlage in den einzelnen Betriebsjahren ermittelt. Basis für diese Frachtermittlung sind die regelmäßig entnommenen Proben aus Zu- und Ablauf des Klärwerks. Ausgewertet werden konnten ca. 2 – 5 Proben je Monat und Messstelle.

In der letzten Zeile der Tab. 91 wurde aus den ermittelten Eliminationsraten der einzelnen Jahre der Mittelwert der Frachtelimination errechnet.

Für das KW Düsseldorf-Süd lagen für die Betriebsjahre 1996 – 2001 die Ergebnisse der Probenahmen aus den Zulaufsammlern und dem Ablauf der Filterstufen vor. Als Datenbasis dienten insgesamt je 77 Proben aus den Sammlern und 57 Proben vom Ablauf der Filterstufe.

Die Mittelwerte der einzelnen Betriebsjahre sind in der Tab. 92 zusammengefasst. Dabei wurde für den Zulauf die Summe der Hauptsammler Mitte und Süd gebildet. Aus der zurückgehaltenen Fracht errechnete sich die jeweilige Eliminationsrate für die einzelnen Betriebsjahre. In der letzten Zeile wurde der Mittelwert der Eliminationsraten für die einzelnen Schwermetalle gebildet. Für Quecksilber lagen für die Zulaufsammler keine Konzentrationen vor. Auf eine Frachtermittlung musste daher verzichtet werden.



Tab. 91

Vergleich der Schwermetallfrachten im Zu- und Ablauf, GKW Köln-Stammheim

	Jahr [kg/a]	Pb [kg/a]	Cd [kg/a]	Cr [kg/a]	Cu [kg/a]	Ni [kg/a]	Hg [kg/a]	Zn [kg/a]
Fracht Zulauf								
	1996	3.600	< 56	1.000	5.600	1.300	< 32	29.000
	1997	2.400	< 36	< 620	5.600	810	< 24	23.000
	1998	2.400	43	7 50	5.800	730	28	30.000
	1999	1.800	34	580	5.200	700	20	25.000
	2000	1.700	< 36	< 530	5.200	700	< 17	22.000
	2001	1.900	< 49	< 1.200	6.900	910	< 31	23.000
Fracht Ablauf								
	1996	< 270	< 25	< 250	< 450	760	< 17	< 5.100
	1997	< 240	< 23	< 260	< 430	600	< 16	< 4.300
	1998	< 290	< 27	< 270	< 360	< 410	< 15	< 5.200
	1999	< 260	< 25	< 260	< 330	460	< 8,5	< 4.700
	2000	< 260	< 26	< 260	< 280	< 440	< 8,6	< 4.400
	2001	< 300	< 28	< 280	< 320	< 440	< 9,3	< 4.700
zurückgehaltene Fracht								
	1996	> 3.330	> 31	> 750	> 5.150	> 540	> 15	> 23.900
	1997	> 2.160	> 13	> 360	> 5.170	> 210	> 8	> 18.700
	1998	> 2.110	> 16	> 480	> 5.440	> 320	> 13	> 24.800
	1999	> 1.540	> 9	> 320	> 4.870	> 240	> 12	> 20.300
	2000	> 1.420	> 10	> 270	> 4.890	> 260	> 9	> 18.000
	2001	> 1.600	> 20	> 960	> 6.600	> 470	> 22	> 18.000
Frachtelimination %								
	1996	> 93	> 56	> 75	> 92	40	> 49	> 82
	1997	> 90	> 35	> 59	> 92	25	> 35	> 81
	1998	> 88	> 36	> 63	> 94	> 44	> 48	> 83
	1999	> 86	> 25	> 54	> 94	34	> 57	> 81
	2000	> 85	> 29	> 51	> 95	> 37	> 50	> 80
	2001	> 84	> 42	> 77	> 95	> 52	> 70	> 80
Frachtelimination % 1996 – 2001	MW	> 88	> 37	> 63	> 94	> 39	> 52	> 81

3.13 Schwermetalle

3.13.1 Frachten im Zu- und Ablauf der Kläranlagen

Tab. 92

**Vergleich der Schwermetallfrachten im Zu- und Ablauf,
KW Düsseldorf-Süd**

	Jahr [kg/a]	Pb [kg/a]	Cd [kg/a]	Cr [kg/a]	Cu [kg/a]	Ni [kg/a]	Hg [kg/a]	Zn [kg/a]
Fracht Zulauf Sammler								
	1996	1.725	53	967	5.492	3.183	-	34.390
	1997	2.527	96	1.783	7.149	3.933	-	45.187
	1998	1.590	54	836	5.193	2.147	-	32.453
	1999	4.711	127	2.582	16.479	3.619	-	53.045
	2000	2.601	106	2.589	8.396	4.076	-	40.472
	2001	1.950	110	1.285	8.240	3.012	-	32.285
Fracht Ablauf								
	1996	1.206	61	1.038	2.484	2.177	54	10.009
	1997	432	43	342	603	1.322	43	4.607
	1998	598	51	234	1.081	1.287	63	6.871
	1999	498	99	232	1.241	1.261	100	4.847
	2000	651	169	475	991	1.676	130	6.141
	2001	617	62	373	825	1.092	123	7.470
zurückgehaltene Fracht								
	1996	518	- 8	- 71	3.007	1.006	-	24.382
	1997	2.096	53	1.442	6.546	2.611	-	40.580
	1998	992	3	602	4.112	860	-	25.582
	1999	4.212	28	2.350	15.238	2.358	-	48.198
	2000	1.951	- 63	2.114	7.405	2.400	-	34.331
	2001	1.333	48	912	7.415	1.920	-	24.816
Frachtelimination %								
	1996	30	- (16)	- (7)	55	32	-	71
	1997	83	55	81	92	66	-	90
	1998	62	5	72	79	40	-	79
	1999	89	22	91	92	65	-	91
	2000	75	- (60)	82	88	59	-	85
	2001	68	44	71	90	64	-	77
Frachtelimination %	MW	68	32	79	83	54	-	82
1996 – 2001	MW		(8)	(65)				

Da es für die Schwermetalle Cadmium und Chrom für einzelne Betriebsjahre zu rechnerisch negativen Eliminationsraten kam, die als unrealistisch einzuschätzen sind und eher auf die versetzte Probenahme zwischen Zu- und Ablauf zurückzuführen sind, wurden die negativen Eliminationsraten zur Ermittlung der Mittelwerte vernachlässigt. In Klammern ist aber zusätzlich auch der Mittelwert unter Einbeziehung aller Werte angegeben.

In Tab. 93 sind die mittleren Eliminationsraten für Kläranlagen nach [ATV, 1999] den ermittelten Eliminationsraten der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim gegenübergestellt.

Für die Parameter Chrom, Kupfer, Nickel und Zink liegen die Eliminationsraten der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim über den Angaben nach ATV oder annähernd gleich (Ni, GWK Köln-Stammheim). Für Blei liegt nur das GWK Köln-Stammheim über den Literaturwerten, die Eliminationsrate für das KW Düsseldorf-Süd liegt etwas darunter.

Für Cadmium und Quecksilber (nur Köln-Stammheim) liegen die Eliminationsraten der Klärwerke unterhalb der nach ATV angegebenen.

Tab. 93

Vergleich der ermittelten Eliminationsraten mit Literaturdaten

	Eliminationsrate nach [ATV, 1999] [%]	Eliminationsrate GWK Köln [%]	Eliminationsrate KW Düsseldorf [%]
Pb	80	88	68
Cd	50	37	32
Cr	60	63	79
Cu	50	94	83
Ni	40	39	54
Hg	80	52	-
Zn	50	81	82

3.13 Schwermetalle

3.13.2 Frachten im Schlamm der Kläranlagen

3.13.2 Frachten im Schlamm der Kläranlagen

Auf Basis der routinemäßigen Klärschlammanalytik des GWK Köln-Stammheim wurden die mittleren jährlichen Klärschlammfrachten für die einzelnen Schwermetalle für die Jahre

1996 bis 2001 ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 94 zusammengefasst. Als Basis für diese Frachten wurden jährlich 12 bis 15 Proben ausgewertet. Die extreme Cr-Fracht im Jahr 1996 ist auf Verunreinigungen in eingesetzten Betriebsmitteln zu Beginn des Jahres zurückzuführen.

Tab. 94
Schwermetallfrachten im Klärschlamm des GWK Köln-Stammheim

		Frachten 1996	Frachten 1997	Frachten 1998	Frachten 1999	Frachten 2000	Frachten 2001
Klärschlammmenge (Nassschlamm)	t	58.532	54.214	54.719	52.766	52.562	57.307
Klärschlammmenge (Trockenschlamm)	t	17.501	17.240	16.635	16.674	16.610	16.333
Cr	kg/a	5.600	950	870	800	770	760
Ni	kg/a	800	650	480	560	580	560
Pb	kg/a	4.600	3.200	3.200	3.200	3.000	2.700
Cu	kg/a	6.200	5.400	5.400	5.600	5.600	5.600
Cd	kg/a	45	46	43	42	38	34
Hg	kg/a	34	39	28	26	22	21
Zn	kg/a	32.000	27.000	30.000	29.000	30.000	28.000

Tab. 95
Schwermetallfrachten im Klärschlamm des KW Düsseldorf-Süd

		Frachten 1997	Frachten 1998	Frachten 1999	Frachten 2000	Frachten 2001
Klärschlammmenge (Pressschlamm)	t	32.050	30.130	31.022	38.260	47.860
Klärschlammmenge (Trockengut)	t	8.228	7.616	7.975	9.550	8.395
Cr	kg/a	624	473	536	755	530
Ni	kg/a	474	443	480	488	476
Pb	kg/a	1.172	1.111	1.152	1.105	997
Cu	kg/a	3.003	2.623	3.040	3.515	3.209
Cd	kg/a	19	16	17	19	16
Hg	kg/a	15	11	13	10	11
Zn	kg/a	14.087	14.847	13.072	14.569	11.163

Für das KW Düsseldorf-Süd lagen die Klärschlammwerte aus den Jahren 1997–2001 vor. Die Klärschlämme wurden in der Regel monatlich beprobt. Die Auswertung der Daten ist in Tab. 95 zusammengefasst.

Die Schwermetallfrachten im Klärschlamm, die zum Teil noch über den

Zulauffrachten liegen, verdeutlichen den Eliminationsweg der Schwermetalle durch die Sorption und Anreicherung im Klärschlamm. In den folgenden Abbildungen ist die Entwicklung der Schwermetallfrachten in den letzten Jahren am Beispiel des GWK Köln-Stammheim dargestellt.

Abb. 45

Entwicklung der Cr-Frachten im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

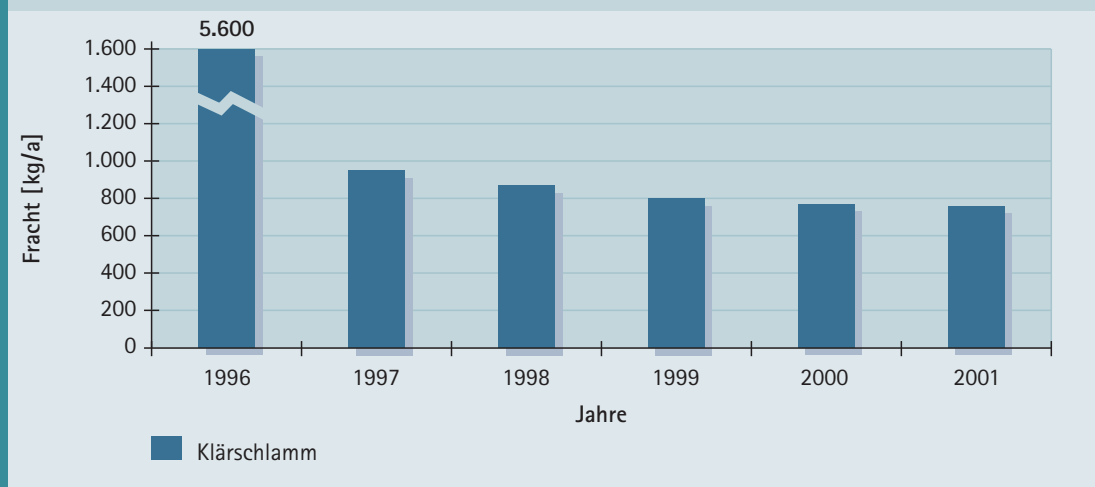
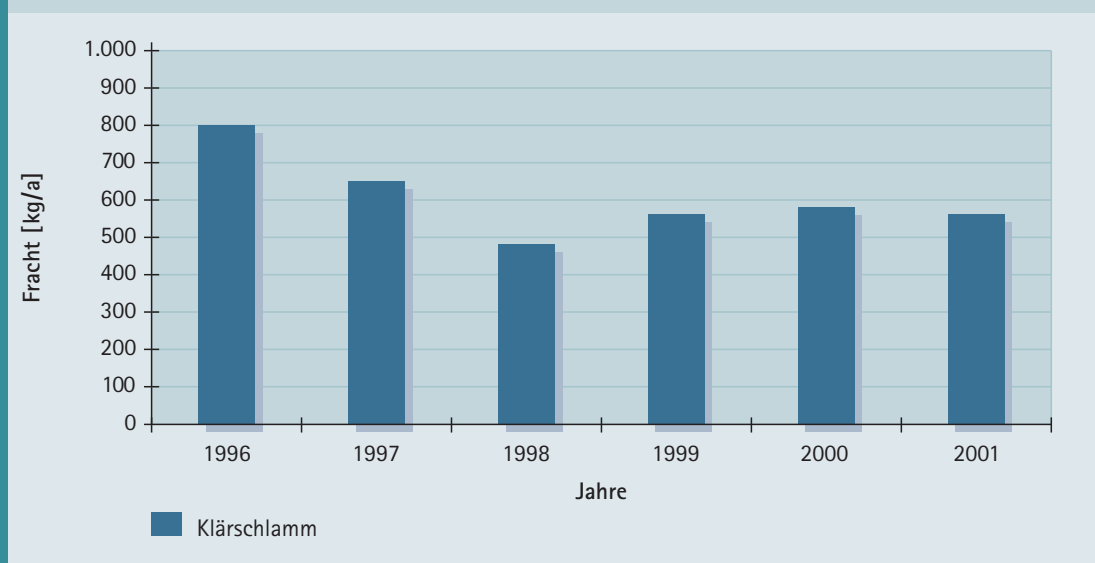


Abb. 46

Entwicklung der Ni-Frachten im Schlamm des GWK Köln-Stammheim



3.13 Schwermetalle

3.13.2 Frachten im Schlamm der Kläranlagen

Abb. 47
Entwicklung der Pb-Frachten im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

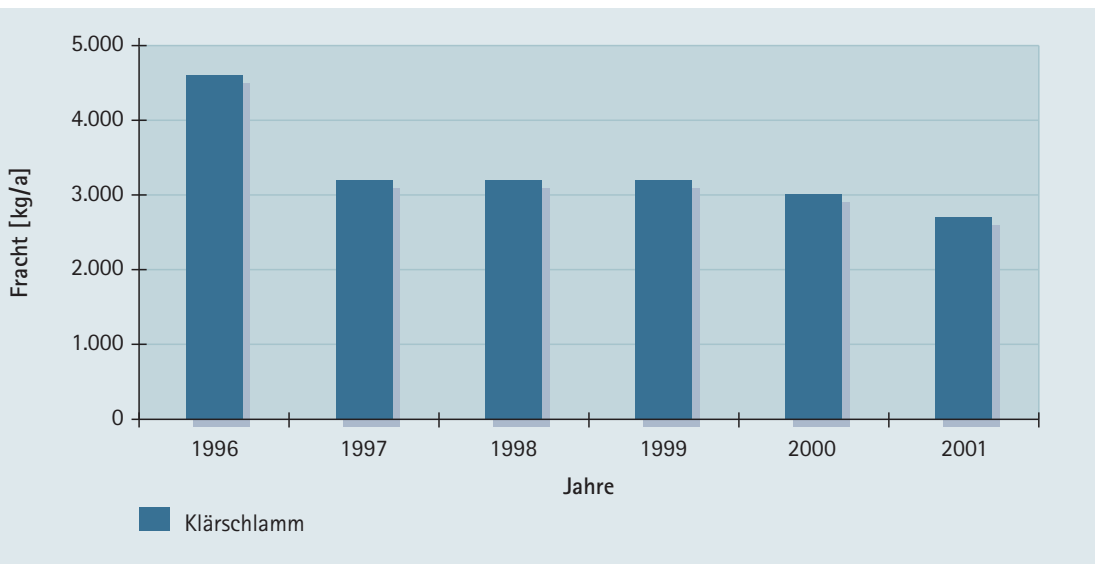


Abb. 48
Entwicklung der Cu-Frachten im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

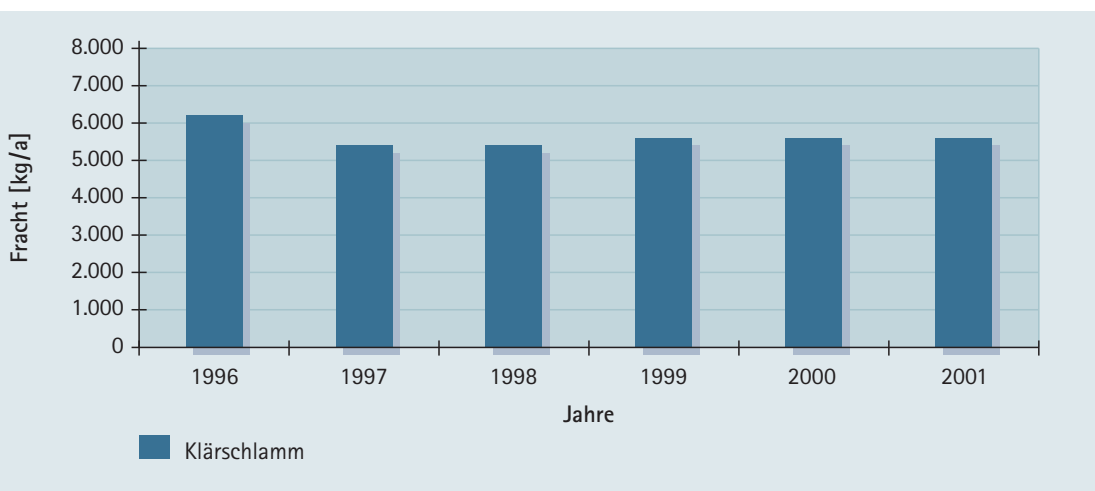


Abb. 49

Entwicklung der Hg-Frachten im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

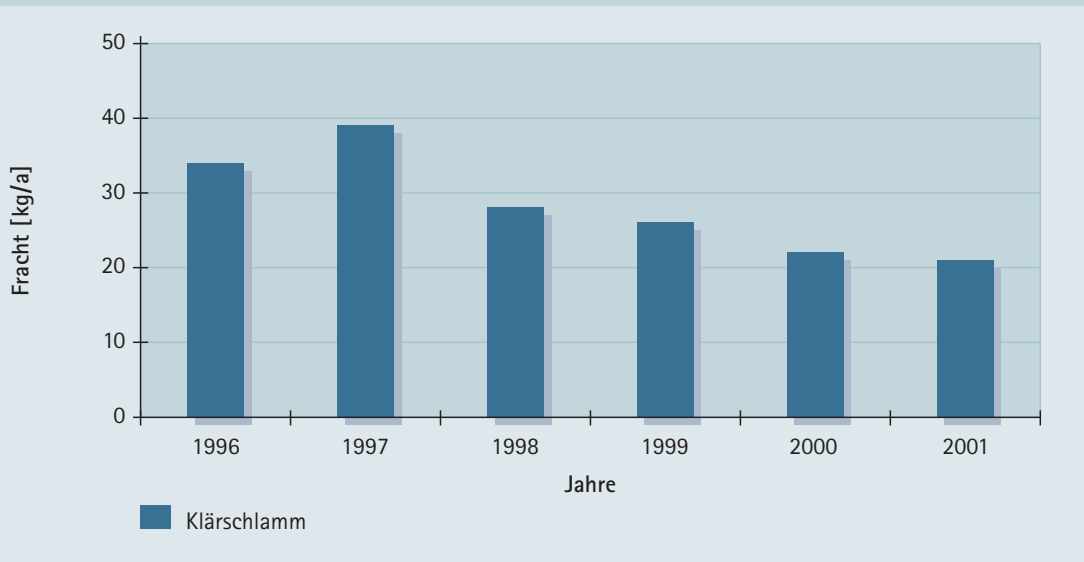
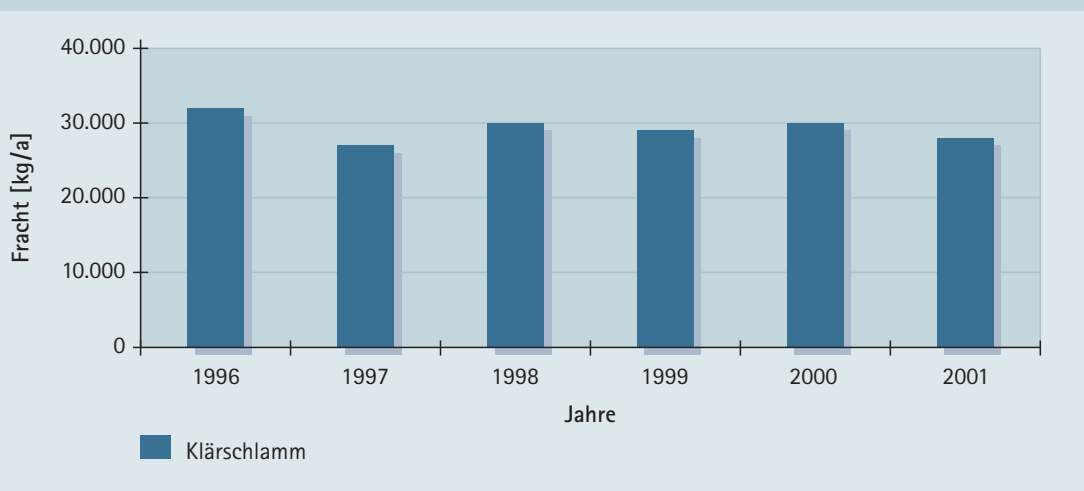


Abb. 50

Entwicklung der Zn-Frachten im Schlamm des GWK Köln-Stammheim



3.13 Schwermetalle

3.13.2 Frachten im Schlamm der Kläranlagen

Es lässt sich feststellen, dass für die Schwermetalle Chrom, Nickel, Blei und Quecksilber in den letzten Jahren bei annähernd gleichen Schlammengen die Schadstofffracht tendenziell rückläufig war. Für die Schwermetalle Kupfer und Zink lässt sich keine Entwicklung feststellen.

Auf dem KW Düsseldorf-Süd kommt es insbesondere für die Parameter Blei, Quecksilber und Zink zu einem tendenziellen Rückgang der Frachten, wie die Abb. 51, Abb. 52 und Abb. 53 zeigen.

Abb. 51
Entwicklung der Pb-Frachten im Schlamm des KW Düsseldorf-Süd

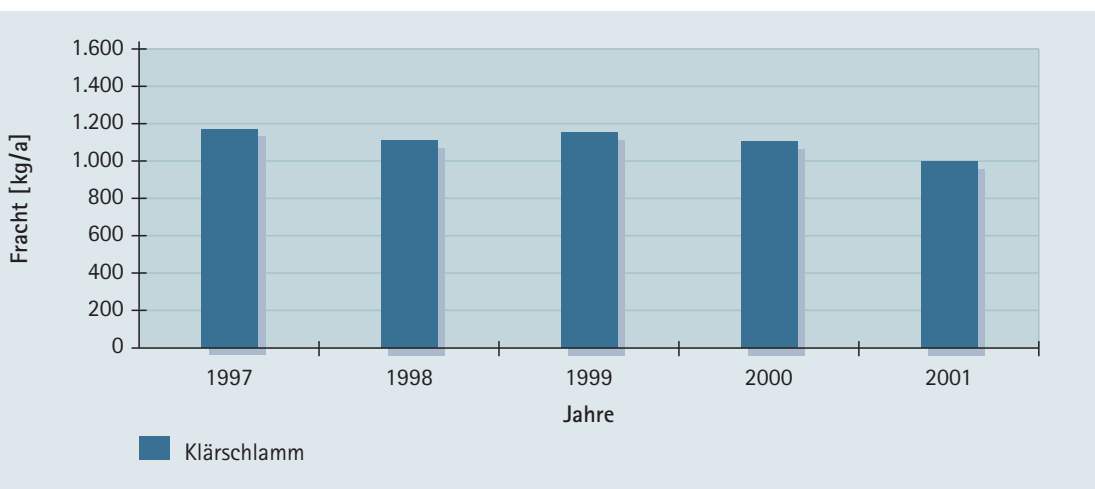


Abb. 52
Entwicklung der Hg-Frachten im Schlamm des KW Düsseldorf-Süd

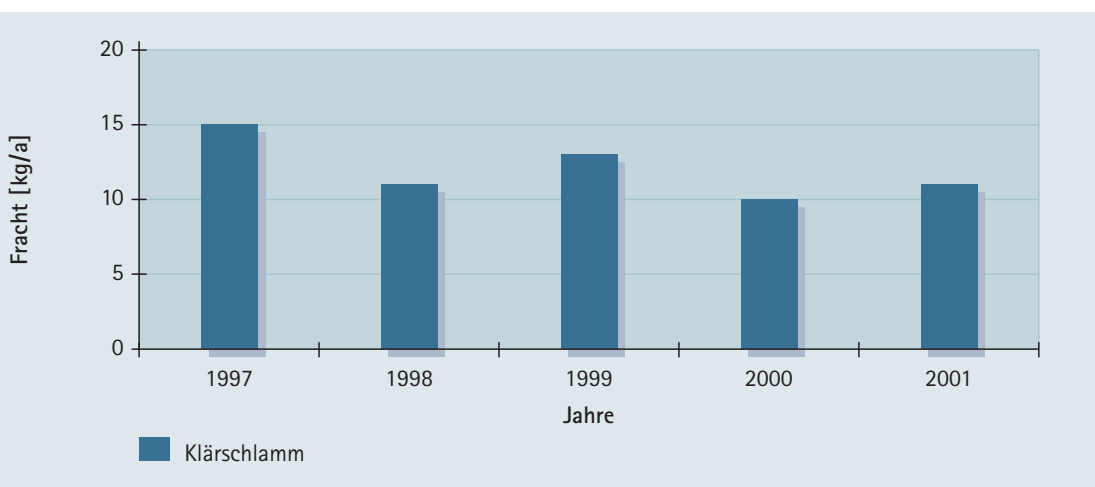
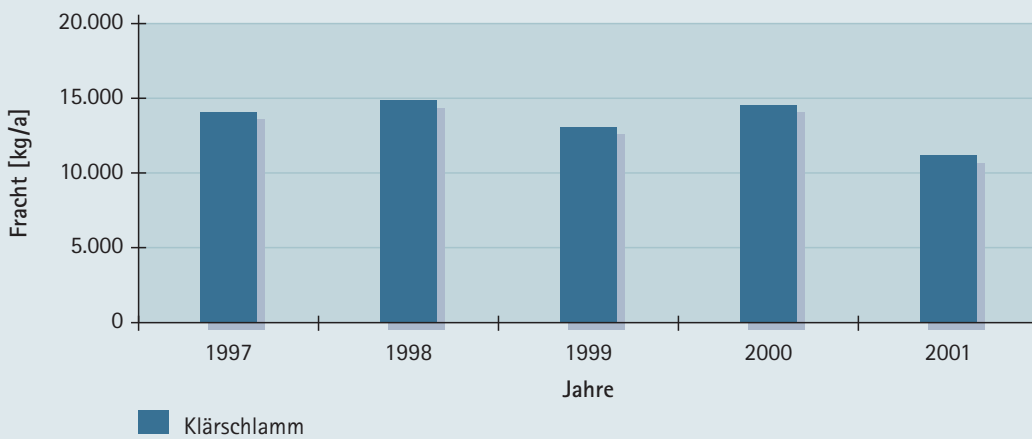


Abb. 53

Entwicklung der Zn-Frachten im Schlamm des KW Düsseldorf-Süd



3.13 Schwermetalle

3.13.3 Bewertung der Ergebnisse

3.13.3 Bewertung der Ergebnisse

Schwermetalle sind Bestandteil der routinemäßigen Klärwerksüberwachung. Diese umfasst sowohl den Wasserweg als auch den Schlammfad der Kläranlagen. Die Datenlage zum Thema Schwermetalle ist somit bereits gut und verbessert sich kontinuierlich. Zusätzlich existiert bereits ausführliche Literatur zum Thema Schwermetalle und ihr Verhalten in der Kläranlage und der aquatischen Umwelt, die auch im Literaturteil dieses Berichts zitiert wurde. Die Problematik der Schwermetalle ist bereits in den 70er-Jahren erkannt worden. Seitdem ist eine kontinuierliche Verbesserung der Schwermetallbelastung der Umwelt durch verstärkte Einleiterüberwachung und Kläranlagenausbau erreicht worden. Die Betrachtung von Schwermetallen in ergänzenden Forschungsvorhaben bezüglich Kläranlagen hat somit nicht die vornehmlichste Priorität.



3.14.1

Darstellung der Ergebnisse

Von den Organophosphaten wurden folgende Verbindungen am INFU der Uni Dortmund analysiert: Tris (2-chlor-ethyl)phosphat (TCEP), Tris (1,3-dichlorisopropyl)phosphat (TDCP), Tris (2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP), Tri-n-butylphosphat (TBP), Triphenylphosphat (TPP) und Tris (2-butoxyethyl)phosphat (TBEP).

3.14.1.1

Messergebnisse im Zu- und Ablauf

In Düsseldorf wurden im Messblock B und C alle Organophosphate im Abwasser des Zulaufs oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert. Im Abwasser des Ablaufs wurden Positivbefunde für alle Verbindungen gefunden, für TPP jedoch nur in den 7 Proben des Messblocks C und für TBEP in 8 der insgesamt 12 Probenahmen. In den Proben des GWK Köln-Stammheim wurden die Organophosphate in allen Proben des Zu- und Ablaufs oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert.

In Abb. 54 und Abb. 55 sind die Medianwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen der Abwasserproben der Messblöcke B und C für das KW Düsseldorf-Süd und das GWK Köln-Stammheim grafisch dargestellt.

3.14 Organophosphate

3.14.1 Darstellung der Ergebnisse

Abb. 54

Organophosphat-Konzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des KW Düsseldorf-Süd, Messblöcke B und C

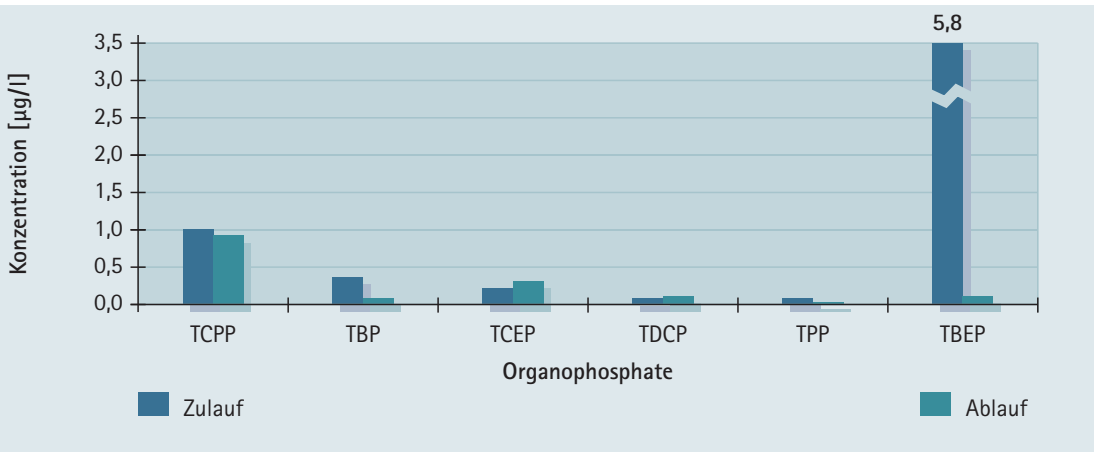
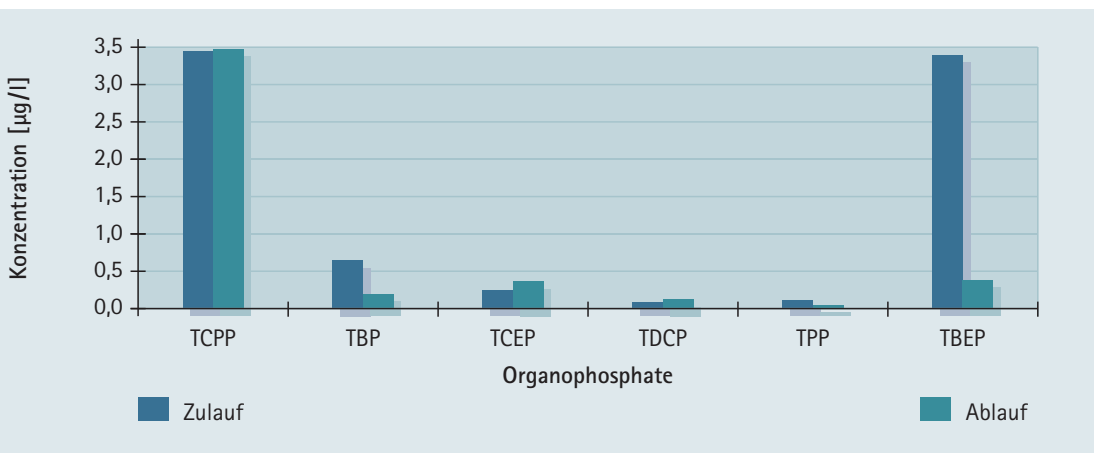


Abb. 55

Organophosphat-Konzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des GWK Köln-Stammheim, Messblöcke B und C



Tab. 96 und Tab. 97 geben die Maximalkonzentrationen und Medianwerte der untersuchten Organophosphate für das Abwasser im Zu- und Ablauf des KW

Düsseldorf-Süd sowie des GWK Köln-Stammheim und die daraus resultierenden Eliminationsraten zusammengefasst wieder.

Tab. 96

Organophosphat-Konzentrationen im Abwasser
des KW Düsseldorf-Süd

		Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG	Maximal- wert	Median	Elimination
				[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[%]
TCPP	Zulauf	12	12	0,01	1,49	1,01	9
	Ablauf	12	12	0,01	1,74	0,92	
TBP	Zulauf	12	12	0,01	1,70	0,37	77
	Ablauf	12	12	0,01	0,24	0,086	
TCEP	Zulauf	12	12	0,01	0,41	0,22	Zunahme
	Ablauf	12	12	0,01	0,47	0,32	+ 45
TDCP	Zulauf	12	12	0,01	1,35	0,080	Zunahme
	Ablauf	12	12	0,01	0,31	0,11	+ 38
TPP	Zulauf	12	12	0,01	0,14	0,085	87
	Ablauf	12	7	0,01	0,031	0,011	
TBEP	Zulauf	12	12	0,1	31,5	5,8	96
	Ablauf	12	7	0,1	1,239	0,11	

Tab. 97

Organophosphat-Konzentrationen im Abwasser
des GWK Köln-Stammheim

		Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG	Maximal- wert	Median	Elimination
				[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[%]
TCPP	Zulauf	12	12	0,01	12,9	3,5	0
	Ablauf	12	12	0,01	9,0	3,5	
TBP	Zulauf	12	12	0,01	5,5	0,64	69
	Ablauf	12	12	0,01	2,3	0,20	
TCEP	Zulauf	12	12	0,01	0,64	0,25	Zunahme
	Ablauf	12	12	0,01	0,41	0,36	+ 44
TDCP	Zulauf	12	12	0,01	0,18	0,086	Zunahme
	Ablauf	12	12	0,01	0,18	0,12	+ 40
TPP	Zulauf	12	12	0,01	0,29	0,12	63
	Ablauf	12	12	0,01	0,45	0,045	
TBEP	Zulauf	12	12	0,1	6,1	3,4	89
	Ablauf	12	12	0,1	0,83	0,38	

3.14 Organophosphate

3.14.1 Darstellung der Ergebnisse

Der Vergleich der Abwasserkonzentrationen des Zu- und Ablaufs zeigt, dass die Organophosphate, die kein Chloratom enthalten, mit Eliminationsraten zwischen 63 und 96 % bei der Abwasserreinigung deutlich reduziert werden. Dagegen zeigen die Chlororganophosphate ein extrem schlechtes Eliminationsverhalten, wobei für TCEP und TDCP bezogen auf den Median in beiden Kläranlagen sogar eine Zunahme der Konzentrationen ermittelt wurde. Beim Vergleich der Maximalwerte dieser Stoffe im Zu- und Ablauf liegen die Zulaufkonzentrationen allerdings oberhalb bzw. im Bereich der Ablaufkonzentrationen.

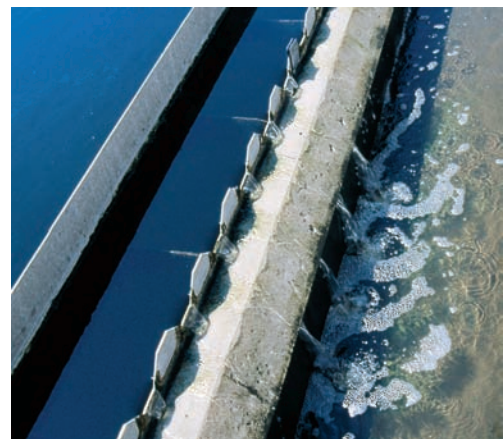
Im Vergleich der beiden Kläranlagen sind besonders die höheren Zulaufkonzentrationen für TCPP im GWK Köln-Stammheim auffällig. Die Elimination für TCPP ist für beide Klärwerke trotz der abweichenden Zulaufkonzentrationen zu vernachlässigen. Für das KW Düsseldorf-Süd liegt der Medianwert und insbesondere der Maximalwert der Zulaufkonzentrationen an TBEP deutlich über dem des GWK Köln-Stammheim. Diese Abweichung ist auf die ermittelten Konzentrationen im Messblock B (20.10. – 30.10.2002) zurückzuführen. Hier wurden in 4 der 5 entnommenen Proben Konzentrationen von $\geq 25 \mu\text{g/l}$ ermittelt, die somit um mehr als das Vierfache über dem Medianwert aller Proben lagen.

3.14.1.2

Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserwegs

Die Ergebnisse aus den Proben an den weiteren Stellen des KW Düsseldorf-Süd und des GWK Köln-Stammheim sind in Tab. 98 und Tab. 99 zusammengefasst.

In den 24h-Mischproben aus den beiden Hauptsammlern des KW Düsseldorf-Süd wurden für TCPP, TDCP und TBEP deutlich höhere Konzentrationen im kommunal geprägten Zulaufsammler festgestellt. Die weiteren Organophosphate treten in annähernd gleichen Konzentrationen in den Zulaufsammlern auf. Insgesamt ist eine Tendenz zu erhöhten Konzentrationen im kommunalen Abwasser festzustellen, was auf die ubiquitäre Verteilung der Organophosphate schließen lässt.



Tab. 98

Organophosphat-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd

	TCPP [µg/l]	TBP [µg/l]	TCEP [µg/l]	TDCP [µg/l]	TPP [µg/l]	TBEP [µg/l]
Hauptsammler Süd 24h MP (n = 4)	1,3	0,21	0,15	0,013	0,032	0,59
Hauptsammler Mitte 24h MP (n = 4)	2,2	0,24	0,24	0,042	0,050	2,6
Ablauf A-Stufe Stichprobe (n = 4)	1,2	0,16	0,16	0,039	0,038	1,7
Ablauf Nachklärung Stichprobe (n = 5)	1,1	0,14	0,51	0,28	0,032	<0,10

Tab. 99

Organophosphat-Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim

	TCPP [µg/l]	TBP [µg/l]	TCEP [µg/l]	TDCP [µg/l]	TPP [µg/l]	TBEP [µg/l]
Ablauf A-Stufe Stichprobe (n = 6)	4,4	0,32	0,23	0,081	0,074	3,38
Ablauf Nachklärung Stichprobe (n = 6)	4,4	0,34	0,20	0,35	0,037	0,58

Aus den Analyseergebnissen des Ablaufs der Vorklärung bzw. Zwischenklärung sowie dem Ablauf der Nachklärbecken der beiden Kläranlagen lassen sich folgende Aussagen treffen:

TCPP:

Die Stichproben bestätigen die Ergebnisse der 24h-Mischproben: eine ausbleibende Elimination von TCPP in den beiden Kläranlagen.

TBP, TPP und TBEP:

In beiden Kläranlagen lässt sich eine Reduzierung der Konzentrationen bereits mit der ersten betrachteten Reinigungsstufe feststellen (Vorklärung bzw. A-Stufe). Ausnahme bildet nur das

TBEP auf dem GWK Köln-Stammheim. Eine weitere deutliche Reduzierung tritt mit der Belebungsstufe der Kläranlagen auf. Für TBP und TBEP lässt sich auf dem GWK Köln-Stammheim noch eine geringe Elimination durch die Filterstufe ableiten. Für TPP zeigte sich bezogen auf den Median keine weitere Elimination in der Filterstufe.

In dem KW Düsseldorf-Süd kann auf eine Elimination in der Filterstufe für TBP und TPP geschlossen werden. TBEP trat bereits im Ablauf der Nachklärung in Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze auf.

3.14 Organophosphate

3.14.1 Darstellung der Ergebnisse

TCEP und TDCP:

Wie bei den 24h-Mischproben lässt sich für das KW Düsseldorf-Süd für TCEP und TDCP auch anhand der Stichproben ein Anstieg der Konzentrationen innerhalb der Kläranlage feststellen. Die Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung liegen dabei noch oberhalb der Konzentrationen im Ablauf der Filterstufe.

Auf dem GWK Köln-Stammheim lässt sich dieser Konzentrationsverlauf nur für das TDCP nachweisen.

3.14.1.3

Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Der Vergleich der Ablaufkonzentrationen des Abwassers des KW Düsseldorf-Süd und GWK Köln-Stammheim mit dem Medianwert, gebildet aus den Abwasserkonzentrationen von 21 verschiedenen Kläranlagen in Baden-Württemberg (wobei einige mehrmals beprobt wurden) [Metzger, Möhle, 2001], zeigt insgesamt eine gute Korrelation der Ergebnisse (Tab. 100). Die TCPP-Konzentrationen im Zulauf des GWK

Köln-Stammheim liegen allerdings wiederum deutlich oberhalb der gängigen Konzentrationen.

Die TPP-Konzentrationen des KW Düsseldorf-Süd liegen deutlich unterhalb der in Baden-Württemberg ermittelten Werte.

Für TBEP liegt der Median für die Abwasserproben in Baden-Württemberg bei 0,38 µg/l. Hier fließen die Abwasserkonzentrationen von Kläranlagen ein, deren Abwasser sich zu einem hohen Prozentsatz aus dem Abwasser von Indirekteinleitern größerer Industriebetriebe zusammensetzt.

Des Weiteren zeigen Untersuchungen aus Baden-Württemberg [Metzger, Möhle, 2001] und Schleswig-Holstein [Heemken u.a., 2002], dass die zwei chlororganischen Verbindungen TCPP und TCEP sich in den Sedimenten der Vorfluter wiederfinden. Die Maximalkonzentrationen an TCPP lagen bei 2.510 µg/kg (n = 11) bzw. bei 720 µg/kg (n = 20) und für TCEP bei 380 µg/kg bzw. 490 µg/kg.

Tab. 100

Vergleich der Organophosphat-Messwerte mit Daten aus der Literatur

	TCPP [µg/l]	TBP [µg/l]	TCEP [µg/l]	TDCP [µg/l]	TPP [µg/l]	TBEP [µg/l]
Ablauf KW Düsseldorf (n = 12)	0,92	0,086	0,32	0,11	0,011	0,11
Ablauf GWK Köln (n = 12)	3,5	0,20	0,36	0,12	0,045	0,38
[Metzger, Möhle, 2001] (n = 24)	0,86	0,14	0,30	0,12	0,1	0,38

3.14.2

Bewertung der Ergebnisse

Von den 6 untersuchten Organophosphorverbindungen weisen besonders die chlororganischen Phosphorverbindungen ein schlechtes Eliminationsverhalten in der Kläranlage auf. Für TCEP und TDCP konnte sogar ein Anstieg der Konzentrationen nachgewiesen werden, deren Ursache durch erweiterte Bilanzierungen noch genauer untersucht werden müsste. Die Konzentrationen liegen über $0,1 \mu\text{g/l}$ im Abwasser des Ablaufs. In den Sedimenten reichern sich TCEP und TCPP in hohen Konzentrationen an. Auf Grund dieser Akkumulation wird in einer Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes eine duldbare Konzentration von TCPP deutlich unter $0,1 \mu\text{g/l}$ vorgeschlagen und die Substitution als wünschenswert bezeichnet [UBA Forschungsbericht 29744542, 2000]. TCPP findet sich unter anderem auch auf der Prioritätenliste der EU (793/93/EEC) wieder, für die eine Risikoabschätzung durchgeführt werden muss. Sowohl für TCEP als auch für TCPP besteht ein Kanzerogenitätsverdacht. Dies bedeutet für die Abwasserreinigung, dass der Austrag über die Kläranlage vermieden werden sollte. Dass das Abwasser der Kläranlage zu einem deutlichen Anstieg von TCEP und TCPP im Vorfluter führt, konnte durch die Arbeiten von [Metzger und Möhle, 2001] gezeigt werden.

Die unchlorierten Organophosphate weisen ein wesentlich besseres Eliminationsverhalten auf ($> 63 \%$). Die Frage, die sich für weitere Forschungsvorhaben stellt, ist, inwieweit es sich bei der Elimination um ein Adsorptionsverhalten an den Klärschlamm, einen Abbau

oder einen Rückhalt in der Filterstufe handelt. Zu berücksichtigen bleibt die eingeschränkte Aussagekraft der Ergebnisse resultierend aus den Stichproben beider Klärwerke.

Die Auswertung der vorliegenden Stichproben aus den weiteren Messstellen der Kläranlage haben erste Tendenzen aufgezeigt. Eine Verdichtung der Probenahmen und eine Anpassung der Probenahmeart wäre für eine exaktere Bilanzierung notwendig.



3.15 Estrogene

3.15.1 Darstellung der Ergebnisse

3.15.1 Darstellung der Ergebnisse

Folgende natürliche und synthetische Estrogene wurden am INFU der Universität Dortmund analysiert: 17 α -Estradiol (E2 α), 17 β -Estradiol (E2 β), Estron (E1), 17 α -Ethinylestradiol (EE2) und Mestranol (M).

Die gesamten Ergebnisse können den Tab. 137 und 138 im Anhang entnommen werden.

In den Mischproben Gesamtzulauf (Köln-Stammheim) und Ablauf Sandfang (Düsseldorf-Süd) konnten auf Grund der komplexen Matrix keine Estrogen-Konzentrationen ermittelt werden. Im Ablauf der Filterstufe beider Klärwerke konnten Positivbefunde für alle Estrogene oberhalb der methodenabhängigen NG gefunden werden (siehe Tab. 101).

Tab. 101 gibt die Maximalkonzentrationen und die Medianwerte der untersuchten Estrogene für die Abfluss-Filterstufe beider Klärwerke wieder. Auf Grund der geringen Wirkschwelle der untersuchten Estrogene werden im Gegensatz zu den weiteren untersuchten Stoffen hier auch die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze angegeben, sobald die Nachweisgrenze überschritten wurde.

Tab. 101
Natürliche und synthetische Estrogene im Ablauf Filterstufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim

	Klärwerk	Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG [ng/l]	NG [ng/l]	Maximalwert [ng/l]	Median [ng/l]
17 α -Ethinylestradiol	Köln	7	0	23	7	9	9
	Düsseldorf	7	0	23	7	8	8
17 β -Estradiol	Köln	7	0	26	8	10	10
	Düsseldorf	7	0	26	8	0	-
Estron	Köln	7	0	30	9	23	18
	Düsseldorf	7	0	30	9	14	12
17 α -Ethinylestradiol	Köln	7	0	26	8	0	-
	Düsseldorf	7	0	26	8	13	11
Mestranol	Köln	7	0	10	3	4	4
	Düsseldorf	7	0	10	3	4	4

Zur gesonderten Bestimmung des synthetischen 17α -Ethinylestradiol wurden die Ablaufproben auf ein Volumen von $25\ \mu\text{l}$ eingengt. Neben einer geänderten GC-Trennung wurden zusätzlich nur die Massen 424 amu und 440 amu im SIM (single ion monitoring) aufgezeichnet. Durch diese Maßnahmen konnte die Bestimmungsgrenze sowie die Nachweisgrenze (NG) um den Faktor 16 abgesenkt werden (siehe Tab. 102).

Tab. 102 gibt die Maximalkonzentrationen und die Medianwerte für 17α -Ethinylestradiol im Ablauf der Filterstufe beider Kläranlagen wieder. In Abb. 56 sind die Konzentrationsänderungen von 17α -Ethinylestradiol für die beiden Kläranlagen grafisch dargestellt.

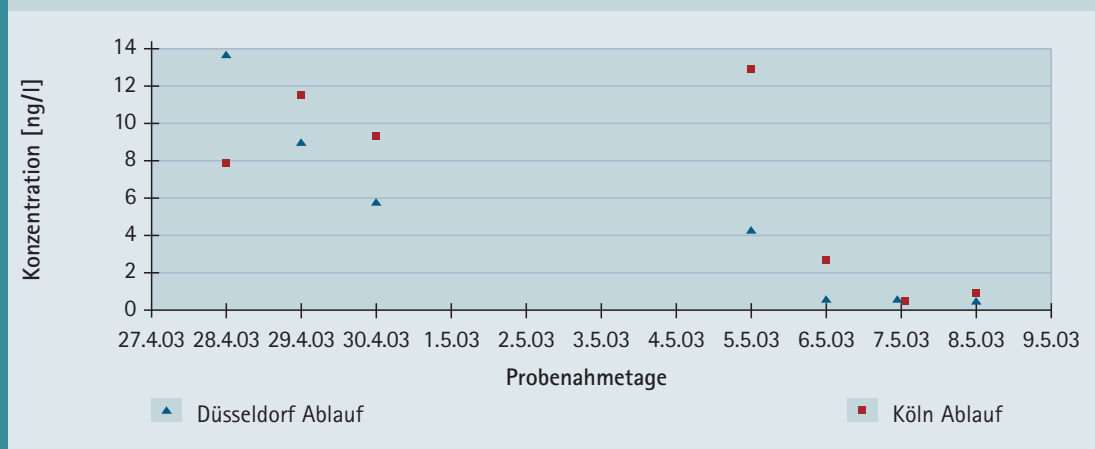
Tab. 102

Zusätzliche gesonderte Bestimmung des synthetischen 17α -Ethinylestradiols im Ablauf Filterstufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim

	Klärwerk	Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG [ng/l]	NG [ng/l]	Maximalwert [ng/l]	Median [ng/l]
17α -Ethinylestradiol	Köln	7	4	1,7	0,5	13,7	5,1
	Düsseldorf	7	5	1,7	0,5	12,9	8,6

Abb. 56

17α -Ethinylestradiol-Konzentrationen im Abwasser des Ablaufs Filterstufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim



3.15 Estrogene

3.15.2 Bewertung der Ergebnisse

3.15.2 Bewertung der Ergebnisse

Untersucht wurden 5 hormonelle Wirkstoffe (17α -Estradiol, 17β -Estradiol, Estron, 17α -Ethinylestradiol und Mestranol) in den Zu- und Abläufen der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim.

Im Abwasser der Zuläufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim war eine Bestimmung auf Grund der Komplexität der Matrix mit dem eingesetzten GC/MS nicht möglich. Die Matrix überdeckte die charakteristischen SIM-Fragmente der Estrogene, so dass eine Unterscheidung nicht möglich war. Hierzu bedarf es weiterer Untersuchungen und Analysen.

Bei der Untersuchung des Ablaufs Filterstufe beider Klärwerke konnten Estrogene gefunden werden. Die ermittelte Konzentration bis etwa 20 ng/l ist vergleichbar mit den in der Literatur angegebenen Daten. Mit Hilfe einer Methodenänderung zur Einzelbestimmung von 17α -Ethinylestradiol konnte die Bestimmungsgrenze um den Faktor 16 abgesenkt werden. Dadurch war es möglich, einen zeitlichen Verlauf von 17α -Ethinylestradiol (Abb. 56) für beide Klärwerke zu ermitteln.

Die ermittelten Konzentrationen von 17α -Ethinylestradiol liegen größtenteils über dem toxikologischen Schwellenwert von 0,5 ng/l. Daher ist es notwendig, das synthetische 17α -Ethinylestradiol und das natürliche 17β -Estradiol prioritär zu untersuchen. Die ökotoxikologische Relevanz von Ethinylestradiol zeigt sich auch eindeutig in dem Bericht „Arzneimittel in der Umwelt“ des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit [BLAC, 2003].





4

Zusammenfassung und Ausblick

4 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Untersuchung thematisiert die technischen Grenzen der biologisch-mechanischen Kläranlagen. In dem vorliegenden Forschungsvorhaben wird der Frage nachgegangen, ob die herkömmlichen Kläranlagen überhaupt neben dem Abbau von Kohlenstoff und Stickstoff sowie der Fällung von Phosphat noch weitere gefährliche Verbindungen eliminieren können.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zeigen eindeutig, dass die Maßnahmen zur Schadstoffentfrachtung in der Umwelt für eine Gruppe von chemischen Verbindungen offensichtlich erfolgreich waren (Vermeidung an der Quelle des Entstehens). So kommen Schadstoffe bzw. gefährliche Verbindungen wie Chlorbenzole, Hexachlorbutadien und bestimmte Pflanzenbehandlungs- und -schutzmittel heute nicht mehr oder nur noch in geringen Konzentrationen im Zulauf der meisten kommunalen Kläranlagen vor. Für diese Stoffe muss folglich auch nicht mehr über eine verstärkte oder selektive Rückhaltung durch die Kläranlage nachgedacht werden.

Bei einer weiteren Schadstoffgruppe gelingt es, durch effiziente Betriebsführung der biologisch-mechanischen Reinigungsstufen die Schadstoffe durch Adsorption an den Klärschlamm und zum Teil auch biologische Elimination in ihrer Konzentration deutlich zu erniedrigen bzw. fast gänzlich zu eliminieren. Dies gilt insbesondere für Schadstoffe wie Zinnorganika, DEHP (Weichmacher), Alkylphenole oder Bisphenol A, aber auch verschiedene Pharmaka sowie natürliche und synthetische Estrogene.

Im Gegensatz dazu wird in dieser Studie deutlich, dass bei einer weiteren Gruppe umweltrelevanter Substanzen keine Reinigungsleistung durch die biologisch-mechanische Abwasserbehandlung erzielt werden kann und diese Substanzen somit ohne Verminderung innerhalb der Anlage „durchbrechen“.

Für diese Stoffe wird die biologisch-mechanische Kläranlage zur Emissions-Punktquelle ins Gewässer, da diese Stoffe über das Kanalsystem gesammelt werden, bevor sie an einer Stelle in das Gewässer abgegeben werden. Neben den chlorierten Organophosphaten lässt sich dieser besorgniserregende Effekt für eine größere Gruppe Pharmaka nachweisen.

Im Folgenden ist für ausgewählte Stoffe ein genauerer Emissionsweg beschrieben:

Die ubiquitär verteilten Stoffe, wie **Weichmacher, Flammschutzmittel** (Phosphororganika) oder **PAK**, gelangen sowohl über das industrielle und häusliche Abwasser in die Kläranlage als auch direkt über Auswaschung aus der Luft und Abschwemmungen in die Gewässer.

Pflanzenbehandlungs- und -schutzmittel werden über Abschwemmungen von landwirtschaftlichen Nutzflächen direkt in die Gewässer eingetragen. In das Abwasser gelangen sie durch Einsickern in Abwasserkanäle oder durch unsachgemäße Lagerung bzw. Reinigung der Arbeits- und Transportgeräte.

Stoffe mit eingegrenztem Einsatzgebiet, wie **synthetische Moschusduftstoffe**, die als Duftzusatzstoffe in Kosmetika, Waschmitteln etc. eingesetzt werden,



oder auch **Desinfektionsmittel**, gelangen direkt über das Dusch- und Waschwasser aus Haushalten oder Krankenhäusern in das Abwasser und somit auch in das Gewässer.

Pharmaka sowie die **synthetischen und natürlichen Estrogene** gelangen überwiegend über die menschlichen Ausscheidungen und die unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser.

Die **Alkylphenole** entstehen überwiegend als Abbauprodukt der **Alkylphenolethoxylate**, welche als nichtionische Tenside in Reinigungsmitteln Einsatz finden. Hier ist der Eintrag in die Umwelt ebenfalls über häusliches und industrielles Abwasser zu erwarten. Auch nach dem ausgesprochenen Verwendungsverbot in Deutschland ist ein Eintrag beispielsweise über reimportierte Textilien zu erwarten.

Viele Industriechemikalien werden direkt bei ihrer Produktion oder aus den nachfolgend produzierten Endprodukten frei. Der Eintrag ist somit sowohl über das Abwasser als auch über diffuse Quellen in die Umwelt möglich.

Die Untersuchungsergebnisse erlauben, wie nachfolgend in den Tabellen 104 bis 106 spezifiziert, eine Aufteilung der Stoffe in drei Gruppen.

In diesen Tabellen sind Qualitätsanforderungen für Oberflächengewässer verschiedener Institutionen, wie der EU, der LAWA oder der internationalen Flussgebietsgemeinschaften aufgelistet. Wenn diese nicht vorlagen, sind anstelle dessen vorhandene PNEC-Werte (predicted no effect concentration) angegeben.

Für die Gruppe 1 (Tab. 104) – Stoffe, die in geringen Konzentrationen im Abwasser vorkommen – konnten im Zulauf der untersuchten Kläranlagen keine Konzentrationen oberhalb der gängigen Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

Für die Gruppe 2 (Tab 105) – Stoffe, die in der Kläranlage erheblich vermindert werden – konnten deutlich nachweisbare Konzentrationen im Zulauf der Kläranlagen detektiert und eine Elimination von mehr als 50 % in den Kläranlagen nachgewiesen werden.

Dabei sind die Ablaufkonzentrationen jedoch zum Teil noch immer biologisch erheblich und ökotoxikologisch relevant, wie zum Beispiel für Nonylphenol und die synthetischen Estrogene.

Die Stoffe der Gruppe 3 (Tab. 106) – Stoffe, die in der Kläranlage überhaupt nicht oder nur geringfügig vermindert werden – durchlaufen die Kläranlagen ohne nennenswerte Elimination und gelangen somit unvermindert in die aquatische Umwelt.

Hier sind insbesondere eine Vielzahl der **Pharmaka** und die chlorierten **Organophosphate** zu nennen.

Die ergänzende Auswertung der vorliegenden Klärschlammuntersuchungen machte deutlich, dass die ermittelten Eliminationsraten in den Kläranlagen neben biologischem Abbau zum Teil auch auf eine **ausschließliche Sorption an den Belebtschlamm** zurückzuführen sind.

Der Klärschlamm ist somit für verschiedene Stoffe die Schadstoffsенke.



4 Zusammenfassung und Ausblick

Festzuhalten bleibt, dass für viele Substanzen die Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen deutlich über den Zielwerten für Oberflächengewässer liegen, die nach vorhandenen ökotoxikologischen Bewertungen der einzelnen Stoffe festgelegt oder vorgeschlagen wurden.

Folglich sind die Ablaufkonzentrationen dieser Stoffe als kritisch für die aquatische Umwelt zu bewerten, wobei hier insbesondere das Bioakkumulationspotenzial und die zum Teil noch unklaren Auswirkungen infolge chronischer Toxizitäten zu berücksichtigen sind.

Besorgniserregend ist dabei die endokrine Wirksamkeit einer Vielzahl der erfassten Stoffe. Insbesondere die natürlichen und synthetischen Estrogene besitzen eine hormonelle Wirkung bereits im unteren ng-Bereich, der in den Kläranlagenabläufen häufig überschritten wird.

Eine Beeinträchtigung des Menschen durch die erfassten Stoffe infolge des Eintrags in die Nahrungskette oder das Trinkwasser ist nicht immer auszuschließen. Besonders ins Blickfeld treten hierbei die Pharmakarückstände, für die keinerlei Elimination in den untersuchten Kläranlagen festgestellt werden konnte.

Generelle Zielsetzung weiterer Forschungsaktivitäten muss die signifikante Verminderung oder sogar generelle Beendigung des Eintrags der relevanten gefährlichen Stoffe in die Gewässer und somit ein nachhaltiger Schutz der Oberflächengewässer sein.

Zur Reduzierung dieser Stoffeinträge ist zu prüfen, ob und inwieweit durch

generelle Vermeidungsstrategien für einzelne Substanzen die Gewässer grundsätzlich geschützt werden können.

Aber auch diffuse Stoffeinträge, wie zum Beispiel Pflanzenbehandlungs- und -schutzmittel aus der Landwirtschaft, sind als Belastung für die Gewässer zu beachten.

Dabei sind als Punktquellen neben den kommunalen Kläranlagen auch Regenentlastungsanlagen und industrielle Direkteinleitungen zu berücksichtigen.

Stoffe, deren Eintrag ins kommunale Abwasser vermeidbar ist, sollten mit geeigneten Reinigungsverfahren dezentral am Ort des Entstehens oder des jeweiligen Anwendungsbereiches eliminiert werden.

Stoffe, deren Eintrag ins kommunale Abwasser auf Grund ihres ubiquitären Einsatzes nicht zu vermeiden ist, sind in den kommunalen Kläranlagen soweit zu eliminieren, dass nachfolgend die Qualitätsziele der Gewässer eingehalten werden.

Dazu sollten die vorhandenen Eliminationswege der Spurenschadstoffe in den Kläranlagen näher untersucht werden.

Neue Verfahren zur Verbesserung der Elimination sollten dabei vorerst im Labor und im halbtechnischen Maßstab eingesetzt und erprobt werden.

In Frage kommende Verfahren sind dabei Biomembranreaktoren, Sorptionsverfahren mittels Aktivkohle/-koks sowie oxidative und photochemische Verfahren.

Tab. 103 (Teil 1)

Liste der untersuchten Stoffe und ihre Gruppierung

	Bezeichnung des Stoffes	Gruppe
PBSM		
	Atrazin	1
	Diuron	1
	Isoproturon	1
	Hexachlorcyclohexan / gamma-Isomer, Lindan	1
Chlorbenzole		
	Hexachlorbenzol	1
	Pentachlorbenzol	1
	1,2,3-Trichlorbenzol	1
	1,2,4-Trichlorbenzol	1
	1,3,5-Trichlorbenzol	1
PAK		
	Acenaphthen	1
	Anthracen	2
	Benz-(a)-anthracen	2
	Chrysen	2
	Dibenz-(a,h)-anthracen	1
	Fluoren	2
	Naphthalin	2
	Phenanthren	2
	Pyren	2
	Benzo-(a)-pyren	2
	Benzo-(b)-fluoranthren	2
	Benzo-(k)-fluoranthren	1
	Benzo-(g,h,i)-perylene	1
	Fluoranthren	2
	Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	1
Zinnorganika		
	Tetrabutylzinn	1
	Tributylzinn-Kation	1
	Dibutylzinn-Kation	2
	Monobutyl-Kation	2
	Monooctyl-Kation	1
	Diocetyl-Kation	1
	Tricyclohexylzinn-Kation	1
	Triphenylzinn-Kation	1

4 Zusammenfassung und Ausblick

Tab. 103 (Teil 2)

Liste der untersuchten Stoffe und ihre Gruppierung

	Bezeichnung des Stoffes	Gruppe
Organophosphate (Phosphororganische Flammschutzmittel)		
	TCEP	3
	TDCP	3
	TCPP	3
	TBEP	2
	TPP	2
	TBP	2
Synthetische Moschusduftstoffe		
	HHCB: Galaxolide	2
	AHTN: Tonalide	2
	Moschus-Xylol	2
	Moschus-Keton	2
Pharmaka		
	Clofibrinsäure	3
	Carbamazepin	3
	Propranolol	1
	Clarithromycin	3
	Roxithromycin	3
	Atenolol	2
	Sotalol	3
	Sulfadiazin	1
	Nadolol	1
	Trimethoprim	3
	Sulfamethazin	1
	Phenazon	3
	Metoprolol	3
	Sulfamethoxazol	3
	Bisoprolol	2
	Bezafibrat	2
	Naproxen	3
	Diclofenac	3
	Ibuprofen	2
	Erythromycin	3
Estrogene		
	17- β -Estradiol *	2
	Estron *	2
	17- α -Ethinylestradiol *	2
	Mestranol *	2

Tab. 103 (Teil 3)

Liste der untersuchten Stoffe und ihre Gruppierung

	Bezeichnung des Stoffes	Gruppe
Sonstige		
	Hexachlorbutadien	1
	Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	2
	Nonylphenol	2
	Octylphenol	2
	Pentachlorphenol	1
	Bisphenol A	2
	Triclosan	2
	Lineare Alkylbenzolsulfonate [LAS]	2

* Aus analytischen Gründen liegen nur Ablaufkonzentrationen vor;

Gruppierung kann Literaturdaten entnommen werden [Joss et al., 2003].

4 Zusammenfassung und Ausblick

Tab. 104 (Gruppe 1 – Teil 1)

Stoffe, die in geringen Konzentrationen im Abwasser vorkommen

	Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]	Median Ablaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]	Qualitätsanforderungen für Gewässer [µg/l]	Quelle
Chlorbenzole					
	Hexachlorbenzol	< 0,05	< 0,05	0,03 0,01 0,1 0,001 0,001 0,001 (F)	RL 86/280/EWG ZV LAWA (A) ZV LAWA (T) ZV-IKSE (A) ZV-IKSE (T,F,B) ZV-IKSR (T,A,F)
	Pentachlorbenzol	< 0,05	< 0,05		
	1,2,3-Trichlorbenzol	< 0,05	< 0,05	0,4 (als Σ der drei Trichlorbenzole) 8 1 8 1 0,1 (T)	RL 86/280/EWG ZV LAWA (A) ZV LAWA (T) ZV-IKSE (A) ZV-IKSE (T,F,B) ZV-IKSR (T,A,F)
	1,2,4-Trichlorbenzol	< 0,05	< 0,05	0,4 (als Σ der drei Trichlorbenzole) 4 1 4 1 0,1 (T)	RL 86/280/EWG ZV LAWA (A) ZV LAWA (T) ZV-IKSE (A) ZV-IKSE (T,F,B) ZV-IKSR (T,A,F)
	1,3,5-Trichlorbenzol	< 0,05	< 0,05	0,4 (als Σ der drei Trichlorbenzole) 20 0,1 20 0,1 0,1 (T)	RL 86/280/EWG ZV LAWA (A) ZV LAWA (T) ZV-IKSE (A) ZV-IKSE (T,F,B) ZV-IKSR (T,A,F)

Tab. 104 (Gruppe 1 – Teil 2)

Stoffe, die in geringen Konzentrationen im Abwasser vorkommen

	Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]	Median Ablaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]	Qualitätsanforderungen für Gewässer [µg/l]	Quelle
PAK					
	Acenaphthen	< 0,01 und < 0,02	< 0,01 und < 0,02		
	Dibenz-(a,h)-anthracen	< 0,01 und < 0,02	< 0,01 und < 0,02		
	Benzo-(k)-fluoranthen	< 0,01 und < 0,02	< 0,01 und < 0,02	0,025	QZ GewQV
	Benzo-(g,h,i)-perylen	< 0,01 und < 0,02	< 0,01 und < 0,02	0,025	QZ GewQV
	Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	< 0,01 und < 0,02	< 0,01 und < 0,02	0,025	QZ GewQV
Zinnorganika					
	Tetrabutylzinn	< 0,01	< 0,01	0,1 0,001	ZV LAWA (T) ZV-IKSR (A)
	Tributylzinn-Kation	< 0,01	< 0,01	0,0001 0,1 0,001	ZV LAWA (A) ZV LAWA (T) ZV-IKSR (A)
	Monooctyl-Kation	< 0,01	< 0,01		
	Diocetyl-Kation	< 0,01	< 0,01		
	Tricyclohexylzinn-Kation	< 0,01	< 0,01		
	Triphenylzinn-Kation	< 0,01	< 0,01	0,0001 0,1 0,005	ZV LAWA (A) ZV LAWA (T) ZV-IKSR (A)
PBSM					
	Atrazin	< 0,5	< 0,1	0,1 0,1	ZV LAWA (T) ZV-IKSR (T,A)
	Diuron	< 0,5	< 0,1	0,05 0,1 0,006	ZV-LAWA (A) ZV-LAWA (T) ZV-IKSR (A)
	Isoproturon	< 0,5	< 0,1	0,3 0,1 0,1	ZV-LAWA (A) ZV-LAWA (T) ZV-IKSR (T)
	Lindan	< 0,05	< 0,13	0,3 0,1 0,003	ZV-LAWA (A) ZV-LAWA (T) ZV-IKSE (A)

4 Zusammenfassung und Ausblick

Tab. 104 (Gruppe 1 – Teil 3)

Stoffe, die in geringen Konzentrationen im Abwasser vorkommen

	Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]	Median Ablaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]	Qualitätsanforderungen für Gewässer [µg/l]	Quelle
PBSM					
	Lindan	< 0,05	< 0,13	0,1 0,002 0,05	ZV-IKSE (T,F,B) ZV-IKSR (T,A,F) QZ EG-RL76/464
Pharmaka					
	Propranolol	< 0,05	< 0,05	PNEC Oberflächenwasser: 0,108 µg/l	[LUA Brandenburg, 2002]
	Nadolol	< 0,05	< 0,05		
	Sulfadiazin	< 0,05	< 0,05	EC ₅₀ , Wachstumsbeeinträchtigung, Cyanobakterium 0,135 mg/l	[Holten, Lützhof u. a., 1999]
	Sulfamethazin	< 0,05	< 0,05		
Sonstige					
	Hexachlorbutadien	< 0,05	< 0,05	0,1 0,5 1 1 1 0,5 (A)	RL 86/280/EWG ZV-LAWA (A) ZV-LAWA (T) ZV-IKSE (A) ZV-IKSE (T,F,B) ZV IKSR (T,A,F)
	Pentachlorphenol	< 0,05	< 0,03	0,1 2,0	IKSR RL 86/280/EWG

(T) = Schutzgut „Trinkwasserversorgung“

(A) = Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaften“

(F) = Schutzgut „Fischerei“

(B) = Schutzgut „Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen“

Tab. 105 (Gruppe 2 – Teil 1)

Stoffe, die in der Kläranlage erheblich vermindert werden

Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentrationen KW Düsseld./ GKW Köln [µg/l]	Median Ablaufkonzentrationen KW Düsseld./ GKW Köln [µg/l]	Median Eliminationsrate KW Düsseld./ GKW Köln [%]	Qualitätsanforderungen für Gewässer [µg/l]	Quelle			
PAK (keine weitere Betrachtung im Vorhaben)								
Anthracen	0,03/<0,02	<0,01/<0,02	> 67/-	0,01	QZ GewQV			
Benz-(a)-anthracen	0,02/<0,02	<0,01 /<0,02	> 50/-					
Chrysen	0,04/<0,02	<0,01/<0,02	> 75/-					
Fluoren	0,02/<0,02	0,01/<0,02	50/-					
Naphthalin	0,38/0,12	0,03/<0,02	92/83	1	QZ GewQV			
Phenanthren	0,42/0,09	0,03/<0,02	93/78					
Pyren	0,20/<0,02	<0,01/<0,02	> 95/-					
Benzo-(a)-pyren	0,03/<0,02	<0,01/<0,02	> 67/-	0,01	QZ GewQV			
Benzo-(b)-fluoranthren	0,02/<0,02	<0,01/<0,02	> 50/-	0,025	QZ GewQV			
Fluoranthren	0,11/<0,02	<0,01/<0,02	> 91/-	0,025	QZ GewQV			
Zinnorganika								
Monobutylzinn-Kation	0,2/0,23	0,07/0,01	65/96					
Dibutylzinn-Kation	0,10/0,48	<0,01/0,01	> 90/98	0,01	QZ GewQV			
Organophosphate (Phosphororganische Flammschutzmittel)								
TBEP	5,8/3,4	0,11/0,38	96/89					
TPP	0,085/0,12	0,011/0,045	87/63					
TBP	0,37/0,64	0,086/0,20	77/69					
Moschusduftstoffe (MBB = Messblock B, MBC = Messblock C)								
HHCB: Galaxolide	MBB: 2,4 MBC: 2,8	4,6	MBB: 0,59 MBC: 1,0	1,3	MBB: 75 MBC: 64	72	PNEC Aquatic organisms 6,8	[OSPAR, 2000]
AHTN: Tonalide	MBB: 0,65 MBC: 0,62	1,1	MBB: 0,14 MBC: 0,24	0,24	MBB: 78 MBC: 61	78	PNEC Aquatic organisms 3,5	[OSPAR, 2000]
Moschus-Xylol	MBB: 0,026 MBC: 0,025	0,026	MBB: 0,003 MBC: <0,002	<0,002	MBB: 88 MBC: >92	>92	PNEC Aquatic organisms 1,1	[OSPAR, 2000]

4 Zusammenfassung und Ausblick

Tab. 105 (Gruppe 2 – Teil 2)
Stoffe, die in der Kläranlage erheblich vermindert werden

Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentrationen KW Düsseld./GKW Köln [$\mu\text{g/l}$]	Median Ablaufkonzentrationen KW Düsseld./GKW Köln [$\mu\text{g/l}$]	Median Eliminationsrate KW Düsseld./GKW Köln [%]	Qualitätsanforderungen für Gewässer [$\mu\text{g/l}$]	Quelle			
Moschusduftstoffe								
Moschus-Keton	MBB: 0,115 MBC: 0,039	0,068	MBB: 0,020 MBC: 0,034	0,035	MBB: 83 MBC: 13	50	PNEC Aquatic organisms 6,3	[OSPAR, 2000]
Pharmaka								
Atenolol	-/1,2	-/0,65	46					
Bisoprolol	-/0,11	-/0,05			> 55			
Bezafibrat	-/2,8	-/0,29			90			
Ibuprofen	-/5,3	-/0,20			96		PNEC Oberflächenwasser: 30 $\mu\text{g/l}$	[LUA Brandenburg, 2002]
Sonstige (MBB = Messblock B, MBC = Messblock C)								
DEHP	40/34	0,16/1,51			99/95			
Nonylphenole	38/27	3,1/4,2			92/84		0,33	PNEC EU- Risk-Assessment
Octylphenole	1,9/0,16	<0,1/<0,05			>95/>73			
Bisphenol A	12,3/4,6	<0,3/<0,3			>97/>93		0,1 und 1,6	PNEC EU- Risk-Assessment
Triclosan	MBB: 1,6 MBC: 4,8	7,7	MBB: 0,10 MBC: 0,14	0,26	MBB: 94 MBC: 97	97		
LAS	6700/3000	<25/<25			99/84		250	PNEC [HERA- LAS 2002]
Estrogene								
17- β -Estradiol	War aufgrund	0,008/0,009			-/-			
Estron	der komplexen	0,012/0,018			-/-			
17- α -Ethinyl- estradiol	Stoffmatrix nicht bestimm-	0,0086/0,0051			-/-			
Mestranol	bar.	0,004/0,004			-/-			

Tab. 106 (Gruppe 3)
Stoffe, die in der Kläranlage nicht oder geringfügig vermindert werden

Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonz. KW Düsseld./GKW Köln [$\mu\text{g/l}$]	Median Ablaufkonz. KW Düsseld./GKW Köln [$\mu\text{g/l}$]	Median Elimin.rate KW Düsseld./GKW Köln [%]	Qualitätsanforderungen für Gewässer	Quelle
Organophosphate (Phosphororganische Flammschutzmittel)					
TCEP	0,22/0,25	0,32/0,36	+ 45/+ 44		
TDCP	0,080/0,086	0,11/0,12	+ 38/+ 40		
TCPP	1,01/3,5	0,92/3,5	9/0	0,1 $\mu\text{g/l}$	[UBA Forschungs- duldb. Konzentration]
Pharmaka					
Clofibrinsäure	0,10/0,16	0,10/0,15	0/6	PNEC Oberflächenwasser: 0,1 $\mu\text{g/l}$	[LUA Brandenburg, 2002]
Carbamazepin	1,5/1,2	1,5/1,2	0/0	PNEC Oberflächenwasser: 17 $\mu\text{g/l}$	[LUA Brandenburg, 2002]
Clarithromycin	0,30/0,51	0,15/0,39	~ 50/24	PNEC Oberflächenwasser: 0,006 $\mu\text{g/l}$	[LUA Brandenburg, 2002]
Roxithromycin	0,34/0,48	0,28/0,38	18/21	PNEC Oberflächenwasser: 4 $\mu\text{g/l}$	[LUA Brandenburg, 2002]
Erythromycin	-/0,25	-/0,26	-/~ 0	LC ₅₀ acute, Daphnia magna 211 mg/l	[Römbke u. a., 1996]
Sotalol	-/1,6	-/1,45	-/9		
Trimethoprim	-/0,28	-/0,26	-/7		
Phenazon	-/0,13	-/0,087	-/33	PNEC Oberflächenwasser: 20 $\mu\text{g/l}$	[LUA Brandenburg, 2002]
Metoprolol	-/1,5	-/1,03	-/31		
Sulfamethoxazol	-/1,8	-/1,3	-/28	MIC ₅₀ Pathogene Bakterien 0,002-256 mg/l	[Al Ahmad u. a., 1999]
Naproxen	-/0,57	-/0,34	-/40	PNEC Oberflächenwasser: 28 $\mu\text{g/l}$	[LUA Brandenburg, 2002]
Diclofenac	-/1,9	-/1,6	-/18	PNEC Oberflächenwasser: 36 $\mu\text{g/l}$	[LUA Brandenburg, 2002]

4 Zusammenfassung und Ausblick



5

Literatur

Al-Ahmad, A.; Daschner, F. D.; Kümmerer, K.:

Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G and Sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria. *Archive of Environmental Toxicology* 37: 158–163, 1999.

ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4:
Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen; Arbeitsbericht der ATV-DVWK-AG IG-5.4, 2002.

ARGE, Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe:

Endokrin wirksame Stoffe in der Elbe, in Nebenflüssen und in der Nordsee. Bericht: www.arge-elbe.de, 2000.

Arpaci, E.:

Kupfer in kommunalen Abwässern und Klärschlämmen IKZ 12–17: 197, 1995.

Ahlers, M.; Kuhlmann, B.; Wiggershaus-Eschert, S.; Zulleiseibert, N.:
Daten und Informationen zu Wasserinhaltsstoffen, Hrsg.: DVGW e.V., R. Oldenbourg, München/Wien, 1993.

Ahrens, V. D.:

A water extractable toxic compound in vinyl upholstery fabric. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 20, 418–422, 1978.

Almeida Azevedo de, D.; Lacorte, S.; Vinhas, T.; Viana, P.; Barcelo, D.:

Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 879, 13–26, 2000.

Anthony, R. M.; Breimhurst, L. H.:

Determining maximum influent concentrations of priority pollutant for treatment plants. *JWPCF* 53: 1457–1468, 1981.

ATV Arbeitsgruppe:

2.1.3, AOX und Gewässerbeschaffenheit. Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 2.1.3 „AOX und Gewässerbeschaffenheit“ im ATV Fachausschuss 2,1 „Grundsätze der Abwasserreinigung hinsichtlich der Einleitung in Gewässer und deren Nutzung“. *Korrespondenz Abwasser*, 40, 1503–1510, 1993.

ATV:

ATV-Arbeitsbericht: Schwermetalle in der aquatischen und terrestrischen Umwelt, 1999.

AWBR-Jahresbericht 2000:

Ergebnisse der AWBR-Untersuchungen im Jahr 2000. AWBR-Abwassergemeinschaft Wasserwerke Bodensee, Rhein. Fleig, M., Brauch, H.-J., Kühn, W., DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, 2001.

Balk, F.; Blok, H.; Salvito, D.:

Environmental Risks of Musk Fragrance Ingredients. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: scientific and regulatory issues. Daughton, Ch. G., Jones-Lepp, T. L. editor, ACS symposium series 791, 168–190, 2001.

Bätscher, R.; Studer, Ch.; Fent, K.:

Umweltgefährdende Stoffe – Stoffe mit endokriner Wirkung: Schriftenreihe Umwelt Nr. 308, Hrsg.: Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz [EAWAG] und Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Bern, 1999.

Behechti, A.; Schramm, K.-W.; Attar, A.; Niederfellner, J.; Kettrup, A.:
Acute aquatic toxicities of four musk xylene derivatives on daphnia magna. *Wat. Res.* 32, 1704-07, 1998.

Beratungsgremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA):
Chlorparaffine, Stoffbericht 93, 1992.

BG Chemie:
ZH 1/297, Merkblatt Organo-Zinnverbindungen, M 047, Mai 1987.

BGVV:
Tributylzinn und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten, 2000.

BIA-Report:
Gefahrstoffliste. HVBG, Sankt Augustin, 1998.

Biedermann, R.:
Lebensmittelkontrolle-Gesundheit-Umwelt. Schweizerische Ärztezeitung 18, 942-945, 2000.

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft:
Persönliche Mitteilung, Juli 2002.

BLAC:
Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit: Arzneimittel in der Umwelt – Auswertung der Untersuchungsergebnisse, Bericht an die 61. Umweltministerkonferenz (UMK) am 19./20. November 2003 in Hamburg, Hamburg, 2003.

BLfW:
Moderne Wasch- und Reinigungsmittel Umweltwirkungen und Entwicklungstendenzen. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München, 2001.

Breitholz, M. u. Al.:
Impacts of brominated flame retardants and musk fragrances on the development and reproduction of two Copepod species. Poster SETAC Society of Environmental Toxicology and Chemistry 11th annual Meeting of SETAC Europe, 6-10 May 2001, Madrid, Spain, 2001.

Brüll, U.; Alberti, J.; Furtmann, K.:
Phthalatanalytik in Wasser und Sediment, Abstract zum Vortrag auf den Umweltanalytiktagen NRW 2000, <http://lims.uni.duisburg.de>, 2000.

BUA-Stoffbericht 3:
Pentachlorphenol. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1985.

BUA-Stoffbericht 4:
Di-(2-ethylhexyl)phthalat. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1986.

BUA-Stoffbericht 17:
1,2,4-Trichlorbenzol. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1987.

BUA-Stoffbericht 62:
Hexachlorbutadien. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1991.

BUA-Stoffbericht 93:

Chlorparaffine. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1992.

BUA-Stoffbericht 114:

Ergänzungsbericht I. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1993.

BUA-Stoffbericht 133:

Ergänzungsbericht II. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1994.

BUND Arbeitskreis Wasser:

Hormonaktive Substanzen im Wasser, Gefahr für Gewässer und Mensch. 2001.

CEPA Assessment Report:

Canadian Environmental Protection Act, Priority Substances List Assessment Report, Pentachlorobenzene. Minister of Supply and Services Canada, 1993.

CEPAD:

Conseil Européen des Phenols Alkylés et Derivés. CESIO Technical Forum, September 1999.

Danish EPA:

Brominated Flame Retardants, Environmental Projekt no. 494 1999, Danish Environmental Protection Agency, verfügbar über www.mst.dk. 1999.

Daughton, C. G.; Jones-Lepp, T. L.:

Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment. American Chemical Society Symposium Series 791, Washington, DC, 2001.

Davenport, R. E.; Fink, U.; Ishikawa, Y.:

Flame retardants. Marktstudie. SRI International, 1999.

Diefenbach, Axel:

Schwermetalle. www.uni-marburg.de, 1999.

Dunkelberg, H.; Edenharder, R.:

Toxikologie und trinkwasserhygienische Bewertung von Pflanzenbehandlungsmitteln. Springer-Verlag, 1994.

Eilmsteiner, W.; Lorbeer, G.:

Pestizide, Chlorkohlenwasserstoffe und anorganische Inhaltsstoffe im Niederschlag. Projektbericht UBA-96-126. Umweltbundesamt Austria, 1996.

Eisenbrandt, G.; Metzler, M.:

Toxikologie für Chemiker: Stoffe, Mechanismen, Prüfverfahren. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1994.

Eschke, H. D.; Traud, J.; Dibowski, H.-J.:

Analytik und Befunde künstlicher Nitromoschus-Substanzen in Oberflächen- und Abwasserwässern sowie Fischen aus dem Einzugsgebiet der Ruhr. *Vom Wasser* 83, S. 373–383, 1994.

Eschke, H. D.; Traud, J.; Dibowski, H.-J.:

Untersuchungen zum Vorkommen polyzyklischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten – Nachweis und Analytik mit GC/MS in Oberflächen-, Abwässern und Fischen

(1. Mitteilung); Z. Umweltchem. Ökotox; 6; S. 183–189, 1994.

EU-Risk Assessment:

European Union Risk Assessment Report of Bisphenol A; CAS Number 80-05-7, Draft of February 2002, S. 82–85.

EU-Beurteilungsbericht:

Isoproturon, Rechtliche Regelungen der Europäischen Union zu Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffen, Band D31. Berichte aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Heft 102, 2002.

European Commission 2000:

Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption. Final Report 2000, Delft, June 2000.

EXTOXNET:

Extension Toxicology Network. Oregon State University, 1996.

Falbe, J.; Regitz, M.:

CD-Römpp, 9. erweiterte und überarbeitete Auflage des Römpp Chemie-Lexikons auf CD-ROM, Version 1, 1995.

Färber, H.:

Untersuchung von Krankenhausabwässern eines Universitätsklinikums, von kommunalem Abwasser sowie von Oberflächenwasser und Uferfiltraten auf Rückstände ausgewählter Antibiotika. LUA NRW Forschungsbericht 112-1781/MZ 2/2000, bisher unveröffentlicht.

Fava, L.; Bottoni, P.; Crobe, A.; Funari, E.: Leaching properties of some degradation products of alachlor and metolachlor. Chemosphere 41, 1503–1508, 2000.

Fellenberg, G.:

Chemie der Umweltbelastung. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1990.

Fent, K.; Müller, M. D.:

Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behaviour in a treatment plant. Environ. Sci. Technol. 3, 489–493, 1991.

Firk, W.:

Schwermetalle in Abwasser und anfallenden Schlämmen. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 85: 467–482, 1986.

Fliegner, M.; Reinirkens, P.:

Vorliegende Referenzwerte für PAK in Böden Nordrhein-Westfalens. Im Auftrag des Landes Nordrhein-Westfalen vertreten durch das Bodenschutzzentrum, Oberhausen, 1993.

Food and Drug Administration:

USA, Federal Register: Vol. 62, No. 145, 40569–40600, July 29, 1997.

Fooker, C.; Gihl, R.; Häckel, M.; Seel, P.:

Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe – Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen, 1991–1996. Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz 123, 116–120, 1997.

Fooken, C.; Gühr, R.; Häckl, M.; Seel, P.: Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe – Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991–1996. HLFU 233, S. 189, Wiesbaden, 1997.

Fränze, O. u. a.: Modellversuche über die Passage von Umweltchemikalien und ihrer Metabolite durch die ungesättigte Zone natürlicher Bodenprofile sowie durch Bodenschlämme in Laborlysimetern und im Freiland. Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, Forschungsbericht 106 02 005/02, 1982.

Fromme, H.; Küchler, T.; Otto, T.; Pilz, K.; Wenzel, A.: Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water research*, 36 (6), 1429–1438, 2002.

Gartiser, S.; Stiene, G.: Umweltverträgliche Desinfektionsmittel im Krankenhausabwasser, Forschungsbericht 297 27 526 des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit im Auftrag des Umweltbundesamtes, UBA-Texte 1/2000.

Geiger, W. F.: New drain-new dimensions in urban storm drainage. *Proceedings 5th International Conference on Urban Storm Drainage* 1:33-47, 1990.

Gewässergütebericht 1997: Landesumweltamt NRW, 1999.

Gewässergütebericht Hamburg: Gewässergütebericht Hamburg. Umweltbehörde Hamburg, 1999.

Gonzales-Barreiro, C.; Lores, M.; Casais, M. C.; Cela, R.: Optimisation of alachlor solid-phase microextraction from water samples using experimental design. *J. Chromatogr. A* 896, 373–379, 2000.

Greenpeace-Studie: Angriff auf das Hormonsystem. Greenpeace e.V., 1996.

Greve, P. A.: Environmental and Human Exposure to Hexachlorobenzene in the Netherlands. Morris, C. R., J. R. P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 87–97, 1986.

Grundwasserbericht NRW: Grundwasserbericht Nordrhein-Westfalen 2000. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW, 2002.

Grundwasserschutz 8: Arzneimittelrückstände und endokrin wirkende Stoffe in der aquatischen Umwelt – Literaturrecherche. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 2000.

Grundwasserschutz 16: Grundwasserüberwachungsprogramm. Ergebnisse der Beprobung 2000. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 2001.

Gütebericht 2000: Entwicklungen der Fließgewässerbeschaffenheit in Baden-Württemberg. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 2001.

Gutekunst, B.:

Sielhautuntersuchungen zur Einkreisung schwermetallhaltiger Einleitungen. Dissertation. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe. Bd. 49, 1986.

Hagenmaier, H.:

Untersuchungen der Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen, polychlorierten Dibenzofuranen und ausgewählten Chlorkohlenwasserstoffen in Klärschlämmen. Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern. Forschungsbericht 103 03 305, 1988.

Hamel, E.:

Untersuchung zum Verhalten von Schwermetallen in kommunalen Kläranlagen unter besonderer Berücksichtigung der Metallanreicherung an Belebtschlämmen. 2000.

Hanberg, A. u. Al.:

Evaluation of the H-4-II E bioassay for screening environmental samples for dioxin-like activity, *Pharmacology and Toxicology* 69, 442, 1991.

Hansch, C.; Leo, A.; Hoekmann, D.:

Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic and Steric Constants. DC: American Chemical Society, Washington 1995.

Haritopoulou, T.:

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle in urbanen Entwässerungssystemen. Aufkommen, Transport und Verbleib, 1996.

Heberer, Th.; These, A.; Grosch, U. A.:

Occurrence and Fate of Synthetic Musks in the Aquatic System of Urban Areas. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: scientific and regulatory issues. Daughton, Ch. G., Jones-Lepp, T. L. editor, ACS symposium series 791, 142–155, 2001.

Heberer, T.; Stan, H.-J.:

Arzneimittelrückstände im aquatischen System. *Wasser & Boden* 4, 20–24, 1998.

Heberer, T.; Stan, H.-J.:

Determination of clofibric acid and N-(phenylsulfonyl)-sarcosine in sewage, river and drinking water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 67, 113–124, 1997.

Heemken, O. P.; Kuballa, J.; Stachel, B.:

Flame Retardants in Sediments of the River Elbe. A first Review and Assessment. Poster auf dem AGEESA-Workshop, Aachen, Dezember 2002.

HERA-LAS 2002:

HERA – Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products, Linear Alkylbenzene Sulphonates (LAS), www.heraproject.com, Draft July 2002.

Hignite, C.; Azarnoff, D.-L.:

Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences* 20, 337–342, 1977.

Hirsch, R.; Ternes, T.; Haberer, K.;**Kratz, K.-L.:**

Nachweis von Antibiotikarückständen in der aquatischen Umwelt. GDCH Wasserfachtagung Lübeck, 1998.

Hirsch, R.; Ternes, T.; Haberer, K.; Kratz, K.-L.:

Nachweis von Betablockern und Bronchospasmolytika in der aquatischen Umwelt. *Vom Wasser* 87, 263–274, 1996.

Holtey-Weber, R.; Färber, H.; Schöler, H. F.; Hollert, H.:

Analytik von Bisphenol A und endokrin wirksamen Stoffen in Wasser, Abstract zum Vortrag auf den Umweltanalytiktagen NRW, 2000.
<http://lims.uni-duisburg.de>

Holten Lützhof, H.-C.; Halling-Sorensen, B.; Jorgensen, S. E.:

Algal toxicity of antibacterial agents applied in Danish fish farming. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 36: 1–6, 1999.

Hohenblum, P.; Sattelberger, R.; Scharf, S.:

Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EBS). Monographien, Band 121. Umweltbundesamt Austria, 2000.

IKSR:

Zahlentafeln der physikalisch-chemischen Untersuchungen des Rheinwassers 1983 bzw. 1989. Internationale Kommission zum Schutz des Rheins gegen Verunreinigungen, 1983, 1989.

Industrie B.d.c.:

Toxikologische Bewertung: Tris(2-chlorethyl)-phosphat Nr. 33. Programm zur Verhütung von Gesundheitsschädigungen durch Arbeitsstoffe, 1995.

Industrieverband Agrar e. V.:

Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische und toxikologische Daten. BLV Verlagsgesellschaft, 1990.

Joss, A.; Andersen, H.; Ternes, Th.; Richle, P. R.; Siegrist, H.:

Abbau von Estrogenen in kommunalem Abwasser in aerober, anoxischer und anaerober Umgebung, POSEIDON Symposium, Presentation of Project Results, Braunschweig, 04.–05. November 2003.

Kacew, S.; Akhtar, M. H.; Khan, S. U.:

Bioavailability of bound pesticide residues and potential toxicologic consequences. *Proceeding of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 221, 62–68, 1996.

Kalbfuß, W.:

Der AOX, die Bemessungsgrundlage für gefährliche Stoffe? Gefährliche Stoffe im Abwasser und Oberflächenwasser. R. Oldenbourg Verlag, München/Wien, 1988.

Kanz, W.:

Neue Vorschriften bei der Verwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln. *Umwelt Aargau* 5, 23–24, 1999.

Karcher, W.:

Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds, Vol. 2 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988.

Kollotzek, D. u. a.:

Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. FuE-Projekt 103 50 123 des Umweltbundesamtes, 1996.

Koppe, P.:

Organische Halogenverbindungen und Abwasserentsorgung, Korrespondenz Abwasser, 31, 482–487, 1984.

Koppe, P.; Klopp, R.:

Herkunft der Schwermetalle im häuslichen Schmutzwasser, 1984.

Kröber, B., Häckl, M.:

Bericht über orientierende Messungen auf gefährliche, organische Stoffe in Abwassereinleitungen, Abwasserbehandlungsanlagen und Gewässern in Hessen. Untersuchungszeitraum 1985 bis 1988. Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Heft 96, 1990.

Kronos Titan:

Wassertechnische Information 1.5: Ferrifloc (Eisen(III)chloridsulfat-Lösung), 2001.

Kuch, B.; Körner, W.; Hagemaijer, H.:

Monitoring von bromierten Flammenschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlamm in Baden-Württemberg, Abschlussbericht FZKA-BWPLUS, Förderkennzeichen BWB 99011#, H. 2001.

Kuhlmann, B.:

Auftreten und Verhalten von Triarylphosphaten und Triarylalkylphosphaten in Gewässern. Institut für Wasserforschung GmbH Dortmund und der Dortmunder Stadtwerke AG, Dortmund, 1991.

Kuhnle, F.:

Untersuchung zur Verteilung von Schwermetallen im kommunalen Abwasser zwischen fester und flüssiger Phase. Diplomarbeit. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe, 1985.

Kümmerer, K.:

Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. Chemosphere 45, 957–969, 2001.

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.):

Stoffverhalten von gaswerkspezifischen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), 1997.

LAWA:

Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – Chemische Gewässerklassifikation. LAWA Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, 1998.

LUA Brandenburg (Hrsg.):

Ökotoxikologische Bewertung von Humanarzneimitteln in aquatischen Ökosystemen. Studien und Tagungsberichte Band 39, 2002.

LWA Gewässergütebericht '86:

Landesamt für Wasser und Abfall
Nordrhein-Westfalen, 1987.

LWA Rheingütebericht NRW '88:

Landesamt für Wasser und Abfall
Nordrhein-Westfalen, 1989.

LWA Gewässergütebericht '89:

Landesamt für Wasser und Abfall
Nordrhein-Westfalen, 1990.

Metallstatistik 1980–1990:

Tabellen, Herausgeber: Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft (78. Jahrgang),
Frankfurt am Main, 1991.

Metallstatistik, Tabellen 1980–1990,

Herausgeber: Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft (78. Jahrgang),
Frankfurt am Main, 1991.

Metzger, J. W.:

Pharmaka und Hormone in der aquatischen
Umwelt – eine Bedrohung?
2. Hydrochemisches und Hydrobiologisches
Kolloquium, Institut für Siedlungswasserbau,
Wassergüte- und Abfallwirtschaft der
Universität Stuttgart.
Oldenburg Industrieverlag GmbH,
2002.

Metzger, J. W.; Möhle, E.:

Flammschutzmittel in Oberflächenwässern,
Grundwässern und Abwässern –
Eintragungspfade und Gehalte. For-
schungszentrum Karlsruhe-BWPLUS-
Berichtsreihe, 82, 2001.

Mitteilung BBA:

Schriftliche Mitteilung vom BBA zum
Abbauverhalten von Chlorpyrifos,
Chlorfenvinphos, Diuron und Isoproturon
im Boden und Wasser. Biologische
Bundesanstalt für Land- und
Forstwirtschaft, Abteilung für Pflanzen-
schutzmittel und Anwendungstechnik,
Juni 2002.

Möhle, E.; Hilbert, S.; Merz, W.;

Metzger, J. W.:

Identifizierung von schwer abbaubaren
stickstoffhaltigen Reststoffen bei der
Abwasserbehandlung. Umwelt und
Chemie – Umweltagung 1996 Ulm,
Gesellschaft Deutscher Chemiker,
1996.

Möhle, E.; Horvath, S.; Merz, W.;

Metzger, J. W.:

Bestimmung von schwer abbaubaren
organischen Verbindungen – Identifi-
zierung von Arzneimittelrückständen.
Vom Wasser 92, 207–223, 1999.

Müller, B.:

Zinnorganische Verbindungen in aqua-
tischen Systemen – von der Herkunft
bis zur Entsorgung. Beitrag im Rahmen
des umweltgeochemischen Seminars,
Universität Karlsruhe, 2002.

Müller, M. D.:

Hexachlorbenzol in der Schweiz
– Ausmaß und Hintergründe der
Umweltkontamination. Chimia 36,
437–445, 1982.

Mutschler, E.:

Arzneimittelwirkungen, Lehrbuch der
Pharmakologie und Toxikologie. Wis-
senschaftliche Verlagsgesellschaft
GmbH, Stuttgart, 1991.

Newland, L. W.; Daum, K. A.:

Review article: Lead. In: O. Hutziger (ed) Handbook Particulates by aquatic Animals. Fresenius Z. Anal. Chem., Vol. 319, 132–136, 1984.

OSPAR:

OSPAR Background Document on Musk Xylene and Other Musks, OSPAR Commission, 2000.

Pätzold, S.; Brümmer, G. W.:

Abbau-, Sorptions- und Verlagerungsverhalten des Herbizides Diuron in einer obstbaulich genutzten Parabraun-erde aus Löß. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 160, 165–170, 1997.

Positionspapier des Bundesverbandes der deutschen Gas- und Wasserwirtschaft e.V.:

– BGW – zum dritten Arbeitsentwurf zur Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie 86/278/EWG, www.bundesverband-gas-und-wasser.de, 2002.

Presseinformation 2000:

Presseinformation der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Mai 2000.

Presseinformation 2001:

Presseinformation des bayerischen Umweltministeriums, April 2001.

Preuß, S.; Wittneben, D.; Zink, G.:

Mikrobiologischer Abbau von PAK und Hetero-PAK in wässrigen Systemen und ölhaltigen Modellabwässern. Vom Wasser, 83, 255–263, 1994.

Prüfbericht 00/125:

Untersuchungen von Abwasserproben auf diverse Parameter. Meß- und Prüfstelle Technischer Umweltschutz GmbH, Berlin, 2000.

Rebmann, A.; Wauschkuhn, C.; Waizenegger, W.:

Bedeutung der Moschusduftstoffe im Wandel der Zeit. Dtsch. Lebensm. Rdsch., 93, 251–255, 1997.

Richtlinie 92/18/EWG:

der Kommission vom 20. März 1992 zur Änderung des Anhangs der Richtlinie 81/852/EWG des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die analytischen, toxikologisch-pharmakologischen und tierärztlichen oder klinischen Vorschriften und Nachweise über Versuche mit Tierarzneimitteln, 1992.

Rippen, G.:

Handbuch Umweltchemikalien, Physikalisch-chemische und ökotoxikologische Daten ausgewählter chemischer Stoffe. Ecomed-Verlagsgesellschaft, Landsberg, München, 1995.

Römbke, J.; Knacker, Th.; Stahlschmidt-Allner:

Umweltprobleme durch Arzneimittel: Literaturstudie. Texte 60–96. Umweltbundesamt Berlin, 1996.

Römpp:

Chemie-Lexikon. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 2002.

Rote Liste:

Arzneimittelverzeichnis des BPI. Hrsg.: Bundesverband der pharmazeutischen Industrie e.V., ECV Edition Cantor Verlag für Medizin und Naturwissenschaften GmbH, 2002.

Rudolph, K.-U.; Köppke, K.-E.:

Herkunft und Verbleib von AOX bei der kommunalen Abwasserbehandlung. Korrespondenz Abwasser, 35, 990–997, 1988.

Ruhr-Universität Bochum:

Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin, Informationen der Arbeitsgruppe Dioxin: „Was ist Dioxin?“, 1999.

Ruhrverband 1995:

Ruhrwassergütebericht 1995. AWWR Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr und Ruhrverband, Essen, 1995.

Ruhrverband 2002:

Ruhrwassergütebericht 2002. AWWR Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr und Ruhrverband, Essen, 2002.

Sacher, F.; Lochow, E.; Bethmann, D.;**Brauch, H.-J.:**

Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächenwässern. Vom Wasser 90, 233–243, 1998.

Sarkar, S. N.; Gupta, P. K.:

Neurotoxicity of isoproturon, a substituted phenylurea herbicide in mice. Indian J Exp Biol 977–981, 1993.

Schullerer, S.; Kuch, B.; Metzger, J. W.: Desinfektionsmittel (Triclosan) im Abwasser und Klärschlamm. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 173, Stuttgart, 2003.

Schmeiss H. J.:

Das Verhalten von Schwermetallen bei der Abwasserbehandlung im Normalbetrieb und während Feldversuchen mit Nitrolessigsäure in einer kommunalen Kläranlage. Dissertation. Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen, Bd. 38, 1990.

Schramm, K.-W.; Kaune, A.; Beck, B.; Thumm, W.; Behecti, A.; Kettrup, A.;**Nickolova, P.:**

Acute Toxicities of Five Nitromusk Compounds in Daphnia, Algae and Photoluminescent Bacteria. Wat. Res. 30, 2247–2250, 1996.

Schröder, H. F.:

Bilanz ausgewählter endokrin wirksamer Stoffe bei der kommunalen Abwasserbehandlung. GWA Band 188, 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. 30/1–30/12, Aachen, 2002.

Schulze-Rettmer, R.:

Ist der AOX noch sinnvoll? Korrespondenz Abwasser, 48, 1602–1614, 2001.

Schuphan, I.; Schäffer A.:

Versuch VI, Ab- und Umbau von 14C-Simazin im Boden, Einführung. Blockpraktikum Ökotoxikologie und Umweltchemie II. RWTH Aachen, 2001/2002.

Schwabe, U.:

Arzneiverordnungsreport '97 Aktuelle Daten, Kosten, Trends und Kommentare. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart/Jena, 1997.

Sims, R. C.; Overcash, M. R.:

Fate of Polynuclear Aromatic Compounds (PNAs) in Soil-Plant Systems. In: G. W. W. Ware (Hrsg.): Rev. Environ. Contamin. Toxicol. 103. Springer Verlag Heidelberg, 1983.

Simonich et al.:

Trace analysis of fragrance materials in wastewater and treated wastewater. Environmental Science and Technology, Vol. 34. S. 959, 2000.

Spengler, P.:

Identifizierung von Verbindungen mit östrogenen Wirkung im Abwasser. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Dissertation, 2001.

Stan, H.-J.; Heberer, T.;**Linkerhäger, M.:**

Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System. Vom Wasser 83, 57–68, 1994.

Stan, H.-J.; Heberer, T.;**Linkerhäger, M.:**

Identifizierung von 2-(4-Chlorphenoxy)-2-methyl-propionsäure im Grundwasser mittels Kapillar-Gaschromatographie mit Atomemissionsdetektion und Massenspektrometrie. Vom Wasser 79, 75–88, 1992.

**Ständige Deutsch-Niederländische
Grenzgewässerkommission:**

Chemische Überwachung des Ems-ästuars, Beurteilung des Zeitraums 1985–1998. Unterausschuss-G, Arbeitsgruppe Ems-Dollart, November 2000.

Staples, C. A.; Williams, J. B.; Blessing, R. L.; Varineau, P. T.:

Measuring the biodegradability of nonylphenol ether carboxylates, octylphenol ether carboxylates and nonylphenol. Chemosphere 38, 2029–2039, 1999.

Stephenson, T.; Lawson, P. S.; Rudd, T.; Sterrit, R. M.; Lester J. N.:

Mechanism of metal removal in activated sludge. J Environ Engineering 113 (5): 1074–1088, 1987.

Stoffbericht HCB:

Stoffbericht Hexachlorbenzol. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 18/95. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 1995.

Stoffbericht HCH:

Stoffbericht Hexachlorcyclohexan. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 9/93. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 1993.

Stoffbericht PCP:

Stoffbericht Pentachlorphenol. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 25/96. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 1996.

Stumpf, M.; Ternes, T. A.; Heberer, K.; Seel, P.; Baumann, W.:

Nachweis von Arzneimittelrückständen in Kläranlagen und Fließgewässern. Vom Wasser 86, 291–303, 1996.

Swedish EPA:

Brominated Flame Retardants (Cynthia de Wit), Report 5095, Swedish Environmental Protection Agency, verfügbar über www.internat.environ.se, 2000.

Ternes, T. A.; Stumpf, M.; Schuppert, B.; Haberer, K.:

Simultaneous determination of antiseptics and acidic drugs in sewage and river water. *Vom Wasser* 90, 295–309, 1998.

Ternes, Th. A.; Hirsch, R. W.; Stumpf, M.; Eggert, T. E.; Schuppert, B. F., Haberer, K.:

Nachweis und Screening von Arzneimittelrückständen, Diagnostika und Antiseptika in der aquatischen Umwelt. BMBF, Forschungsvorhaben 02WU9567/3, 1999.

Twachmann, U.; Petrick, S.; Merz, W.; Metzger, J. W.:

Zum Einfluss umweltrelevanter Konzentrationen des Komplexbildners EDTA auf die Remobilisierung von Schwermetallen im Belebungsverfahren. Sonderdruck aus: *Vom Wasser*, 91. Band, 1998.

UBA-Forschungsbericht 10350123:

Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. Umweltbundesamt, 1995.

UBA-Forschungsbericht 29744542:

Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Band I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht. Umweltbundesamt, 2000.

UBA-Forschungsbericht 29828245:

Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern. Umweltbundesamt, 2001.

Umweltbundesamt 2002 a:

Pflanzenschutzmittel im Grundwasser, Untersuchungsergebnisse 1996–1999. Umweltbundesamt, 2002.

Umweltbundesamt 2002 b:

Umweltdaten Deutschland 2002.

Umweltbundesamt 2000:

Produktion und Verwendung Zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000. Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, 2000.

Umweltbundesamt 1999:

Kurzbeschreibung zum Forschungsprojekt FKZ 299 24 284 „Ermittlung der Einträge biologisch schwer abbaubarer Komplexbildner in die Gewässer als Grundlage für die geplante EDTA-Folgeerklärung“, www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt, 1999.

Umweltbundesamt 1997:

Erprobung von Zielvorgaben für gefährliche Stoffe an ausgewählten Fließgewässern – Vergleich der Belastungsdaten und Zielvorgaben für Schwermetalle (1991–1994), 1997.

Umweltbundesamt Österreich 2001:

Sechster Umweltkontrollbericht, UKB 6. Umweltbundesamt Austria, 797 ff., 2001.

Umweltbundesamt Österreich 2000:

Abwasser und Klärschlamm-Untersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetrieb Simmerling (EbS). Monographien Band 121, Wien, März 2000.

UBA-BE-151:

Umweltbundesamt, Österreich: Hormonell wirksame Substanzen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Datenbericht UBA-BE-151, 1999.

UBA-BE-201:

Umweltbundesamt, Österreich: Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Datenbericht UBA-BE-201, 2002.

Universität Dortmund:

Abschlussbericht an das MUNLV NRW zum Forschungsvorhaben „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 1“, 2003.

Universität Erlangen:

Bericht über das DFG-geförderte FAU-Projekt „Weichmacher im menschlichen Körper“.
www.uni-erlangen.de/docs/FAUWWW/Aktuelles/Weichmacher.html, 1999.

Verband der Chemischen Industrie e.V.:

Responsible Care, Daten der chemischen Industrie zu Sicherheit, Gesundheit, Umweltschutz. Bericht 1997.

Verbraucherministerium:

Persönliche Mitteilung, Dr. Kalisch, Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, 2002.

Vogle-Heigl-Schäfer:

Handbuch des Umweltschutzes. Fortlaufend ergänzte Loseblattsammlung. 39. ecomed Verlagsgesellschaft, Landberg/Lech, Ergänzungslieferung Juni 1997.

Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 1:
Grundlagen. Umweltbundesamt, 2001.**Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2:**
Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer. Umweltbundesamt, 2001.**Waters, J.; Feijtel, T. C. J.:**

AIS/CESIO Environmental Surfactant Monitoring Program: Outcome of Five National Pilot Studies on Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS). *Chemosphere* 30, 1939–1956, 1995.

Weißenfels, W.; Walter, U.; Beyer, M.; Klein, J.:

PAK-Abbau durch Bakterien-Bewertungsverfahren zur mikrobiellen Bodendekontamination. In: Arendt F.; Hinsveld, M.; van den Brink, W. J.: *Altlastensanierung 90. Proceeding des Dritten Intern. KfK/TNO-Kongresses über Altlastensanierung*, Band I, Kluwer Academic Publ. Dordrecht-Boston-London, 1990.

Weißer, M.; Klute, R.; Hahn, H. H.:

Untersuchungen zur Belastung kommunaler Klärschlämme durch organische Schadstoffe. BMFT, Karlsruhe, 1992.

5 Literatur

Weltin, D.; Gehring, M.; Tennhardt, L.; Vogel, D.; Bilitewski, B.:

Die Elimination von Bisphenol A aus Abwasser durch simultan aerobe Behandlung. In: Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm – Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband 22.–23.04.2002 in Dresden, Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten, Band 23, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, Dresden: Eigenverlag, 146–152, 2002.

Wenzel, A.; Küchler, T.; Henkschel, K. P.; Schnaack, W.; Dietrich, M.; Müller, L.:

Konzentrationen östrogen wirksamer Substanzen in Umweltmedien. Umweltbundesamt/Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie Schmallenberg und Bergholz-Rehbrücke. Berlin, Umweltforschungsplan Vol UFOPLAN216 01 011/11, S. 88, 1998.

Werres, F.:

Persönliche Mitteilung, Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH, Juli 2002.

Wezel, van A. P.; Jager, T.: Comparison of two screening level risk assessment approaches for six disinfectants and pharmaceuticals. *Chemosphere* 47, 1113–1128, 2002.

Wissenschaftsladen Dortmund:

Experimentelles Informationssystem im Hypertext-Konzept zu Umweltgiften. <http://www.free.de/WiLa/derik/Dioxine.Teil1.html>, 1999.

Witte, H.; Langeohl, T.; Offenbacher, G.: Untersuchungen zum Eintrag von organischen Schadstoffen in Boden und Pflanze durch die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. Teil A: Belastungen des Klärschlammes mit organischen Schadstoffen. *Korrespondenz Abwasser* 35, 16–36, 1988.

WUA-News:

Wiener Umweltschutzgesellschaft 11/2000.

WWF-Studie 2002:

Gefahren durch hormonell wirksame Pestizide und Biozide. WWF Deutschland, Frankfurt am Main, 2002.

Zühlke, K.:

Vorlesungsskript. Siedlungswasserwirtschaft. Fachhochschule Potsdam, 2001.



6

Anhang

6.1.1 Atrazin

1999 wurde Atrazin bzw. Desethylatrazin in 14 Bundesländern insgesamt an 4.711 bzw. 4.678 Messstellen untersucht. Davon konnte an 3.934 bzw. 3.598 Prüfstellen kein Atrazin bzw. Desethylatrazin nachgewiesen werden. An 667 bzw. 829 Beprobungsorten war der Messwert kleiner oder gleich 0,1 µg/l. Dieser Grenzwert der Trinkwasserver-

ordnung (TVO) wurde bei 110 bzw. 251 Messstellen überschritten, welches einer relativen Häufigkeit von 2,3 % bzw. 5,4 % entspricht [Umweltbundesamt 2002 b]. Der höhere Anteil der Nachweise und Grenzwertüberschreitungen bei Desethylatrazin resultiert aus der höheren Mobilität des Metaboliten im Untergrund.

Tab. 107 und Tab. 108 stellen diese Ergebnisse den Werten aus den Jahren

Tab. 107

Atrazinbefunde im Grundwasser in Deutschland [Umweltbundesamt 2002 a]

Jahr	Anzahl Länder*	Anzahl der Messstellen				
		insgesamt untersucht	höchster Messwert je Messstelle			relative Häufigkeit
			nicht nachgewiesen	nachgewiesen ≤ 0,1 µg/l	nachgewiesen > 0,1 µg/l	
1996	12	8.636	7.041	1.322	273	3,2 %
1997	15	5.350	4.482	725	143	2,7 %
1998	14	3.980	3.176	661	143	3,6 %
1999	14	4.711	3.934	667	110	2,3 %

* Anzahl der Bundesländer, die Untersuchungen auf Atrazin im Grundwasser vorgenommen haben

Tab. 108

Desethylatrazinbefunde im Grundwasser in Deutschland [Umweltbundesamt 2002 a]

Jahr	Anzahl Länder*	Anzahl der Messstellen				
		insgesamt untersucht	höchster Messwert je Messstelle			relative Häufigkeit
			nicht nachgewiesen	nachgewiesen ≤ 0,1 µg/l	nachgewiesen > 0,1 µg/l	
1996	10	8.472	6.494	1.442	536	6,3 %
1997	13	5.216	4.098	792	326	6,3 %
1998	13	3.850	2.782	736	332	8,6 %
1999	14	4.678	3.598	829	251	5,4 %

* Anzahl der Bundesländer, die Untersuchungen auf DEA im Grundwasser vorgenommen haben

Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

zuvor gegenüber. Die relative Häufigkeit der Grenzwertüberschreitungen liegt bei Atrazin zwischen 2,3 % und 3,6 %, bei Desethylatrazin zwischen 5,4 % und 8,6 %. Die höchsten Werte treten jeweils 1998 und die niedrigsten Ergebnisse 1999 auf. Auffällig ist die hohe Anzahl der Messstellen im Jahr 1996, die in den folgenden beiden Jahren beträchtlich abnimmt und 1999 wieder annähernd auf die Anzahl von 1997 ansteigt. In der Rangfolge der PSM und deren Metaboliten nach Anzahl der Messstellen mit einem Befund größer 0,1 µg/l befindet sich Desethylatrazin in den genannten Jahren immer an erster Stelle, jeweils gefolgt von Atrazin [Umweltbundesamt 2002 a].

Die Grundwasserbelastung durch Atrazin und Desethylatrazin (DEA) in NRW gibt Tab. 109 wieder. In der Zeit von 1990 bis 1995 liegt Desethylatrazin in der Rangfolge der PSM und deren

Metaboliten mit den häufigsten positiven Befunden auf Platz eins, gefolgt von Atrazin. In dem Zeitraum von 1993 bis 1999 wird die umgekehrte Rangfolge festgestellt. Der prozentuale Anteil der Atrazinbefunde hat zugenommen, während der prozentuale Anteil an Desethylatrazinbefunden abgenommen hat. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass das vor dem Anwendungsverbot ausgebrachte Atrazin sich mittlerweile in tieferen Bodenzonen befindet, wo kein bzw. nur geringer Abbau zu Desethylatrazin erfolgt. Als Folge wird derzeit noch Atrazin, jedoch kein Desethylatrazin, in das Grundwasser eingetragen. Bei beiden Substanzen stieg allerdings prozentual (wie auch absolut) die Anzahl der Grenzwertüberschreitungen (> 0,1 µg/l, TVO) in der letzten Periode im Vergleich zur ersten an. Der prozentuale Anteil der Messwerte größer 1 µg/l nahm ab [Grundwasserbericht NRW, 2002].

Tab. 109

Atrazin- und Desethylatrazinbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002]

Zeitraum	Substanz	Anzahl der Messstellen	Befunde				% positiver Befunde
			< BG	> BG ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l ≤ 1 µg/l	> 1 µg/l	
1990 – 1995	Atrazin	909	821	55	30	3	9,7
	DEA	688	599	56	31	2	12,9
1993 – 1999	Atrazin	1.221	1.065	100	54	2	12,8
	DEA	951	852	44	53	2	10,4

(jeweils letzte Probe je Messstelle)

Im Land Baden-Württemberg liegen über die Grundwasserbelastung durch Atrazin und Desethylatrazin konsistente Datensätze von 1.188 bzw. 1.190 Messstellen für den Zeitraum 1992 bis 1996

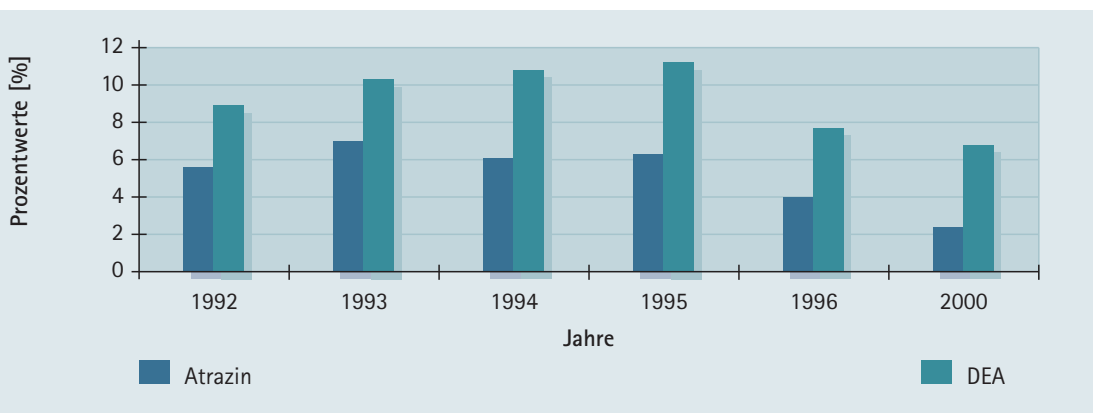
und für 2000 vor [Grundwasserschutz 16, 2001]. Atrazin wurde bei 30,3 % der Messstellen nachgewiesen, eine Grenzwertüberschreitung (> 0,1 µg/l, TVO) lag für 2,4 % der Messstellen vor.

Damit hat die Grenzwertüberschreitungshäufigkeit im Vergleich zu den Jahren 1992 – 1996 abgenommen, wie Abb. 57 zeigt. Bei Desethylatrazin tre-

ten jeweils höhere Anteile (6,8 % in 2000) an Grenzwertüberschreitungen auf. Dies steht im Einklang mit den bundesweit ermittelten Werten.

Abb. 57

Prozentuale Überschreitungshäufigkeiten des Grenzwertes der TVO (0,1 µg/l) der Atrazin- und Desethylatrazin-Konzentrationen von insgesamt 1.188 bzw. 1.190 Messstellen in Baden-Württemberg in den Jahren 1992 bis 1996 und 2000



Atrazin und Desethylatrazin wurden in den Fließgewässern Donau, Rhein und Neckar im Bundesland Baden-Württem-

berg im Jahr 2000 zu hohen Anteilen oberhalb der Bestimmungsgrenzen gefunden. Die Ergebnisse zeigt Tab. 110.

Tab. 110

Atrazin und Desethylatrazin in Fließgewässern in Baden-Württemberg, Untersuchungsjahr 2000 [Gütebericht 2000, 2001]

	LAWA-Zielvorgabe* µg/l	Donau		Neckar		Rhein	
		% > BG	90-P µg/l	% > BG	90-P µg/l	% > BG	90-P µg/l
Atrazin	0,8	96	0,03	62	0,02	91	0,05
DEA	-	68	0,06	50	0,05	29	0,05

* LAWAZielvorgabe für die aquatische Lebensgemeinschaft

Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

6.1.2

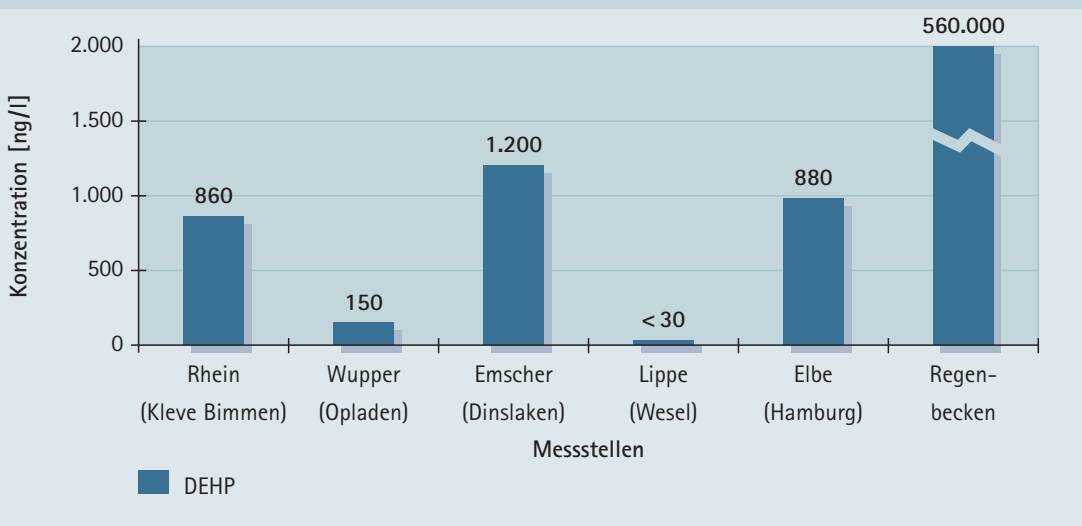
Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

Die Ergebnisse der vom LUA NRW und vom Umweltbundesamt durchgeführten Untersuchungen zum Vorkommen von Phthalaten in Flüssen und

Abläufen kommunaler Kläranlagen sind im Folgenden dargestellt. Für DEHP wurden in verschiedenen Flüssen Konzentrationen zwischen 150 und 1.200 ng/l gefunden. Extrem hohe Werte von 560 µg/l wurden in Regenrückhaltebecken detektiert (siehe Abb. 58).

Abb. 58

DEHP-Konzentrationen in Flüssen [UBA-Forschungsbericht 29828245, 2001]

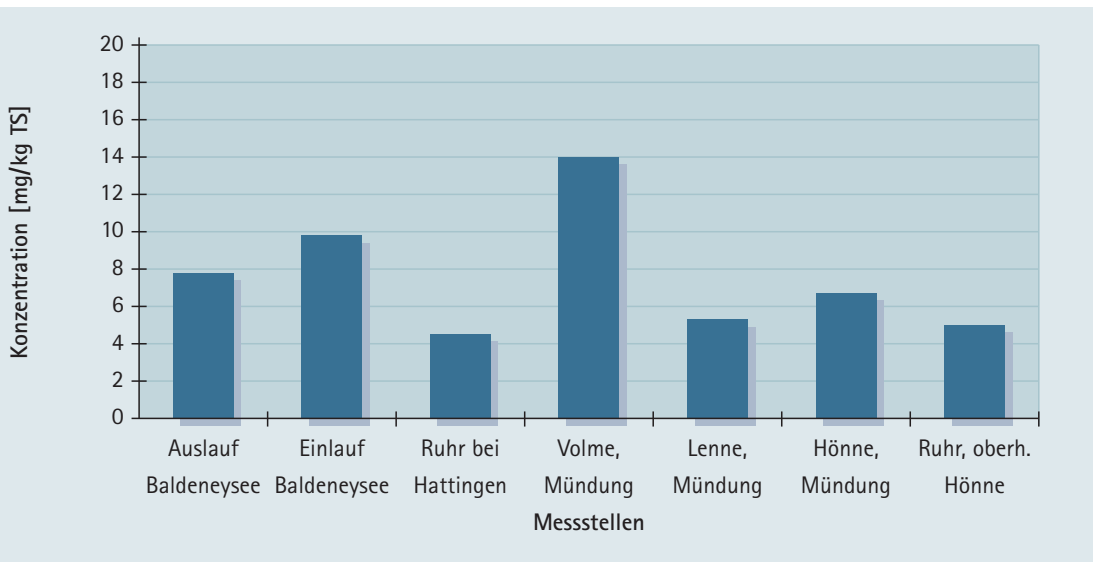


Bei Untersuchungen von Schwebstoffen aus der Ruhr im Jahre 2002 wurden von allen untersuchten Phthalaten für DEHP die höchsten Konzentrationen festgestellt. Die Mediane dieser Untersuchungen sind in der Abbildung 59 dargestellt [Ruhrverband 2002].

Die Konzentrationen liegen zwischen ca. 5 mg/kg TS und 10 mg/kg TS, nur in der Volme scheint ein höheres Belastungsniveau vorzuliegen.

Abb. 59

DEHP-Gehalte (Medianwerte) in Schwebstoffen aus der Ruhr und den Mündungsbereichen einiger Nebenflüsse [Ruhrverband 2002]



Im Auftrag der Umweltbehörde Hamburg wurden Sedimente und Wasser der Elbe sowie Sedimente der städtischen Gewässer, wie z. B. der Alster, auf Phthalate untersucht. Die höchsten

Konzentrationen wurden für DEHP festgestellt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind für den Zeitraum 1998 bis 1999 in Tab. 111 als Median und Maximalwert tabelliert.

Tab. 111

DEHP im Sediment und Wasser der Elbe bzw. im Sediment der städtischen Gewässer [Gewässergütebericht Hamburg, 1999]

	Anzahl	Median	Maximum
Sediment Elbe [$\mu\text{g}/\text{kg TS}$]	4	1.235	2.730
Sediment städt. Gewässer [$\mu\text{g}/\text{kg TS}$]	6	2.765	18.590
Wasserproben [$\mu\text{g}/\text{l}$]	5	51,9	676

Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

6.1.3 Diuron

1999 wurde Diuron im Grundwasser in 14 Bundesländern insgesamt an 2.615 Messstellen untersucht. Davon konnte an 2.563 Prüfstellen Diuron nicht nachgewiesen werden. An 27 Beprobungsorten war der Messwert kleiner oder gleich 0,1 µg/l. Dieser Grenzwert der TVO wurde bei 25 Messstellen überschritten, welches einer relativen Häufigkeit von 1,0 % entspricht [Umweltbundesamt 2002 b]. Tab. 112 stellt diese Ergebnisse den

Werten aus den Jahren zuvor gegenüber. Die relative Häufigkeit der Grenzwertüberschreitungen hat sich im Laufe der 4 Jahre erhöht. Auffällig ist die hohe Anzahl der Messstellen im Jahr 1996, die in den folgenden beiden Jahren sinkt und 1999 wieder etwas ansteigt. In der Rangfolge der PSM nach Anzahl der Messstellen mit einem Befund von mehr als 0,1 µg/l befindet sich Diuron in den Jahren 1996 und 1997 auf Platz 6, fällt im nachfolgenden Jahr auf die 7. Stelle und nimmt 1999 den 5. Platz ein [Umweltbundesamt 2002 a].

Tab. 112
Diuronbefunde im Grundwasser in Deutschland
[Umweltbundesamt 2002 a]

Jahr	Anzahl Länder*	Anzahl der Messstellen				
		insgesamt untersucht	höchster Messwert je Messstelle			relative Häufigkeit
			nicht nachgewiesen	nachgewiesen ≤ 0,1 µg/l	nachgewiesen > 0,1 µg/l	
1996	11	4.073	3.981	67	25	0,6 %
1997	13	3.367	3.316	24	27	0,8 %
1998	12	1.658	1.624	18	16	1,0 %
1999	14	2.615	2.563	27	25	1,0 %

* Anzahl der Bundesländer, die Untersuchungen auf Diuron im Grundwasser vorgenommen haben

Die Grundwasserbelastung durch Diuron in NRW gibt Tab. 113 wieder. In der Zeit von 1990 bis 1995 liegt Diuron in der Rangfolge der PSM mit den häufigsten positiven Befunden an 7. Stelle und fällt in der Periode von 1993 bis 1999 auf den 9. Platz. Der Vergleich

der beiden Perioden zeigt, dass die Anzahl der Messstellen anstieg, aber nicht die Summe der Nachweise von Diuron. Jedoch wurden im Zeitraum 1993 bis 1995 zwei Messwerte größer 1 µg/l festgestellt [Grundwasserbericht NRW, 2002].

Tab. 113

Diuronbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002]

Zeitraum	Anzahl der Messstellen	Befunde				% positiver Befunde
		< BG	> BG ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l ≤ 1 µg/l	> 1 µg/l	
1990 – 1995	849	832	10	6	1	2,0
1993 – 1999	1.221	1.205	10	4	2	1,3

(jeweils letzte Probe je Messstelle)

In Baden-Württemberg konnte Diuron im Jahr 2000 im Grundwasser [Grundwasserschutz 16, 2001] an 29 (1,3 %) der insgesamt 2.199 Messstellen nachgewiesen werden. Der Maximalwert lag bei 0,49 µg/l, der Median bei weniger als 0,05 µg/l.

Die Ergebnisse der Beprobung verschiedener Fließgewässer in Baden-Württemberg im Zeitraum von 1994 bis 2000 zeigt Tab. 114.

Tab. 114

Diuron in Fließgewässern in Baden-Württemberg, Untersuchungsjahr 2000 [Gütebericht 2000, 2001]

LAWA-Zielvorgabe* µg/l	Donau		Neckar		Rhein	
	% > BG	90-P µg/l	% > BG	90-P µg/l	% > BG	90-P µg/l
0,05	0	<0,05	35	0,09	5	<0,05

* LAWAZielvorgabe für die aquatische Lebensgemeinschaft

Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

6.1.4 Hexachlorbenzol

HCB wird aufgrund des hydrophoben Charakters bei der Abwasserreinigung am Klärschlamm gebunden und in Klärschlämmen kommunaler Kläranlagen in Konzentrationen zwischen 5–42 µg/kg (Mittelwert 20,7 µg/kg)

nachgewiesen [Hagenmaier, 1988]. Für 9 Kläranlagen aus der Schweiz sind in Tab. 115 die gemessenen HCB-Konzentrationen aus dem Jahre 1982 dargestellt [Müller, 1982]. Diese älteren Werte liegen mit bis zu 125 µg/kg TS noch deutlich über den Werten nach [Hagemeyer, 1988].

Tab. 115
HCB-Konzentrationen in Klärschlämmen aus verschiedenen Schweizer Kläranlagen [Müller, 1982]

Kläranlage	Trockengewicht [%]*	HCB [µg/kg Trockengewicht]
Baden	6,4	125
Meilen	3,4	75
Uster	2,3	44
Zürich-Glatt	4,2	48
Zürich-Werdhölzi	5,8	78
Genf-Aire	3,5	46
Biel-Mura	3,7	14
Gossau-St. Gallen	3,4	11
Fällanden	12,8	6

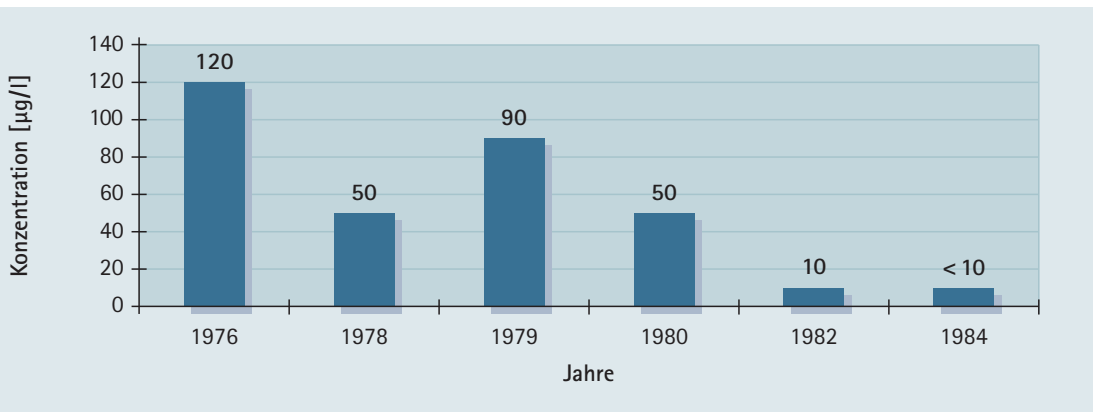
* Trockengewicht des ursprünglichen Klärschlammes

Die Konzentrationen von HCB in Oberflächengewässern haben sich im Verlauf von 1976–1984 stark reduziert, wie Abb. 60 exemplarisch für den Rhein zeigt [Greve, 1986]. In der Elbe bei Hamburg wurden in den Jahren 1992 bis 1998 HCB-Konzentrationen im Bereich von mehr als 1 bis 20 ng/l gemessen, wobei im Jahr 1996 drei Ausreißer auftraten mit Werten bis weniger als 45 ng/l. Die Zielvorgabe der LAWA für HCB von 1 ng/l [LAWA, 1998] wurde somit im gesamten Messzeitraum überschritten.

Die HCB-Fracht der Elbe kommt überwiegend aus der Tschechischen Republik [Gewässergütebericht Hamburg, 1999]. Sedimentproben der Elbe oberhalb des Hamburger Hafens wiesen im Jahr 1998 HCB-Konzentrationen von 100 µg/kg bis maximal 425 µg/kg Trockensubstanz auf. Im Hafen selbst lagen die Konzentrationen im gesamten Jahr unter 100 µg/kg TS.

Abb. 60

Nachweis von HCB im Rhein (NL), Jahresmittelwerte, inkl. susp. Teilchen [Greve, 1986]



Schwebstoffproben aus dem Oberrhein bei Iffezheim zeigten im Jahr 2000 HCB-Belastungen im Bereich von 26–450 $\mu\text{g/kg}$ (N=6) [AWBR, 2000] und liegen somit teilweise deutlich über der LAWA-Zielvorgabe von 40 $\mu\text{g/kg}$ TS. Extreme Hochwasserereignisse können

zu vorübergehend stark erhöhten HCB-Schwebstoffkonzentrationen führen, da es durch die Hochwasserwelle zum Abrieb von freigespülten stark belasteten „Altsedimenten“ kommt [Gütebericht 2000, 2001].

Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

6.1.5 Isoproturon

1999 wurde Isoproturon im Grundwasser in 14 Bundesländern insgesamt an 2.803 Messstellen untersucht. Davon konnte an 2.765 Prüfstellen Isoproturon nicht nachgewiesen werden. An 32 Beprobungsorten war der Messwert kleiner oder gleich 0,1 µg/l. Dieser Grenzwert der TVO wurde bei 6 Messstellen überschritten, welches einer relativen Häufigkeit von 0,2 % entspricht [Umweltbundesamt 2002 b].

Tab. 116 stellt diese Ergebnisse den Werten aus den Jahren zuvor gegenüber. Die relative Häufigkeit der Grenzwertüberschreitungen hat sich in den genannten 4 Jahren nur geringfügig geändert. Auffällig ist die starke Abnahme der Messstellen im Jahr 1998. In der Rangfolge der PSM nach Anzahl der Messstellen mit einem Befund von mehr als 0,1 µg/l befindet sich Isoproturon 1999 wieder an 11. Stelle, wie bereits 1996. In den dazwischen liegenden Jahren nimmt Isoproturon jeweils den 10. Platz ein [Umweltbundesamt, 2002 a].

Tab. 116
Isoproturonbefunde im Grundwasser in der BRD
[Umweltbundesamt 2002 a]

Jahr	Anzahl Länder*	Anzahl der Messstellen				
		insgesamt untersucht	höchster Messwert je Messstelle			relative Häufigkeit
			nicht nachgewiesen	nachgewiesen ≤ 0,1 µg/l	nachgewiesen > 0,1 µg/l	
1996	10	4.516	4.461	43	12	0,3 %
1997	13	5.450	5.409	29	12	0,2 %
1998	11	1.944	1.918	18	8	0,4 %
1999	14	2.803	2.765	32	6	0,2 %

* Anzahl der Bundesländer, die Untersuchungen auf Isoproturon im Grundwasser vorgenommen haben

Die Grundwasserbelastung durch Isoproturon in NRW gibt Tab. 117 wieder. Der Vergleich der beiden Zeiträume zeigt, dass zwischen 1993 und 1999 Isoproturon häufiger nachgewiesen wurde als von 1990 bis 1995. In der ersten Periode (1990–1995) ist Isopro-

turon in der Rangfolge der PSM mit den häufigsten positiven Befunden an 9. Stelle und steigt in der Zeitspanne 1993–1999 auf Platz 7 [Grundwasserbericht NRW, 2002].

Tab. 117

Isoproturonbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002]

Zeitraum	Anzahl der Messstellen	Befunde				% positiver Befunde
		< BG	> BG ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l ≤ 1 µg/l	> 1 µg/l	
1990 – 1995	861	849	10	1	1	1,4
1993 – 1999	1.215	1.197	11	7	0	1,5

(jeweils letzte Probe je Messstelle)

In Baden-Württemberg konnte Isoproturon im Jahr 2000 im Grundwasser an 5 (0,2 %) der insgesamt 2.212 Messstellen nachgewiesen werden [Grundwasserschutz 16, 2001]. Der Maximalwert lag bei 0,85 µg/l, der Median bei weniger als 0,05 µg/l.

In den Fließgewässern Donau und Neckar wurde im Untersuchungsjahr 2000 in Baden-Württemberg Isoproturon bei 23 % der untersuchten Proben in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, im Rhein hingegen nur in 2 % der Fälle. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigt Tab. 118.

Tab. 118

Isoproturon in Fließgewässern in Baden-Württemberg, Untersuchungsjahr 2000 [Gütebericht 2000, 2001]

LAWA-Zielvorgabe* µg/l	Donau		Neckar		Rhein	
	% > BG	90-P µg/l	% > BG	90-P µg/l	% > BG	90-P µg/l
0,3	23	0,08	23	0,17	2	< 0,05

* LAWAZielvorgabe für die aquatische Lebensgemeinschaft

Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

6.1.6 Lindan

Beispielhaft sind in Tab. 119 die Mittelwerte der Lindan-Belastung im Rhein an verschiedenen Probenahmestellen in den Jahren 1980 bis 1988 zusammengestellt.

γ -HCH und die Isomeren α - und β -HCH wurden 1998 in Sedimenten aus den Sedimentationsbecken zweier Messstationen der Elbe in der Nähe von Hamburg gemessen. Die Werte liegen im unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich (Tab. 120).

Tab. 119

γ -HCH-Belastungen des Rheins im Mittel für die Jahre 1980 – 1988 [Rippen, 1995]

	1980 [ng/l]	1981 [ng/l]	1982 [ng/l]	1983 [ng/l]	1984 [ng/l]	1985 [ng/l]	1986 [ng/l]	1987 [ng/l]	1988 [ng/l]
Village-Neuf, km 174,0; F	< 10	< 10	9	8	7	7	8	7	5
Seltz, km 335,7; F	20	10	< 10	< 10	14	14	< 10	< 10	< 5
Koblenz	10	20	26	18	20	30	34	< 10	7
Bimmen/Lobith	20	10	10	19	19	13	9	14	10

Tab. 120

γ -HCH und Isomere im schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe [Gewässergütebericht Hamburg, 1999]

	Elbe, 609,8 km		Elbe, 628,8 km	
	Median [$\mu\text{g/kg TS}$]	90-Perzentil [$\mu\text{g/kg TS}$]	Median [$\mu\text{g/kg TS}$]	90-Perzentil [$\mu\text{g/kg TS}$]
α -HCH	5,6	9,5	1,2	1,6
β -HCH	13,5	18,1	2,4	4,1
γ -HCH (Lindan)	1,4	2,0	0,5	0,8

6.1.7 Nonylphenol/Octylphenol

In Tab. 121 sind die Konzentrationen an Nonylphenol in Fließgewässern aus dem Bericht der [ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4, 2002] zusammengestellt.

Tab. 122 gibt Nonylphenol-Konzentrationen wieder, die in Kläranlagen gefunden wurden [BLfW, 2001].

Tab. 121
Nonylphenol-Konzentrationen in Fließgewässern [ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4, 2002]

	Konzentrationsbereich
[Bätscher, R. et al., 1999]	< 0,1 – 0,3 µg/l
[Fromme, H. et al., 2002]	< 0,08 – 2,72 µg/l

Tab. 122
Konzentrationen von Nonylphenol in Kläranlagen [BLfW, 2001]

	Konzentrationsbereich
Rohwasser	6 – 202 µg/l
Gereinigtes Abwasser	0,012 – 4,4 µg/l
Klärschlamm	10 – 50 mg/kg TS

In den Berichten UBA-BE-150 (1999), UBA-BE-151 (1999) und UBA-BE-121 (1998) des österreichischen Umweltbundesamt wurden Konzentrationen an Octylphenol in Zu- und Abläufen

von Kläranlagen publiziert. Die Ergebnisse wurden in [Umweltbundesamt Österreich 2000] zusammengefasst und sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab. 123
4-tert.-Octylphenol-Konzentrationen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen [Umweltbundesamt Österreich 2000]

	Min.	Max.	MW	Median
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
Zulauf				
4-tert.-Octylphenol (n=16)	0,043	0,362	0,077	0,123
4-tert.-Octylphenol (n=16)	0,057	0,241	-	-

Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

6.1.8 Schwermetalle

Gängige Klärschlammbelastungen mit Schwermetallen und die Grenzwerte der Klärschlammverordnung sind in der Tab. 125 dargestellt.

In der Tab. 124 werden gemessene Gesamtkonzentrationen für Schwermetalle in deutschen Flüssen dargestellt.

Tab. 124
Mittlere Hintergrundkonzentration für Oberflächengewässer sowie in Rhein, Ruhr und Weser gemessene Konzentrationen [ATV, 1999]

Kenngröße	Mittlere Hintergrundgesamt-konzentration [$\mu\text{g/l}$]	Schwankungsbreite der gemessenen Gesamtkonzentrationen [$\mu\text{g/l}$]		
		Rhein (1995)	Ruhr (1995)	Weser (1996)
Blei	0,85	< 0,05 – 62	< 10	< 1 – 16
Cadmium	0,02	< 0,06 – 0,3	0,1 – 0,8	< 0,2 – 1,5
Chrom	2,5	< 0,2 – 4	0,5 – 11	< 2 – 6,3
Kupfer	1	< 0,7 – 10	< 5 – 15	< 2 – 26
Nickel	1,1	< 0,8 – 8	1 – 15	< 2 – 22
Quecksilber	0,01	< 0,01	< 0,01	-
Zink	3,5	2 – 8	10 – 100	5 – 58

Tab. 125
Schwermetallgehalte kommunaler Klärschlämme [ATV, 1999], Grenzwerte der AbfKlärVO ergänzt durch aktuelle Überwachungsdaten des GWK Köln-Stammheim

Kenngröße	Durchschnittliche Klärschlammbelastung in mg/kg TS			
	Bundesweit 1997	Brandenburg 1997	Ruhrverband 1997	Grenzwerte nach Klärschlammverordnung vom 5.4.1992
Blei	63	43	100	900
Cadmium	1,4	1,2	2	10,0/5,0 (je nach Boden)
Chrom	46	35	60	900
Kupfer	274	251	380	800
Nickel	23	25	50	200
Quecksilber	1	1	1	8,0
Zink	809	695	1.000	2.500/2.000 (je nach Boden)

6.1.9 Simazin

1999 wurde Simazin im Grundwasser in 14 Bundesländern insgesamt an 4.579 Messstellen untersucht. Davon konnte an 4.393 Prüfstellen Simazin nicht nachgewiesen werden. An 168 Beprobungsstellen war der Messwert kleiner oder gleich 0,1 µg/l. Dieser Grenzwert der TVO wurde bei 18 Messstellen überschritten, welches einer relativen Häufigkeit von 0,4 % entspricht [Umweltbundesamt 2002 b]. Tab. 126 stellt diese Ergebnisse den

Werten aus den Jahren zuvor gegenüber. Die relative Häufigkeit der Grenzwertüberschreitungen hat sich in den genannten 4 Jahren nur geringfügig geändert. Auffällig ist die hohe Anzahl der Messstellen im Jahr 1996, die in den folgenden beiden Jahren sinkt und 1999 wieder leicht ansteigt. In der Rangfolge der PSM nach Anzahl der Messstellen mit einem Befund von mehr als 0,1 µg/l befindet sich Simazin in den Jahren 1996 und 1997 auf Platz 5 und fällt in den nachfolgenden Jahren auf die 8. bzw. 9. Stelle [Umweltbundesamt 2002 a].

Tab. 126

Simazinbefunde im Grundwasser in der BRD [Umweltbundesamt 2002 a]

Jahr	Anzahl Länder*	Anzahl der Messstellen				
		insgesamt untersucht	höchster Messwert je Messstelle			relative Häufigkeit
			nicht nach- gewiesen	nach- gewiesen ≤ 0,1 µg/l	nach- gewiesen > 0,1 µg/l	
1996	12	8.393	7.981	374	38	0,5 %
1997	15	5.138	4.909	200	29	0,6 %
1998	13	3.904	3.732	158	14	0,4 %
1999	14	4.579	4.393	168	18	0,4 %

* Anzahl der Bundesländer, die Untersuchungen auf Simazin im Grundwasser vorgenommen haben

Die Grundwasserbelastung durch Simazin in NRW gibt Tab. 127 wieder. In den genannten Zeiträumen ist Simazin in der Rangfolge der PSM mit den häufigsten positiven Befunden jeweils an 4. Stelle. Der Vergleich der beiden Perioden zeigt, dass zwischen 1993 und 1999 Simazin weniger häufig nachgewiesen wurde als von 1990 bis 1995, obwohl die Anzahl der Mess-

stellen zunahm. Allerdings stieg die Zahl der Grenzwertüberschreitungen (> 0,1 µg/l, TVO). Messwerte größer 1 µg/l wurden nicht festgestellt [Grundwasserbericht NRW, 2002].

Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Tab. 127

Simazinbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002]

Zeitraum	Anzahl der Messstellen	Befunde				% positiver Befunde
		< BG	> BG ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l ≤ 1 µg/l	> 1 µg/l	
1990 – 1995	911	869	32	10	0	4,6
1993 – 1999	1.220	1.181	25	14	0	3,2

(jeweils letzte Probe je Messstelle)

In Baden-Württemberg konnte Simazin im Jahr 2000 im Grundwasser an 163 (6,3 %) der insgesamt 2.580 Messstellen nachgewiesen werden [Grundwasserschutz 16, 2001]. Der Maximalwert lag bei 0,38 µg/l, der Median bei weniger als 0,02 µg/l.

Simazin wurde in den Fließgewässern Donau, Rhein und Neckar im Bundesland Baden-Württemberg im Jahr 2000 in 23 % bis 32 % der Proben mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigt Tab. 128.

Tab. 128

Simazin in Fließgewässern in Baden-Württemberg, Untersuchungsjahr 2000 [Gütebericht 2000, 2001]

IKSR*- Zielvorgabe µg/l	Donau		Neckar		Rhein	
	% > BG	90-P µg/l	% > BG	90-P µg/l	% > BG	90-P µg/l
0,06	28	0,02	23	0,04	32	0,02

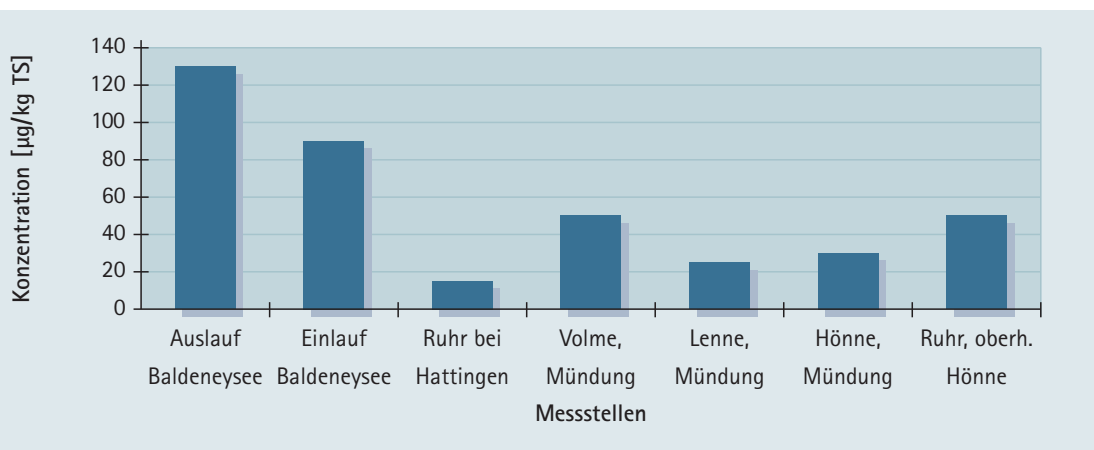
* Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

6.1.10 Organozinnverbindungen

Bei Untersuchungen im Rahmen von Ruhrgütemessungen im Jahre 2002 wurden in Schwebstoffen und schwebstoffbürtigem Sediment aus der Ruhr und den Mündungsbereichen einiger Nebenflüsse die Konzentrationen von Zinnorganika analysiert. Die Mediane der Messungen für das Mono-, Di-

und Tributylzinnkation aus dem Jahre 2002 sind den Abbildungen 61, 62 und 63 zu entnehmen. Die Hauptkomponenten der analysierten zinnorganischen Verbindungen bilden dabei Mono- und Dibutylzinn. Die Höchstwerte der Einzelmessungen lagen für das Monobutylzinnkation bei 760 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS und für das Dibutylzinnkation bei 119 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS [Ruhrverband 2002].

Abb. 61
Monobutylzinnkation-Konzentrationen (Medianwerte) in Schwebstoffen aus der Ruhr und den Mündungsbereichen einiger Nebenflüsse [Ruhrverband 2002]



Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Abb. 62

Dibutylzinnkation-Konzentrationen (Medianwerte) in Schwebstoffen aus der Ruhr und den Mündungsbereichen einiger Nebenflüsse [Ruhrverband 2002]

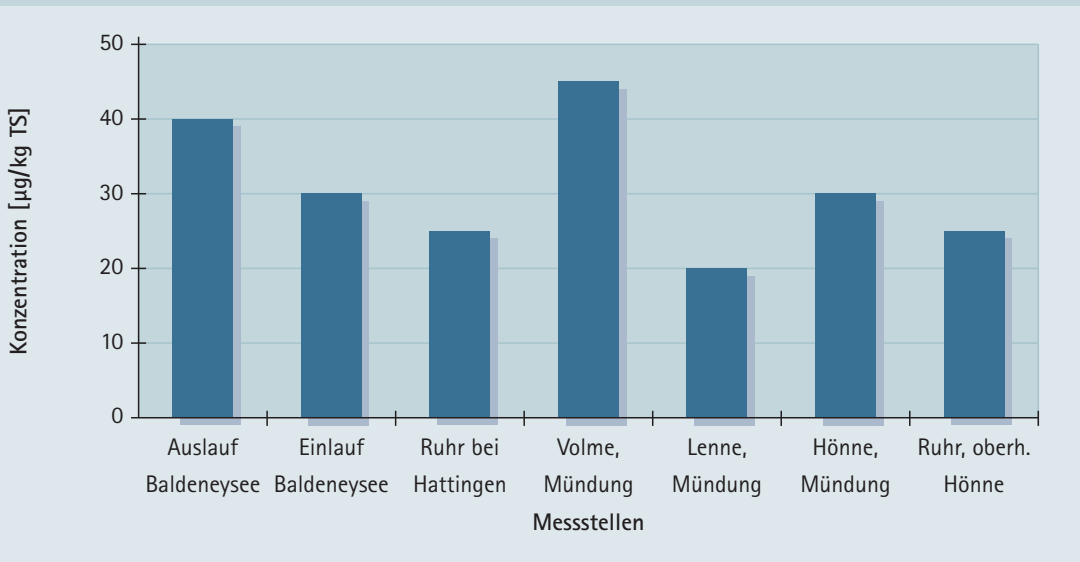
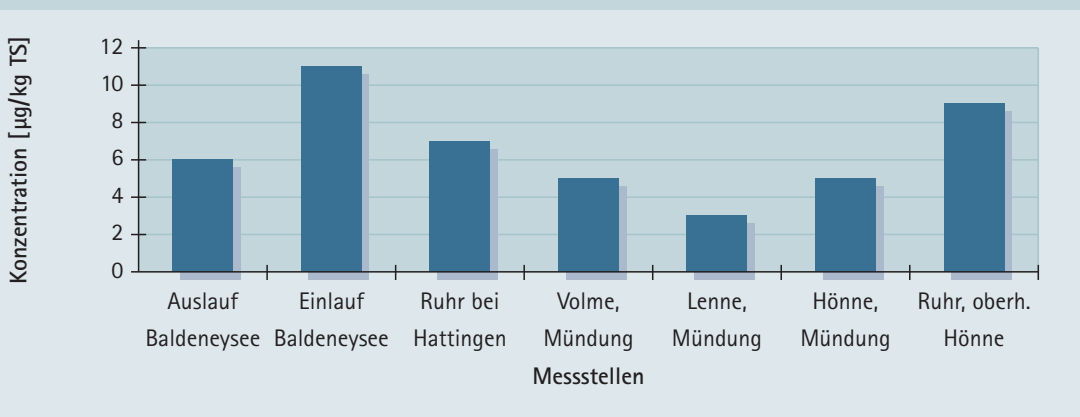


Abb. 63

Tributylzinnkation-Konzentrationen (Medianwerte) in Schwebstoffen aus der Ruhr und den Mündungsbereichen einiger Nebenflüsse [Ruhrverband 2002]



6.1.11 Trichlorbenzol

Die Ergebnisse der Untersuchung der Konzentrationen von 1,2,4-Trichlorbenzol in Klärschlamm und Abwasser in Hessen für den Zeitraum von 1985 bis 1988 zeigt Tab. 129.



Tab. 129

Konzentrationen von 1,2,4-Trichlorbenzol in Klärschlamm und Abwasser in Hessen [Kröber und Häckl, 1990]

		1985	1987	1988
Klärschlamm [$\mu\text{g}/\text{kg TS}$]	Limburg	16.300	67	8
	Bad Hersfeld	17.900	4.600	20
Abwasser (Bad Hersfeld) [ng/l]	Zulauf		2.000	≤ 500
	Ablauf		70	20

Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

6.1.12 Trifluralin

Die Analyseergebnisse der Untersuchung von Trifluralin an den Mündungen von Sieg und Wupper in der Zeit von 1990 bis 1997 gibt Tab. 130 wieder.

Tab. 130
Analyseergebnisse von Trifluralin an den Mündungen der Sieg und Wupper [Gewässergütebericht 1997, 1999]

Jahr	Mündung	Anzahl der Proben	Befunde < BG	BG [µg/l]	MW [µg/l]	Max [µg/l]
1990	Sieg	13	13	1		
	Wupper	31	30	1		1
1991	Sieg	13	13	1		
	Wupper	20	20	1		
1992	Sieg	-				
	Wupper	13	13	1		
1993	Sieg	13	13	1		
	Wupper	13	13	1		
1994	Sieg	13	13	1		
	Wupper	13	13	1		
1995	Sieg	12	10	0,05	0,053	0,21
	Wupper	11	7	0,05	0,10	0,48
1996	Sieg	4	4	0,05		
	Wupper	2	2	0,05		
1997	Sieg	6	6	0,05		
	Wupper	6	6	0,05		

6.1.13
Pharmaka

Tab. 131 listet nachgewiesene Pharmakakonzentrationen in Kläranlagenabläufen in der BRD auf.

Tab. 131 (Teil 1)

Pharmaka, die im Abwasser von Kläranlagenabläufen nachgewiesen wurden

Wirkstoff bzw. Metabolit	Indikationsgruppe	Konzentrationen im Abwasser [ng/l]	Literaturquelle
4-Acetylaminoantipyrin	Analgetikum	qualifiziert	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Acetylsalicylsäure	Analgetikum	≤ 95.620 290 < 50 – 1.510	[Hignite, 1977] [Ruhrverband 1995] [Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Betaxolol	β-Rezeptorenblocker	< 25 – 190	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Bezafibrat	Lipidsenker	3.320 < 250 – 4.560	[Ruhrverband 1995] [Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Bisoprolol	β-Rezeptorenblocker	< 25 – 370	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Carazolol	β-Rezeptorenblocker	< 25 – 120	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Carbamazepin	Antiepileptikum	≤ 1.760 5.000 – 46.000 ≤ 1.760	[Möhle, Hilbert u. a., 1996] [Sacher, 1998] [Möhle, Horvath u. a., 1999]
Clenbuterol	Broncholytikum	< 25 – 180	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Clofibrinsäure	Lipidsenker	2.540 – 9.740 ≤ 4.550 250 – 2.050 460 – 1.030 < 50 – 1.560	[Hignite, 1977] [Heberer, 1997] [Heberer, Schmidt-Bäumler u. a., 1998] [Ruhrverband 1995] [Sacher, 1998]
Crotamiton	Antipruriginosum	≤ 130	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Cyclophosphamid	Zytostatikum	146	[Steger-Hartmann, 1996]
Diclofenac	Analgetikum	1.000 > 5 – 1.590 ≤ 6.220	[Ruhrverband 1995] [Stumpf, Ternes u. a., 1996] [Möhle, Horvath u. a., 1999]
Dihydrocodein	Antitussivum	≤ 4.060	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Fenofibrinsäure	Lipidsenker	680 < 50 – 1.190	[Ruhrverband 1995] [Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Fenoprofen	Antirheumatikum	< 50	[Ruhrverband 1995]
Fenoterol	Broncholytikum	< 25 – 70	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Gemfibrozil	Lipidsenker	1.320 < 50 – 1.460	[Ruhrverband 1995] [Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Hydrocodon	Antitussivum	≤ 1.940	[Möhle, Horvath u. a., 1999]

Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Tab. 131 (Teil 2)

Pharmaka, die im Abwasser von Kläranlagenabläufen nachgewiesen wurden

Wirkstoff bzw. Metabolit	Indikationsgruppe	Konzentrationen im Abwasser [ng/l]	Literaturquelle
Ibuprofen	Antirheumatikum	3.350 < 50 – 3.350	[Ruhrverband 1995] [Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Ifosfamid	Zytostatikum	24	[Steger-Hartmann, 1996]
Indometacin	Antirheumatikum	290 > 50 – 520	[Ruhrverband 1995] [Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Ketoprofen	Antirheumatikum	< 50 < 50 – 380	[Ruhrverband 1995] [Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Metoprolol	β-Rezeptorenblocker	< 25 – 2.200	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Nadolol	β-Rezeptorenblocker	< 25 – 290	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Pentoxifyllin	Vasodilatator	≤ 230	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Pheneturid	Antiepileptikum	qualifiziert	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Primidon	Antiepileptikum	≤ 670	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Propranolol	β-Rezeptorenblocker	< 25 – 290	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Propyphenazon	Analgetikum	≤ 1.900 ≤ 420	[Heberer, Schmidt-Bäumler u. a., 1998] [Möhle, Horvath u. a., 1999]
Salbutamol	Broncholytikum	< 25 – 170	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Terbutalin	Broncholytikum	< 25 – 120	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Timolol	β-Rezeptorenblocker	< 25 – 70	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]

In Tab. 132 sind für den Zeitraum von 1996–1998 die Ergebnisse aus der Beprobung der Abläufe mehrerer Kläranlagen auf das Vorhandensein von Antibiotika zusammengestellt.

Im Rahmen der aktuellen Untersuchung des Bundes und der Länder zum Vorkommen von Arzneimitteln in der Umwelt wurden 202 Kläranlagenablaufproben aus 43 Kläranlagen und 15 Zulaufproben aus 5 Kläranlagen

untersucht [BLAC, 2003]. Maximal- und 90-Perzentilwerte bewegen sich bis in den zweistelligen µg/l-Bereich, aber auch Medianwerte im µg/l-Bereich sind keine Seltenheit. Abb. 64 zeigt den Vergleich der 90-Perzentilwerte der Zulaufwerte von 5 Kläranlagen mit deren Ablaufwerten. Tendenziell ist hierbei festzustellen, dass die Unterschiede in den Konzentrationen von Zu- und Ablauf meist gering sind.

Tab. 132

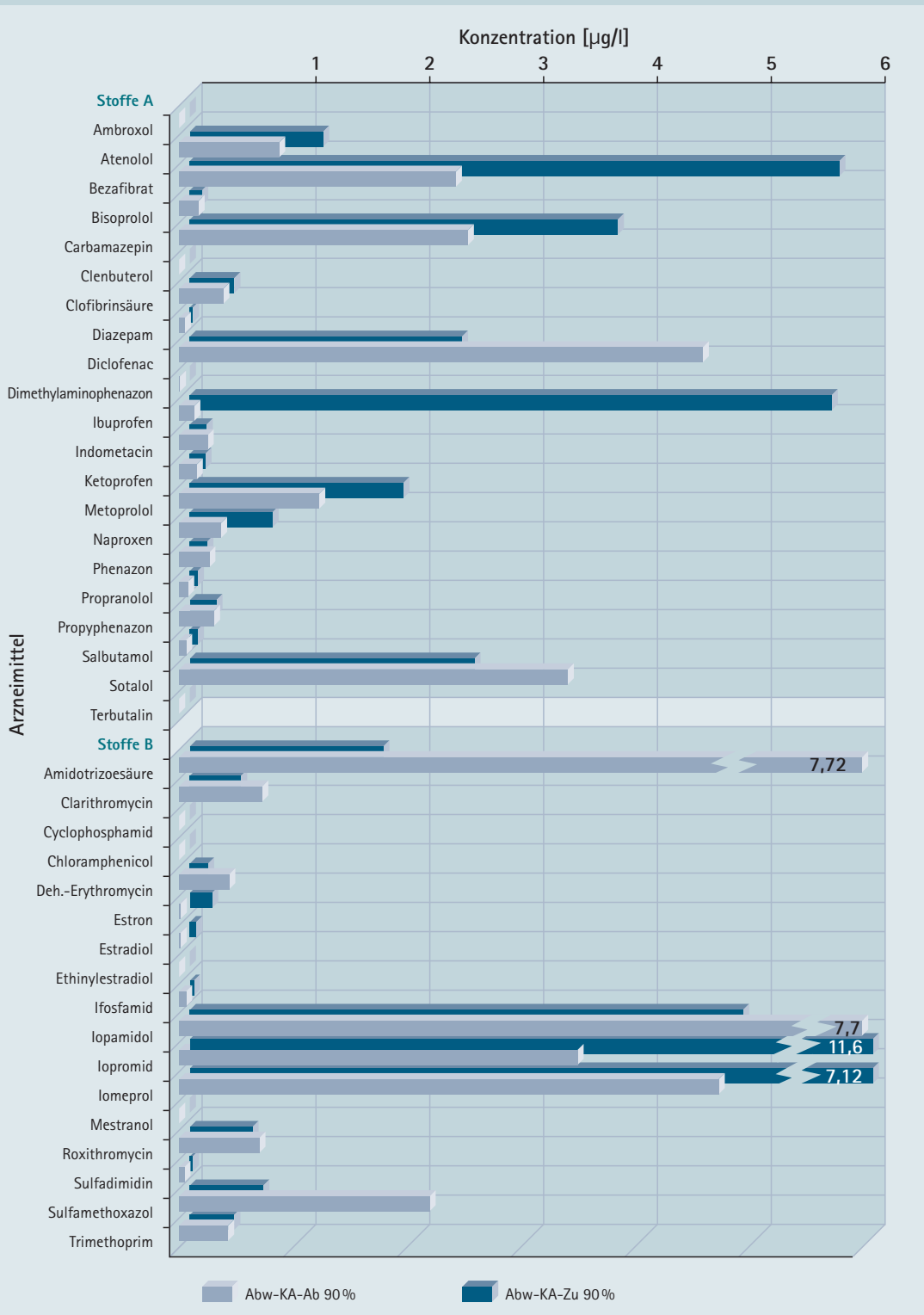
Nachgewiesene Antibiotika in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Deutschland; Ergebnisse der Jahre 1996–1998; Konzentrationen in µg/l [Ternes, Hirsch u. a., 1999]

Substanz	BG [µg/l]	Anzahl KA	Befunde > BG	Median [µg/l]	90-Perzentil [µg/l]	Maximum [µg/l]
Makrolid-Antibiotika						
Erythromycin (Dehydrato-)	0,020	10	10	2,50	5,10	6,00
Clarithromycin	0,020	8	8	0,14	0,24	0,24
Roxithromycin	0,020	10	10	0,68	0,80	1,00
Sulfonamid-Antibiotika						
Sulfamethoxazol	0,020	10	10	0,40	0,90	2,00
Sulfamethazin	0,020	10	0	< BG	< BG	< BG
Tetracyclin-Antibiotika						
Oxytetracyclin	0,050	5	0	< BG	< BG	< BG
Tetracyclin	0,050	5	0	< BG	< BG	< BG
Chlortetracyclin	0,050	5	0	< BG	< BG	< BG
Doxycyclin	0,050	5	0	< BG	< BG	< BG
Penicillin-Antibiotika						
Methicillin	0,020	4	0	< BG	< BG	< BG
Benzylpenicillin	0,020	4	0	< BG	< BG	< BG
Phenoxymethylpenicillin	0,020	4	0	< BG	< BG	< BG
Oxacillin	0,020	4	0	< BG	< BG	< BG
Cloxacillin	0,020	4	0	< BG	< BG	< BG
Nafcillin	0,020	4	0	< BG	< BG	< BG
Dicloxacillin	0,020	4	0	< BG	< BG	< BG
Chloramphenicol	0,020	10	1	< BG	< BG	0,56

Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Abb. 64

Vergleich von Zu- und Ablaufwerten (90-Perzentilwerte, 5 Kläranlagen) [BLAC, 2003]



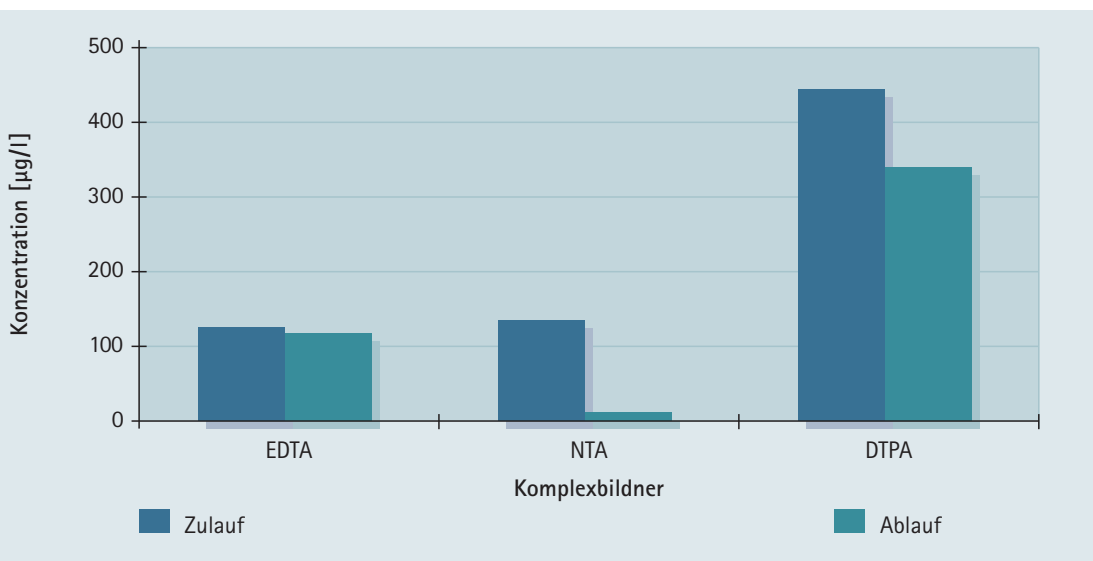
6.1.14 Komplexbildner

In einem Messprogramm zur Bestimmung der Konzentration von Komplexbildnern, durchgeführt im KW

Düsseldorf-Süd vom 08.–16.10.2000, wurden jeweils sieben 24h-Mischproben vom Ablauf des Sandfangs und Ablauf der Filtration entnommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

Abb. 65

Median der Konzentrationen der Komplexbildner im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd im Jahr 2000



Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

6.1.15 Bisphenol A

In einer Untersuchung vom österreichischen Umweltbundesamt (siehe

Tab. 133) wurden die folgenden Bisphenol A-Konzentrationen im Zu- und Ablauf einer Kläranlage nachgewiesen [Umweltbundesamt Österreich 2000].

Tab. 133
Bisphenol A im Kläranlagenzu- und -ablauf
 [Umweltbundesamt Österreich 2000]

	Min.	Max.	MW	Median
Zulauf Bisphenol A (n = 14)	0,196 µg/l	8,425 µg/l	0,547 µg/l	2,005 µg/l
Ablauf Bisphenol A (n = 17)	0,067 µg/l	0,884 µg/l	0,243 µg/l	0,346 µg/l

In einer Studie zu deutschen Kläranlagenabläufen wurde nach [Wenzel et al., 1998] in Kläranlagenabläufen ein Medianwert von 0,05 µg/l und 0,23 µg/l ermittelt.

Des Weiteren wurden in derselben Studie u. a. die folgenden Bisphenol A-Konzentrationen für Klärschlämme zusammengestellt:

Tab. 134
Bisphenol A-Werte im Klärschlamm [Wenzel et al., 1998]

	Min.	Max.	MW	Median
Bisphenol A komm. Kläranlagen; < 50.000 EW (n = 16)	8,8 µg/kg TS	777 µg/kg TS	172 µg/kg TS	236 µg/kg TS
Bisphenol A komm. Kläranlagen; > 50.000 EW (n = 7)	137 µg/kg TS	855 µg/kg TS I	356 µg/l	392 µg/kg TS

In Tab. 135 sind die Maximalwerte verschiedener Messungen in deutschen Oberflächengewässern aufgelistet.

Tab. 135
Maxima der Konzentrationen in Oberflächengewässern

	Maximum
Oberflächengewässer in Baden-Württemberg [Holtey-Weber et al. 2000]	0,0867 µg/l
Elbe [ARGE, 2000]	0,776 µg/l
Berliner Oberflächengewässer [Fromme et al. 2002]	0,410 µg/l

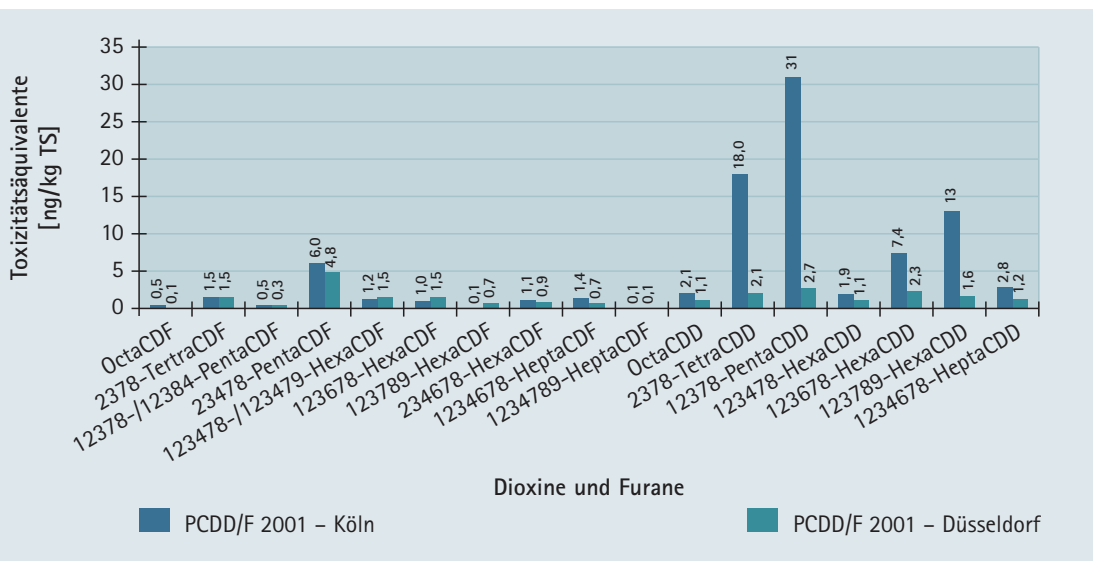
6.1.16 Dioxine/Furane

In den Abb. 66 und Abb. 67 werden die Messdaten für den Schlammaustrag aus der Faulung aus dem Jahr 2001 aus Beprobungen durch das

LUA NRW für das KW Düsseldorf-Süd und das GWK Köln-Stammheim dargestellt. Dabei wurden die ermittelten PCDD/F-Konzentrationen gemäß Klärschlammverordnung [AbfKlärV] in Toxizitätsäquivalente umgerechnet.

Abb. 66

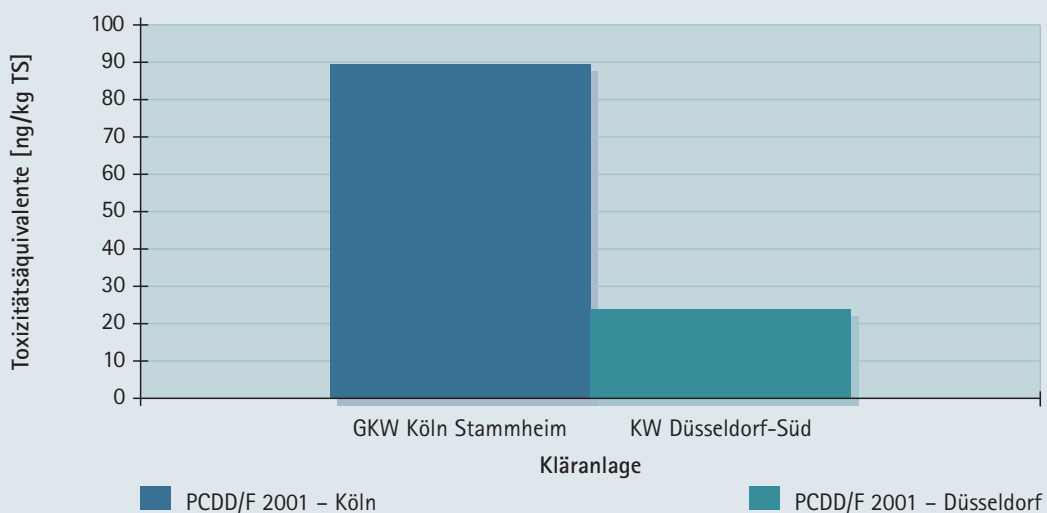
Toxizitätsäquivalente der PCDD/F nach AbfKlärV KW Düsseldorf-Süd und GWK Köln-Stammheim



Anhang 1: Weitere Angaben zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Abb. 67

Summen der Toxizitätsäquivalente der PCDD/F nach AbfklärV
KW Düsseldorf-Süd und GW Köln-Stammheim



Tab. 136 (Teil 1)

Zusammenfassung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

	Verwendung/ Einsatz	Summenformel	Molmasse	CAS	log P _{ow}
Alachlor	PBSM (Herbizid)	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269,8	15972-60-8	3,5
Atrazin	PBSM (Herbizid)	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,7	1912-24-9	2,61
Bromierte Diphenylether	Flammschutzmittel			nicht anwendbar	> 6,0
C10-13 Chloralkane				85535-84-8	> 4,8
Chlorfenvinphos	PBSM (Insektizid)	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	359,6	470-90-6	3,81
Chlorpyrifos	PBSM (Insektizid, Ameisen)	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	350,6	2921-88-2	4,96
DEHP	Weichmacher	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390,6	117-81-7	9,64
Diuron	PBSM (Herbizid)	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233,1	330-54-1	2,68
Endosulfan	PBSM (Insektizid)	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,9	115-29-7	3,55 – 3,62
Hexachlorbenzol	Fungizid	C ₆ Cl ₆	284,8	118-74-1	5,73
Hexachlorbutadien	Nebenprodukt der Industrie	C ₄ Cl ₆	260,8	87-68-3	4,78
Isoproturon	PBSM (Herbizid)	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206,3	34123-59-6	2,87
Lindan, gamma-HCH	PBSM (Insektizid)	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,8	58-89-9	3,72
(4-(para)-Nonylphenol)	Metabolit von anion. Tensiden	C ₁₅ H ₂₄ O	220,4	104-40-5	5,76
(4-(tert)-Octylphenol)	Metabolit von anion. Tensiden	C ₁₄ H ₂₂ O	206,3	140-66-9	5,28
Pentachlorbenzol	Abbauprod. von HCH, HCB	C ₆ HCl ₅	250,3	608-93-5	5,17
Pentachlorphenol	Holzschutzmittel	C ₆ HCl ₅ O	266,3	87-86-5	5,12
PAK	Verbrennung unter O ₂ -Mangel				
<i>Naphthalin</i>		C ₁₀ H ₈	128,2	91-20-3	3,33
<i>Anthracen</i>		C ₁₄ H ₁₀	178,3	120-12-7	4,45
<i>Fluoranthen</i>		C ₁₆ H ₁₀	202,3	206-44-0	4,97
<i>Benzo(b)fluoranthen</i>		C ₂₀ H ₁₂	252,3	205-99-2	6,04
<i>Benzo(k)fluoranthen</i>		C ₂₀ H ₁₂	252,3	207-08-9	6,57
<i>Benzo(a)pyren</i>		C ₂₀ H ₁₂	252,3	50-32-8	6,04 – 6,15
<i>Benzo(ghi)perylene</i>		C ₂₂ H ₁₂	276,3	191-24-2	7,23
<i>Indeno(1,2,3-cd)pyren</i>		C ₂₂ H ₁₂	276,3	193-39-5	4,19
Schwermetalle	Natur, Industrie				
<i>Blei</i>		Pb	207,2	7439-92-1	
<i>Cadmium</i>		Cd	112,4	7440-43-9	
<i>Nickel</i>		Ni	58,7	7440-02-0	
<i>Quecksilber</i>		Hg	200,6	7439-97-6	
Simazin	PBSM (Herbizid)	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201,7	122-34-9	2,18

Tab. 136 (Teil 2)

Zusammenfassung der Einzelstoffe des Anhangs X der WRRL

	Verwendung/ Einsatz	Summenformel	Molmasse	CAS	log P _{ow}
Tributylzinnhydrid (TBT)	Biozid	C ₁₂ H ₂₈ Sn	291,0	688-73-3	
Trichlorbenzole	Abbauprodukt von HCH	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,5	12002-48-1	
<i>1,2,4-Trichlorbenzol</i>		C ₆ H ₃ Cl ₃	181,5	120-82-1	4,02
Trifluralin	PBSM (Herbizid)	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	335,3	1582-09-8	5,07

Tab. 137 (Teil 1)
**Analyseergebnisse für die Estrogene aus den Klärwerken
Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Ablauf**

Düsseldorf Ablauf (Ablauf Filter)						Estrogene					Gesondert
Probenort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Wassermenge [m ³ /d]	E2a [ng/l]	E2b [ng/l]	E1 [ng/l]	EE2 [ng/l]	M [ng/l]	EE2 [ng/l]
Ablauf Filter	160304271	27. – 28.04.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	91.550	8	< NG	< NG	< NG	< NG	7,9
Ablauf Filter	160304281	28. – 29.04.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	85.320	< NG	< NG	11	11	< NG	11,5
Ablauf Filter	160304291	29. – 30.04.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	102.660	< NG	< NG	14	9	4	9,3
Ablauf Filter	160305041	04. – 05.05.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	81.650	< NG	< NG	11	13	< NG	12,9
Ablauf Filter	160305051	05. – 06.05.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	90.710	< NG	< NG	12	< NG	< NG	2,7
Ablauf Filter	160305061	06. – 07.05.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	96.370	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< ng
Ablauf Filter	160305071	07. – 08.05.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	88.090	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	0,9
NG*						7	8	9	8	3	0,5
BG**						23	26	30	26	10	1,7

* Nachweisgrenze
** Bestimmungsgrenze

Tab. 137 (Teil 2)

**Analyseergebnisse für die Estrogene aus den Klärwerken
Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Ablauf**

Köln Ablauf (Ablauf Filter)						Estrogene					Gesondert
Probenort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Wassermenge [m ³ /d]	E2a [ng/l]	E2b [ng/l]	E1 [ng/l]	EE2 [ng/l]	M [ng/l]	EE2 [ng/l]
Ablauf Filter	120304271	27.–28.04.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	Trockenwetter	< NG	< NG	23	< NG	< NG	13,7
Ablauf Filter	120304281	28.–29.04.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	Trockenwetter	8	< NG	19	< NG	< NG	9,0
Ablauf Filter	120304291	29.–30.04.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	Trockenwetter	9	10	22	< NG	4	5,8
Ablauf Filter	120305041	04.–05.05.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	Trockenwetter	< NG	< NG	17	< NG	< NG	4,3
Ablauf Filter	120305051	05.–06.05.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	Trockenwetter	< NG	< NG	14	< NG	< NG	< ng
Ablauf Filter	120305061	06.–07.05.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	Trockenwetter	< NG	< NG	13	< NG	< NG	0,6
Ablauf Filter	120305071	07.–08.05.03	07:00h–07:00h	24 MP zp	Trockenwetter	< NG	< NG	18	< NG	< NG	0,6
NG*						7	8	9	8	3	0,5
BG**						23	26	30	26	10	1,7

* Nachweisgrenze
** Bestimmungsgrenze

Tab. 138 (Teil 1)
**Analyseergebnisse für die Estrogene aus den Klärwerken
Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Zulauf**

Düsseldorf Ablauf (Ablauf Filter)						Estrogene				
Probenort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Wassermenge [m³/d]	E2a [ng/l]	E2b [ng/l]	E1 [ng/l]	EE2 [ng/l]	M [ng/l]
Ablauf SF	150304271	27. – 28.04.03	07:00h– 07:00h	24 MP zp	91.550					
Ablauf SF	150304281	28. – 29.04.03	07:00h– 07:00h	24 MP zp	85.320					
Ablauf SF	150304291	29. – 30.04.03	07:00h– 07:00h	24 MP zp	102.660					
Ablauf SF	150305041	04. – 05.05.03	07:00h– 07:00h	24 MP zp	81.650	Auf Grund der komplexen Matrix konnten keine Estrogenkonzentrationen ermittelt werden.				
Ablauf SF	150305051	05. – 06.05.03	07:00h– 07:00h	24 MP zp	90.710	Auf Grund der komplexen Matrix konnten keine Estrogenkonzentrationen ermittelt werden.				
Ablauf SF	150305061	06. – 07.05.03	07:00h– 07:00h	24 MP zp	96.370					
Ablauf SF	150305071	07. – 08.05.03	07:00h– 07:00h	24 MP zp	88.090					
NG*										
BG**										

* Nachweisgrenze
** Bestimmungsgrenze

Tab. 138 (Teil 2)

**Analyseergebnisse für die Estrogene aus den Klärwerken
Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Zulauf**

Köln Ablauf (Ablauf Filter)					Estrogene					
Probenort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Wassermenge [m³/d]	E2a [ng/l]	E2b [ng/l]	E1 [ng/l]	EE2 [ng/l]	M [ng/l]
Ges.-zulauf	110304271	27. – 28.04.03	07:00 h – 07:00 h	24 MP zp	Trockenwetter					
Ges.-zulauf	110304281	28. – 29.04.03	07:00 h – 07:00 h	24 MP zp	Trockenwetter					
Ges.-zulauf	110304291	29. – 30.04.03	07:00 h – 07:00 h	24 MP zp	Trockenwetter					
Ges.-zulauf	110305041	04. – 05.05.03	07:00 h – 07:00 h	24 MP zp	Trockenwetter	Auf Grund der komplexen Matrix konnten keine Estrogenkonzentrationen ermittelt werden.				
Ges.-zulauf	110305051	05. – 06.05.03	07:00 h – 07:00 h	24 MP zp	Trockenwetter					
Ges.-zulauf	110305061	06. – 07.05.03	07:00 h – 07:00 h	24 MP zp	Trockenwetter					
Ges.-zulauf	110305071	07. – 08.05.03	07:00 h – 07:00 h	24 MP zp	Trockenwetter					
NG*										
BG**										

* Nachweisgrenze
** Bestimmungsgrenze

ISBN 3-9808617-6-7



NRW.



Ministerium für
**Umwelt und
Naturschutz,
Landwirtschaft und
Verbraucherschutz**
des Landes
Nordrhein-Westfalen