

Abschlussbericht

an das



zum Forschungsvorhaben

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 1

Gefördert vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen

Projektlaufzeit: 21.03.2002 – 15.06.2003

Universität Dortmund, Fachbereich Chemietechnik, Lehrstuhl Umwelttechnik

in Zusammenarbeit mit

Deutsche Projekt Union GmbH, Köln

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen

Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf

Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR

September 2003



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	23
1.1	Thema und Ziel des Forschungsvorhabens	23
1.2	Veranlassung	23
1.3	Vorgehensweise	24
1.3.1	<i>Projektablauf</i>	<i>24</i>
1.3.1.1	<i>Teil 1 des Forschungsvorhabens: Prescreening</i>	<i>24</i>
1.3.1.2	<i>Forschungsvorhaben Teile 2 und 3</i>	<i>26</i>
1.3.2	<i>Beteiligte Institutionen</i>	<i>27</i>
1.3.3	<i>Untersuchungskläranlagen</i>	<i>28</i>
1.3.3.1	<i>Großklärwerk Köln-Stammheim</i>	<i>28</i>
1.3.3.2	<i>Klärwerk Düsseldorf-Süd</i>	<i>31</i>
1.3.4	<i>Probenahme</i>	<i>34</i>
1.3.5	<i>Analytik</i>	<i>37</i>
1.3.5.1	<i>Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe</i>	<i>37</i>
1.3.5.2	<i>Chlorbenzole und Hexachlorbutadien</i>	<i>38</i>
1.3.5.3	<i>Arzneimittelwirkstoffe</i>	<i>39</i>
1.3.5.4	<i>Bisphenol A</i>	<i>44</i>
1.3.5.5	<i>Nonylphenole und Octylphenol</i>	<i>46</i>
1.3.5.6	<i>Organozinnverbindungen</i>	<i>47</i>
1.3.5.7	<i>Organophosphate</i>	<i>49</i>
1.3.5.8	<i>Herbizide: Atrazin, Diuron und Isoproturon</i>	<i>50</i>
1.3.5.9	<i>Moschusduftstoffe, Triclosan und TCPP</i>	<i>52</i>
1.3.5.10	<i>DEHP</i>	<i>54</i>
1.3.5.11	<i>Natürliche und synthetische Estrogene</i>	<i>55</i>
2	Literaturrecherche	57
2.1	Einleitung	57
2.1.1	<i>Ursprung des Anhang X der EU-WRRL</i>	<i>57</i>
2.1.2	<i>Stoffgruppen des Anhang X und ihre Eintragswege in die Umwelt</i>	<i>62</i>

2.1.3	<i>Weitere wasserrelevante Substanzen</i>	66
2.1.4	<i>Auswertung des Berichtes zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG</i>	67
2.2	Alachlor	73
2.2.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	73
2.2.2	<i>Toxizität</i>	74
2.2.3	<i>Abbauwege</i>	74
2.2.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	74
2.3	Atrazin	74
2.3.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	75
2.3.2	<i>Toxizität</i>	75
2.3.3	<i>Abbauwege</i>	76
2.3.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	76
2.4	Bromierte Diphenylether	79
2.4.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	80
2.4.2	<i>Toxizität</i>	81
2.4.3	<i>Abbauwege</i>	82
2.4.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	82
2.5	C₁₀₋₁₃- Chloralkane	82
2.5.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	83
2.5.2	<i>Toxizität</i>	84
2.5.3	<i>Abbauwege</i>	84
2.5.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	84
2.6	Chlorfenvinphos	85
2.6.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	85
2.6.2	<i>Toxizität</i>	85
2.6.3	<i>Abbauwege</i>	86
2.6.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	86
2.7	Chlorpyrifos	86
2.7.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	87
2.7.2	<i>Toxizität</i>	87
2.7.3	<i>Abbauwege</i>	87
2.7.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	88
2.8	Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	88
2.8.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	88

2.8.2	<i>Toxizität</i>	89
2.8.3	<i>Abbauwege</i>	89
2.8.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	89
2.9	Diuron	91
2.9.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	91
2.9.2	<i>Toxizität</i>	92
2.9.3	<i>Abbauwege</i>	92
2.9.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	93
2.10	Endosulfan	94
2.10.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	95
2.10.2	<i>Toxizität</i>	95
2.10.3	<i>Abbauwege</i>	96
2.10.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	96
2.11	Hexachlorbenzol	96
2.11.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	97
2.11.2	<i>Toxizität</i>	97
2.11.3	<i>Abbauwege</i>	98
2.11.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	98
2.12	Hexachlorbutadien	99
2.12.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	100
2.12.2	<i>Toxizität</i>	100
2.12.3	<i>Abbauwege</i>	100
2.12.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	101
2.13	Isoproturon	101
2.13.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	102
2.13.2	<i>Toxizität</i>	102
2.13.3	<i>Abbauwege</i>	102
2.13.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	103
2.14	Lindan	104
2.14.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	105
2.14.2	<i>Toxizität</i>	106
2.14.3	<i>Abbauwege</i>	107
2.14.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	107
2.15	Nonylphenol / Octylphenol	108

2.15.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	109
2.15.2	<i>Toxizität</i>	109
2.15.3	<i>Abbauwege</i>	110
2.15.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	110
2.16	Pentachlorbenzol	111
2.16.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	112
2.16.2	<i>Toxizität</i>	112
2.16.3	<i>Abbauwege</i>	112
2.16.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	113
2.17	Pentachlorphenol	113
2.17.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	114
2.17.2	<i>Toxizität</i>	114
2.17.3	<i>Abbauwege</i>	115
2.17.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	115
2.18	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	116
2.18.1	<i>Chemische und Physikalische Eigenschaften</i>	118
2.18.2	<i>Toxizität</i>	121
2.18.3	<i>Abbauwege</i>	121
2.18.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	122
2.19	Schwermetalle	122
2.19.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	123
2.19.2	<i>Toxizität</i>	124
2.19.3	<i>Abbauwege</i>	126
2.19.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	129
2.20	Simazin	130
2.20.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	131
2.20.2	<i>Toxizität</i>	131
2.20.3	<i>Abbauwege</i>	131
2.20.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	132
2.21	Organozinnverbindungen - Tributylzinn	133
2.21.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften von Tributylzinn</i>	134
2.21.2	<i>Toxizität</i>	135
2.21.3	<i>Abbauwege</i>	135
2.21.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	135

2.22	Trichlorbenzole	136
2.22.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	136
2.22.2	<i>Toxizität</i>	136
2.22.3	<i>Abbauwege</i>	136
2.22.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	137
2.23	Trifluralin	137
2.23.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	138
2.23.2	<i>Toxizität</i>	138
2.23.3	<i>Abbauwege</i>	138
2.23.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	139
2.24	Phosphororganische Flammschutzmittel (Organophosphate)	140
2.24.1	<i>Chemische und physikalische Eigenschaften</i>	140
2.24.2	<i>Ökotoxikologische Daten phosphororganischer Flammschutzmittel</i>	142
2.25	Pharmazeutika	142
2.25.1	<i>Antibiotika</i>	145
2.26	Moschusduftstoffe	147
2.27	Desinfektionsmittel	149
2.28	Hormonell aktive Substanzen	150
2.29	Komplexbildner	152
2.30	Bisphenol A	158
2.30.1	<i>Chemische und Physikalische Eigenschaften</i>	158
2.30.2	<i>Toxizität</i>	158
2.30.3	<i>Abbauwege</i>	159
2.30.4	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	159
2.31	Dioxine / Furane	160
2.32	Lineare Alkylbenzolsulfonate	163
2.32.1	<i>Chemisch und physikalische Eigenschaften</i>	164
2.32.2	<i>Abbauwege</i>	164
2.32.3	<i>Toxizität</i>	165
2.32.4	<i>Konzentration in der Umwelt</i>	165
2.33	AOX - Summenparameter versus Einzelanalytik	167

2.33.1	<i>Toxizität</i>	169
2.33.2	<i>Abbauwege</i>	171
2.33.3	<i>Vorkommen in der aquatischen Umwelt</i>	172
2.33.4	<i>Bewertung des AOX für das Projekt</i>	173
2.34	Fazit der Literaturrecherche für die Projektentwicklung	174
3	Ergebnisse des Forschungsvorhabens	178
3.1	Lineare Alkylbenzolsulfonate	178
3.1.1	<i>Darstellung der Ergebnisse</i>	178
3.1.1.1	<i>Messergebnisse im Zu- und Ablauf</i>	178
3.1.1.2	<i>Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserweges</i>	183
3.1.1.3	<i>Ergebnisse im Faulschlamm</i>	184
3.1.1.4	<i>Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen</i>	184
3.1.2	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	185
3.1.2.1	<i>Bewertung der Reduzierung über die Kläranlage</i>	185
3.1.2.2	<i>Bewertung der Ablaufkonzentrationen</i>	185
3.1.2.3	<i>Weiterer Umgang mit den LAS</i>	185
3.2	Pflanzenbehandlungs- und Pflanzenschutzmittel	186
3.2.1	<i>Messergebnisse für das Großklärwerk Köln-Stammheim</i>	186
3.2.2	<i>Messergebnisse für das Klärwerk Düsseldorf-Süd</i>	188
3.2.3	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	190
3.2.3.1	<i>Weiterer Umgang mit den Pflanzenbehandlungsmitteln</i>	191
3.3	Di-(2-ethylhexyl)phtalat (DEHP)	191
3.3.1	<i>Darstellung der Ergebnisse</i>	191
3.3.1.1	<i>Messergebnisse im Zu- und Ablauf</i>	192
3.3.1.2	<i>Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserweges</i>	196
3.3.1.3	<i>Ergebnisse im Faulschlamm</i>	197
3.3.1.4	<i>Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen</i>	198
3.3.2	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	198
3.3.2.1	<i>Bewertung der Reduzierung über die Kläranlage und weiterer Umgang mit DEHP</i>	198
3.3.2.2	<i>Bewertung der Ablaufkonzentrationen</i>	198
3.4	Organische Zinnverbindungen	199
3.4.1	<i>Darstellung der Ergebnisse</i>	199
3.4.1.1	<i>Ergebnisse für die Messstellen des Wasserweges</i>	199
3.4.1.2	<i>Zinnorganische Verbindungen im Faulschlamm</i>	202

3.4.2	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	204
3.4.2.1	<i>Bewertung der Messergebnisse und der Elimination</i>	204
3.4.2.2	<i>Weiterer Umgang mit den Zinnorganischen Verbindungen</i>	204
3.5	Desinfektionsmittel Triclosan	205
3.5.1	<i>Darstellung der Messergebnisse</i>	205
3.5.1.1	<i>Ergebnisse im Faulschlamm</i>	210
3.5.1.2	<i>Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen</i>	210
3.5.2	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	210
3.5.2.1	<i>Bewertung der Elimination und der Ablaufkonzentrationen</i>	210
3.5.2.2	<i>Weiterer Umgang mit Triclosan</i>	211
3.6	Moschusverbindungen	211
3.6.1	<i>Messergebnisse für die Messstellen des Wasserweges</i>	211
3.6.2	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	216
3.6.2.1	<i>Bewertung der Elimination und der Konzentrationen</i>	216
3.6.2.2	<i>Weiterer Umgang mit den synthetischen Moschusverbindungen</i>	217
3.7	Bisphenol A	218
3.7.1	<i>Darstellung der Ergebnisse</i>	218
3.7.1.1	<i>Ergebnisse im Zu und Ablauf</i>	218
3.7.1.2	<i>Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserweges</i>	222
3.7.1.3	<i>Ergebnisse im Faulschlamm</i>	224
3.7.1.4	<i>Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen</i>	224
3.7.2	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	225
3.7.2.1	<i>Bewertung der Reduzierung über die Kläranlage und weiterer Umgang</i>	225
3.7.2.2	<i>Bewertung der Ablaufkonzentrationen</i>	225
3.8	Alkylphenole	226
3.8.1	<i>Darstellung der Ergebnisse</i>	226
3.8.1.1	<i>Ergebnisse im Zu- und Ablauf</i>	226
3.8.1.2	<i>Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserweges</i>	230
3.8.1.3	<i>Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserweges</i>	235
3.8.1.4	<i>Ergebnisse im Faulschlamm</i>	236
3.8.1.5	<i>Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen</i>	237
3.8.2	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	238
3.8.2.1	<i>Bewertung der Reduzierung und weiterer Umgang</i>	238
3.8.2.2	<i>Bewertung der Ablaufkonzentrationen</i>	239
3.9	Chlorbenzole und Hexachlorbutadien	239
3.9.1	<i>Messergebnisse für das Großklärwerk Köln-Stammheim</i>	239

3.9.2	<i>Messergebnisse für das Klärwerk Düsseldorf-Süd</i>	240
3.9.3	<i>Konzentrationen im Klärschlamm</i>	242
3.9.4	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	243
3.9.4.1	<i>Bewertung der Elimination und der Ablaufkonzentrationen</i>	243
3.9.4.2	<i>Weiterer Umgang mit den Chlorbenzolen und Hexachlorbutadien</i>	243
3.10	Pentachlorphenol	244
3.10.1	<i>Messergebnisse des Großklärwerk Köln-Stammheim</i>	244
3.10.2	<i>Messergebnisse des Klärwerk Düsseldorf-Süd</i>	245
3.10.3	<i>Ergebnisse im Faulschlamm</i>	247
3.10.4	<i>Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten</i>	247
3.10.5	<i>Bewertung der Ergebnisse und weiterer Umgang mit Pentachlorphenol</i>	247
3.11	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	248
3.11.1	<i>Darstellung der Ergebnisse</i>	248
3.11.1.1	<i>Ergebnisse im Zu- und Ablauf</i>	249
3.11.1.2	<i>Weitere Messstellen des Wasserweges</i>	254
3.11.1.3	<i>Messwerte im Schlamm</i>	257
3.11.2	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	261
3.11.2.1	<i>Bewertung der Elimination über die Kläranlage</i>	261
3.12	Pharmaka	262
3.12.1	<i>Darstellung der Ergebnisse</i>	262
3.12.1.1	<i>Messergebnisse im Zu- und Ablauf</i>	264
3.12.1.2	<i>Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserweges</i>	270
3.12.1.3	<i>Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen</i>	272
3.12.2	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	274
3.13	Schwermetalle	277
3.13.1	<i>Frachten im Zu- und Ablauf der Kläranlagen</i>	277
3.13.2	<i>Frachten im Schlamm der Kläranlagen</i>	280
3.13.3	<i>Bewertung der Ergebnisse für den weiteren Projektverlauf</i>	285
3.14	Organophosphate	286
3.14.1	<i>Darstellung der Ergebnisse</i>	286
3.14.1.1	<i>Messergebnisse im Zu- und Ablauf</i>	286
3.14.1.2	<i>Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserweges</i>	289
3.14.1.3	<i>Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen</i>	291
3.14.2	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	292
3.15	Estrogene	293

3.15.1	<i>Darstellung der Ergebnisse</i>	293
3.15.1.1	<i>Messergebnisse im Zu- und Ablauf</i>	293
3.15.2	<i>Bewertung der Ergebnisse</i>	296
4	Zusammenfassung Ausblick	298
4.1	Zusammenfassung des Teils 1 des Forschungsvorhabens	298
4.2	Ausblick auf Teil 2 des Forschungsvorhabens	308
5	Literatur	309
6	Anhang	321

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Fließbild des GWK Köln-Stammheim	30
Abb. 2: Fließbild des Klärwerks Düsseldorf-Süd	33
Abb. 3: Übersicht über das Messprogramm des Prescreenings	36
Abb. 4: Stoffkreislauf der Schwermetalle nach [Newland u. a., 1984]	64
Abb. 5: Prozentuale Überschreitungshäufigkeiten des Grenzwertes der TVO (0,1 µg/l) der Atrazin- und Desethylatrazinkonzentrationen von insgesamt 1188 bzw. 1190 Messstellen in Baden-Württemberg in den Jahren 1992 bis 1996 und 2000.....	78
Abb. 6: DEHP-Konzentrationen in Flüssen [UBA-Forschungsbericht 29828245, 2001]	90
Abb. 7: Nachweis von HCB im Rhein (NL), Jahresmittelwerte, incl. susp. Teilchen [Greve, 1986]	99
Abb. 8: Konzentrationen von HCB [µg/kg TS] in Lippesedimenten in 1988/1989 [BUA- Stoffbericht 62, 1991]	101
Abb. 9: Allgemeine Strukturformel für die organisch substituierten Trisphosphate.....	140
Abb. 10: Strukturformeln der wichtigsten synthetischen Moschusduftstoffe	147
Abb. 11: Struktur eines EDTA-Metallkomplexes	153
Abb. 12: Strukturformeln der unterschiedlichen Komplexbildner	156
Abb. 13: Konzentration der Komplexbildner im Zu- und Ablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd im Jahr 2000.	157
Abb. 14: Toxizitätsäquivalente der PCDD/F nach AbfKlärV KA Düsseldorf und KA Köln	162
Abb. 15: Summen der Toxizitätsäquivalente der PCDD/F nach AbfKlärV KA Düsseldorf und KA Köln.....	163
Abb. 16: AOX(AOCI)-Frachten des Rheins vom Alpenrhein (Au/Lustenau) bis zum Niederrhein (Wesel).....	173
Abb. 17: LAS Konzentrationen und Frachten im Zulauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd.....	179
Abb. 18: LAS Konzentrationen und Frachten im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammh.	180
Abb. 19: Mediane der LAS Konzentrationen KW Düsseldorf-Süd	181
Abb. 20: Mediane der LAS Konzentrationen KW Köln-Stammheim	182
Abb. 21: Mediane der LAS Konzentrationen der Klärwerke im Vergleich.....	182
Abb. 22: DEHP Konzentrationen im Zulauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd	193
Abb. 23: DEHP Konzentrationen im Zulauf des Großklärwerks Köln-Stammheim	193
Abb. 24: Elimination von DEHP in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln	195
Abb. 25: Elimination von Mono- und Dibutylzinn in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln	202

Abb. 26: Triclosan Konzentrationen des Zu- und Ablaufs des GW Köln-Stammheim	206
Abb. 27: Vergleich der Konzentrationen von Triclosan vor und nach der A-Stufe GW Köln-Stammheim	207
Abb. 28: Vergleich der Konzentrationen von Triclosan in den Stichproben Ablauf NK und dem Median-Wert der 24h-Mischproben Ablauf Filtration, GW Köln-Stammheim	207
Abb. 29: Triclosankonzentrationen im Abwasser des Zu- und Ablaufs der Kläranlage Düsseldorf-Süd für den Messblock B und C	209
Abb. 30: Elimination von Triclosan in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln-Stammheim	209
Abb. 31: PCM-Konzentrationen in den Abwässern des Zu- und Ablaufs der Kläranlagen Düsseldorf und Köln	215
Abb. 32: NM-Konzentrationen in den Abwässern des Zu- und Ablaufs der Kläranlagen Düsseldorf und Köln	215
Abb. 33: Bisphenol A Konzentrationen im Zu- und Ablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd.....	219
Abb. 34: Bisphenol A Konzentrationen im Zu- und Ablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd (bis 20 µg/l).....	219
Abb. 35: Bisphenol A Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GW Köln-Stammheim	220
Abb. 36: Elimination von Bisphenol A in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln	222
Abb. 37: Nonylphenol Konzentrationen im Zu- und Ablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd	227
Abb. 38: Nonylphenol Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd (bis 50 µg/l).....	227
Abb. 39: Nonylphenol Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GW Köln-Stammheim.....	228
Abb. 40: Elimination von Nonylphenol in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln	230
Abb. 41: Octylphenol Konzentrationen im Zu- und Ablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd.....	232
Abb. 42: Octylphenol Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GW Köln-Stammheim.....	233
Abb. 43: Elimination von Octylphenol in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln	235
Abb. 44: Mediane der PAK Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd	250
Abb. 45: Mediane der PAK-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GW Köln-Stammheim	252
Abb. 46: Mittelwerte der Schlammkonzentr. von 1996 bis 2000, KW Düsseldorf-Süd.....	258
Abb. 47: Mittelwerte der Schlammkonzentr. von 1997 bis 2001, GW Köln-Stammheim	261
Abb. 48: Antibiotikakonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des Großklärwerks Köln-Stammheim.....	265
Abb. 49: β-Rezeptorblockerkonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des Großklärwerks Köln-Stammheim	266
Abb. 50: Pharmaka-Konzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des Großklärwerks Köln-Stammheim.....	267
Abb. 51: Pharmaka-Konzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des Klärwerks Düsseldorf-Süd	269

Abb. 52: Entwicklung der Cr-Frachten im Schlamm des GW Köln-Stammheim.....	281
Abb. 53: Entwicklung der Ni-Frachten im Schlamm des GW Köln-Stammheim	281
Abb. 54: Entwicklung der Pb-Frachten im Schlamm des GW Köln-Stammheim	282
Abb. 55: Entwicklung der Cu-Frachten im Schlamm des GW Köln-Stammheim.....	282
Abb. 56: Entwicklung der Hg-Frachten im Schlamm des GW Köln-Stammheim.....	283
Abb. 57: Entwicklung der Zn-Frachten im Schlamm des GW Köln-Stammheim	283
Abb. 58: Entwicklung der Pb-Frachten im Schlamm des KW Düsseldorf-Süd	284
Abb. 59: Entwicklung der Hg-Frachten im Schlamm des KW Düsseldorf-Süd	284
Abb. 60: Entwicklung der Zn-Frachten im Schlamm des KW Düsseldorf-Süd.....	285
Abb. 61: Organophosphatkonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des Klärwerks Düsseldorf-Süd	287
Abb. 62: Organophosphatkonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des Großklärwerks Köln-Stammheim.....	287
Abb. 63: Zeitlicher Verlauf der SIM-Ionen 416 amu (E2a/b), 342 amu (E1), 367 amu (M) und 425 amu (EE2). Abfluss-Sandfang des Klärwerks Düsseldorf-Süd vom 29.04.03, die mit „?“ markierten Positionen stellen die erwarteten aber nicht gefundenen Estrogene dar.....	294
Abb. 64: MS-Referenzspektren der Silylderivate von 17 α / β -Estradiol, Estron, 17 α -Ethinylestradiol und Mestranol zur Auswahl der Ionen im SIM	294
Abb. 65: 17 α -Ethinylestradiol-Konzentrationen im Abwasser des Ablaufs Filterstufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim.....	296

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Ausbau- und Anschlussgröße des Großklärwerks Köln-Stammheim	28
Tab. 2: Durchschnittliche Abwasserkonzentration im Ablauf des GWK Köln-Stammheim	29
Tab. 3: Verfahrensschritte des Großklärwerks Köln-Stammheim.....	29
Tab. 4: Ausbau- und Anschlussgröße des Klärwerks Düsseldorf-Süd	31
Tab. 5: Durchschnittliche Abwasserkonzentration im Ablauf des KW's Düsseldorf-Süd	32
Tab. 6: Verfahrensschritte des Klärwerks Düsseldorf-Süd.....	32
Tab. 7: Erste Liste der prioritären Stoffe der Richtlinie 2000/60/EG	59
Tab. 8: Übersicht über die Stoffe der Liste I mit Ergebnissen teilweise > Qualitätsziel	68
Tab. 9: Übersicht über die Stoffe der Liste II mit Ergebnissen teilweise > Zielwert	69
Tab. 10: Atrazinbefunde im Grundwasser in der BRD [Umweltbundesamt A, 2002].....	76
Tab. 11: Desethylatrazinbefunde im Grundwasser in der BRD [Umweltbundesamt A, 2002].....	77
Tab. 12: Atrazin- und Desethylatrazinbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002].....	78
Tab. 13: Atrazin und Desethylatrazin in Fließgewässern in Baden-Württemberg, Untersuchungsjahr 2000 [Gütebericht 2000, 2001].....	79
Tab. 14: Geschätzter PBDE Verbrauch Europas im Jahr 1999 [Kuch, Körner u.a., 2001]	80
Tab. 15: Akute Toxizität (LC ₁₀ und LC ₅₀) von PBDE und Inhibierung der larvalen Entwicklungsrate (EC ₁₀ und EC ₅₀) in <i>Acartia tonsa</i> (nach [Breitholz u.a., 2001] zitiert in [Kuch, Körner u.a., 2001]), Angaben in mg/l.....	81
Tab. 16: Physiko-chemische Eigenschaften einiger Chlorparaffine [BUA Stoffbericht 93, 1992].....	84
Tab. 17: DEHP im Sediment und Wasser der Elbe bzw. im Sediment der städtischen Gewässer [Gewässergütebericht Hamburg, 1999]	90
Tab. 18: Diuronbefunde im Grundwasser in Deutschland [Umweltbundesamt A, 2002]	93
Tab. 19: Diuronbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002].....	94
Tab. 20: Diuron in Fließgewässern in Baden-Württemberg, Untersuchungsjahr 2000 [Gütebericht 2000, 2001].	94
Tab. 21: HCB-Konzentrationen in Klärschlämmen aus verschiedenen Schweizer Kläranlagen [Müller, 1982]	98
Tab. 22: Isoproturonbefunde im Grundwasser in der BRD [Umweltbundesamt Österreich, 2002]	103
Tab. 23: Isoproturonbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002].....	104
Tab. 24: Isoproturon in Fließgewässern in Baden-Württemberg, Untersuchungsjahr 2000 [Gütebericht 2000, 2001].	104

Tab. 25: γ -HCH-Belastungen des Rheins im Mittel für die Jahre 1980 –1988 [Rippen, 1995].....	107
Tab. 26: γ -HCH und Isomere im schwebstoffbürtigem Sediment der Elbe [Gewässergütebericht Hamburg, 1999]	108
Tab. 27: Nonylphenol Konzentrationen in Fließgewässern [ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4,2002]	110
Tab. 28: Konzentrationen von Nonylphenol in Kläranlagen [BLfW, 2001].....	110
Tab. 29: 4-tert.-Octylphenol Konzentrationen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen [Umweltbundesamt, Austria B,2000]	111
Tab. 30: Anteil der einzelnen Quellen des atmosphärischen PAK-Eintrags am Gesamteintrag in [%] [Landesanstalt f. Umweltschutz Bad.-Württemb., 1997]	117
Tab. 31: Ergebnisse der Messkampagne zur EG RL 76/464/EWG ($x = \text{Konzentration} > \frac{1}{2} \text{ QZ}$).....	122
Tab. 32: Verbrauch einiger Schwermetalle in den USA und BRD [Metallstatistik, 1991].....	123
Tab. 33: Typische Aufteilung der Schwermetalle in gelöste und partikuläre Anteile [Kuhnle, 1985].....	127
Tab. 34: Durchschnittliche Retentionsraten für Schwermetalle in Kläranlagen [ATV, 1999].....	127
Tab. 35: Schwermetallgehalte kommunaler Klärschlämme [ATV, 1999], Grenzwerte der AbfKlärVO ergänzt durch aktuelle Überwachungsdaten des GWK Köln-Stammheim	128
Tab. 36: Einige Industriezweige, die Schwermetalle emittieren [Fellenberg, 1990].....	129
Tab. 37: Emissionen in die dt. Gewässer nach [Verband der chemischen Industrie e.V., 1997].....	130
Tab. 38: Mittlere Hintergrundkonzentration für Oberflächengewässer sowie in Rhein, Ruhr und Weser gemessenen Konzentrationen (nach [ATV, 1999])	130
Tab. 39: Simazinbefunde im Grundwasser in der BRD [Umweltbundesamt A, 2002]	132
Tab. 40: Simazinbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002].	133
Tab. 41: Simazin in Fließgewässern in Baden-Württemberg, Untersuchungsjahr 2000 [Gütebericht 2000, 2001].	133
Tab. 42: Konzentrationen von 1,2,4-Trichlorbenzol in Klärschlamm und Abwasser in Hessen [Kröber und Häckl, 1990].....	137
Tab. 43: Analysenergebnisse von Trifluralin an den Mündungen der Sieg und Wupper [Gewässergütebericht 1997, 1999].....	139
Tab. 44: Kenndaten zu einigen organisch substituierten Trisphosphaten	141
Tab. 45: Pharmaka, die im Abwasser von Kläranlagenabläufen nachgewiesen wurden.....	144
Tab. 46: Nachgewiesene Antibiotika in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Deutschland; Ergebnisse der Jahre 1996-1998; Konzentrationen in $\mu\text{g/L}$ [Ternes, Hirsch u.a., 1999].....	146
Tab. 47: Verbrauch in Europa in Tonnen [Balk, 2001]	148
Tab. 48: Anteile an der Gesamtanwendungsmenge an EDTA [Twachmann, Petrick u.a., 1998]	153
Tab. 49: Bisphenol A im Kläranlagenzu- und –ablauf [Umweltbundesamt Österreich B, 2000].....	159

Tab. 50: Bisphenol A Werte im Klärschlamm [Wenzel et al., 1998]	159
Tab. 51: Maxima der Konzentrationen in Oberflächengewässern.....	160
Tab. 52: LAS-Konzentrationen in der aquatischen Umwelt.....	166
Tab. 53: LAS-Konzentrationen in der Kläranlage.....	166
Tab. 54: LAS-Konzentrationen im Boden [HERA-LAS 2002, Cavalli et al. 1999]	167
Tab. 55: Anteil der in einer Rheinwasserprobe identifiziert HOV am gefundenen AOX-Wert [Schulze-Rettmer, 2001].....	168
Tab. 56: Untersuchung auf Einzelstoffe im Niederrhein (Januar 1985) [ATV Arbeitsgruppe 2.1.3, 1993].....	168
Tab. 57: Versuch einer Bilanzierung der AOX-Frachten der Ruhr nach Herkunft [ATV Arbeitsgruppe 2.1.3, 1993]	171
Tab. 58: Vergleich der AOX Frachten im Zulauf und Ablauf Filterstufe des GWK Köln- Stammheim.....	172
Tab. 59: Zulassungsstatus der Stoffe des Anhang X in Deutschland.....	176
Tab. 60: Mediane der LAS Konzentrationen KW Düsseldorf-Süd.....	180
Tab. 61: Mediane der LAS Frachten KW Düsseldorf-Süd.....	180
Tab. 62: Mediane der LAS Konzentrationen GWK Köln-Stammheim	181
Tab. 63: Mediane der LAS Frachten GWK Köln-Stammheim	181
Tab. 64: LAS Konzentrationen an weiteren Messstellen auf den Klärwerken	183
Tab. 65: Median der LAS Konzentrationen im Schlamm der Klärwerke.....	184
Tab. 66: Vergleich der Messwerte mit Literaturwerten.....	185
Tab. 67: Nachweis von Atrazin in den Abwässern des Großklärwerks Köln-Stammheim	187
Tab. 68: Nachweis von Diuron in den Abwässern des Großklärwerks Köln-Stammheim.....	187
Tab. 69: Nachweis von Isoproturon in den Abwässern des Großklärwerks Köln-Stammheim	187
Tab. 70: Nachweis von Lindan in den Abwässern des Großklärwerks Köln-Stammheim.....	188
Tab. 71: Nachweis von Atrazin in den Abwässern des Klärwerks Düsseldorf-Süd	189
Tab. 72: Nachweis von Diuron in den Abwässern des Klärwerks Düsseldorf-Süd.....	189
Tab. 73: Nachweis von Isoproturon in den Abwässern des Klärwerks Düsseldorf-Süd.....	189
Tab. 74: Nachweis von Lindan in den Abwässern des Klärwerks Düsseldorf-Süd.....	190
Tab. 75: Mediane der DEHP-Konzentrationen KW Düsseldorf-Süd.....	194
Tab. 76: Mediane der DEHP Konzentrationen GWK Köln-Stammheim	194
Tab. 77: Mediane der DEHP-Frachten GWK Köln-Stammheim.....	194
Tab. 78: Mediane der DEHP-Frachten GWK Köln-Stammheim.....	195
Tab. 79: DEHP-Konzentrationen an weiteren Messstellen des Klärwerks Düsseldorf-Süd	196
Tab. 80: DEHP Konzentrationen an weiteren Messstellen des Großklärwerks Köln-Stammheim.....	196
Tab. 81: DEHP Konzentrationen im Schlamm der Kläranlagen.....	197

Tab. 82: Vergleich der Messwerte mit Literaturdaten	198
Tab. 83: Nachweis des Dibutylzinnkations in den Abwässern des Großklärwerks Köln- Stammheim	200
Tab. 84: Nachweis des Monobutylzinnkations in den Abwässern des Großklärwerks Köln- Stammheim	200
Tab. 85: Nachweis des Dibutylzinnkations in den Abwässern des Klärwerks Düsseldorf-Süd	201
Tab. 86: Nachweis des Monobutylzinnkations in den Abwässern des Klärwerks Düsseldorf-Süd	201
Tab. 87: Belastungen des Faulschlammes mit Organozinnverbindungen	203
Tab. 88: Faulschlammproben, Vergleich mit Literaturdaten [Umweltbundesamt B, 2000]	203
Tab. 89: Triclosan-Konzentrationen in verschiedenen Matrices.....	210
Tab. 90: Eliminationsraten der synthetischen Moschusverbindungen in der Kläranlage Köln- Stammh.....	212
Tab. 91: Eliminationsraten der synthetischen Moschusverbindungen in der Kläranlage Düsseldorf-Süd	214
Tab. 92: Vergleich der Eliminationsraten der Kläranlagen Köln und Düsseldorf mit Literaturwerten	216
Tab. 93: Mediane der Bisphenol A Zu- und Ablaufkonzentrationen KW Düsseldorf-Süd	220
Tab. 94: Mediane der Bisphenol A Zu- und Ablaufkonzentrationen GW Köln-Stammh.	221
Tab. 95: Mediane der Bisphenol A Frachten des KW Düsseldorf-Süd.....	221
Tab. 96: Mediane der Bisphenol A Frachten des GW Köln-Stammheim	221
Tab. 97: Bisphenol A Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd	222
Tab. 98: Bisphenol A Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GW Köln–Stammheim...	223
Tab. 99: Bisphenol A Konzentrationen im Schlamm des GW Köln-Stammheim.....	224
Tab. 100: Vergleich der Messwerte mit Literaturdaten	224
Tab. 101: Mediane der Nonylphenol Zu- und Ablaufkonzentrationen KW Düsseldorf-Süd	228
Tab. 102: Mediane der Nonylphenol Zu- und Ablaufkonzentrationen GW Köln-Stammheim	229
Tab. 103: Mediane der Nonylphenol Frachten des KW Düsseldorf-Süd.....	229
Tab. 104: Mediane der Nonylphenol Frachten des GW Köln-Stammheim	229
Tab. 105: Nonylphenol Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd...	230
Tab. 106: Nonylphenol Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GW Köln– Stammheim	231
Tab. 107: Mediane der Octylphenol Zu- und Ablaufkonzentrationen KW Düsseldorf-Süd	233
Tab. 108: Mediane der Octylphenol Zu- und Ablaufkonzentrationen GW Köln-Stammheim	234
Tab. 109: Mediane der Octylphenol Frachten des KW Düsseldorf-Süd.....	234
Tab. 110: Mediane der Octylphenol Frachten des GW Köln-Stammheim	234
Tab. 111: Octylphenol Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd....	236

Tab. 112: Octylphenol Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GWK Köln– Stammheim.....	236
Tab. 113: Nonylphenolkonzentrationen im Schlamm des GWK Köln-Stammheim.....	237
Tab. 114: Vergleich der Nonylphenol Konzentrationen mit Literaturdaten.....	237
Tab. 115: Vergleich der Octylphenol Konzentrationen mit Literaturdaten.....	238
Tab. 116: Messergebnisse Chlorbenzole und Hexachlorbutadien im GWK Köln-Stammh.	240
Tab. 117: Messergebnisse Chlorbenzole und Hexachlorbutadien im KW Düsseldorf-Süd.....	241
Tab. 118: Hexachlorbenzol Konzentrationen im Schlamm des GWK Köln-Stammheim.....	242
Tab. 119: Nachweis von PCP im Abwasser des GWK Köln-Stammheim.....	245
Tab. 120: Nachweis von PCP im Abwasser des KW Düsseldorf-Süd.....	246
Tab. 121: PCP Konzentrationen im Faulschlamm.....	247
Tab. 122: 24h-Mischproben der PAK im Abwasser des Klärwerk Düsseldorf-Süd.....	250
Tab. 123: 24h Mischproben der PAK im Abwasser des Großklärwerk Köln-Stammheim.....	252
Tab. 124: Frachten „Summe PAK“ im Zulauf zum KW Düsseldorf-Süd *).....	254
Tab. 125: Frachten „Summe PAK“ im Zulauf zum GWK Köln-Stammheim *).....	254
Tab. 126: PAK mit Konzentrationen > BG des KW Düsseldorf an weiteren Messstellen des Wasserweges.....	255
Tab. 127: PAK mit Konzentrationen > BG an weiteren Messstellen des Wasserweges.....	257
Tab. 128: PAK Konzentrationen im Klärschlamm des KW Düsseldorf-Süd.....	257
Tab. 129: Bilanz für ausgewählte PAK für das Klärwerk Düsseldorf.....	259
Tab. 130: PAK Konzentrationen im Klärschlamm des GWK Köln-Stammheim.....	260
Tab. 131: Vergleich der Ablaufkonzentrationen ausgew. PAK mit QZ der GewQV.....	262
Tab. 132: Pharmaka-Konzentrationen GWK Köln-Stammheim.....	267
Tab. 133: Pharmaka-Konzentrationen an weiteren Messstellen des Klärwerks Düsseldorf-Süd...	270
Tab. 134: Pharmaka-Konzentrationen an weiteren Messstellen des Großklärwerks Köln- Stammheim.....	271
Tab. 135: Vergleich der Messwerte mit Daten aus der Literatur.....	273
Tab. 136: Berechnung des Jahresverbrauchs der Pharmazeutika über die Anzahl der Tagesdosen (DDD) [Schwabe, 2001] und die Höhe der mittleren Tagesdosis [Rote Liste, 2002].....	275
Tab. 137: Vergleich der Schwermetallfrachten im Zu- und Ablauf, GWK Köln Stammh.	277
Tab. 138: Vergleich der Schwermetallfrachten im Zu- und Ablauf, KW Düsseldorf-Süd.....	278
Tab. 139: Vergleich der ermittelten Eliminationsraten mit Literaturdaten.....	279
Tab. 140: Schwermetallfrachten im Klärschlamm des GWK Köln-Stammheim.....	280
Tab. 141: Schwermetallfrachten im Klärschlamm des KW Düsseldorf-Süd.....	280
Tab. 142: Organophosphatkonzentrationen im Abwasser des Klärwerks Düsseldorf-Süd.....	288

Tab. 143: Organophosphatkonzentrationen im Abwasser des GWK Köln-Stammheim.....	288
Tab. 144: Organophosphatkonzentrationen an den weiteren Messstellen des Klärwerks Düsseldorf-Süd	290
Tab. 145: Organophosphatkonzentrationen an den weiteren Messstellen des Großklärwerks Köln-Stammheim.....	290
Tab. 146: Vergleich der Organophosphat-Messwerte mit Daten aus der Literatur	292
Tab. 147: Natürliche und synthetische Estrogene im Ablauf Filterstufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim.....	295
Tab. 148: Zusätzliche gesonderte Bestimmung des synthetischen 17 α -Ethinylestradiols im Ablauf Filterstufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim	295
Tab. 149: Liste der untersuchten Stoffe und ihre Gruppierung.....	299
Tab. 150: Stoffe der Gruppe 1	302
Tab. 151: Stoffe der Gruppe 2	304
Tab. 152: Stoffe der Gruppe 3	306
Tab. 153: Zusammenfassung der Einzelstoffe des Anhang X der WRRL	321
Tab. 154: Messdaten des Teils 1 des Forschungsvorhabens, Stand 15.08.2003.....	322
Tab. 155: Analyseergebnisse für die Estrogene aus den Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Ablauf.....	323
Tab. 156: Analyseergebnisse für die Estrogene aus den Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Zulauf.....	324

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
ABS	Acrylnitrilbutadienstyrol
AbwAG	Abwasserabgabegesetz
ADA	β-Alanindiessigsäure
AOCI	Adsorbierbare organische Chlorverbindungen
AOX	Adsorbierbare organische Halogene
APE	Alkylphenoethoxylaten
AHTN	6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin
ATMP	Aminotrimethylenphosphonsäure
Bd	Tagesfracht
BBA	Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
BIA	Berufsgenossechenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit
COMMPS	Combined Monitoring-based and Modelling-based Priority Setting
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DEA	Desethylatrazin
DEHP	Di-(2-ethylhexyl)phthalat
DHEG	N,N-Di(hydroxyethyl)glycin
DT ₅₀	Degradation time, 50 % Abbau
DT ₉₀	Degradation time, 90 % Abbau
DTPA	Diethylentriaminpentaessig-säure
DTPMP	Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)
EC ₁₀	Effect concentration eines Stoffes in der Atemluft, bei dessen Einatmen es bei 10 % der Versuchstiere zu Veränderungen kommt.
EC ₅₀	Effect concentration eines Stoffes in der Atemluft, bei dessen Einatmen es bei 50 % der Versuchstiere zu Veränderungen kommt.
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EDTMP	Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)
EPA	Environmental Protection Agency
EU WRRL	Europäische Wasserrahmenrichtlinie
GKW	Großklärwerk
HCB	Hexachlorbenzol
HCBD	Hexachlorbutadien

HCH	Hexachlorcyclohexan
HDTMP	Hexamethyldiamintetra(methylenphosphonsäure)
HEDTA	Hydroxyethylendiamintriessigsäure
HEIDA	N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure)
HHCB	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -benzopyran
HKW	Halogenkohlenwasserstoffe
HOV	halogenorganische Verbindungen
IAWR	internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet
IKSR	Internationale Kommission zum Schutze des Rheins
IVA	Industrieverband Agrar
KW	Klärwerk
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate
LC ₁₀	Letale Konzentration eines Stoffes in der Atemluft, bei dessen Einatmen 10 % der Versuchstiere zu Tode kommen
LC ₅₀	Letale Konzentration eines Stoffes in der Atemluft, bei dessen Einatmen die Hälfte der Versuchstiere zu Tode kommen
LUA NRW	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
MBA	Messblock A
MBB	Messblock B
MBC	Messblock C
MGDA	Methylglycindiessigsäure
MEC	Measured environmental concentration
MIC	Minimum inhibitory concentration (Die geringste Testkonzentration, die das Wachstum von Testorganismen verhindert.
MW	Mittelwert
NG	Nachweisgrenze
NM	Nitromoschusverbindungen
NOEC	Non observed effected concentration
NP1EO	Nonylphenolmonoethoxylat
NP2EO	Nonylphenoldiethoxylat
NPE	Nonylphenoethoxylate
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OPE	Octylphenoethoxylate
OSPAR-	Oslo-Paris-Kommission
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

PBDE	Polybromierte Diphenylether
PBSM	Pflanzenbehandlungsmittel- und Schädlingsbekämpfungsmittel
PBTC	2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure
PCB	polychloriertes Biphenylen
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	Dibenzofurane
PCM	Polycyclische Verbindungen
PCP	Pentachlorphenol
PCP-Na	Pentachlorphenol Natriumsalz
PDTA	1,3-Propylendiaminpentaessigsäure
PEC	Predicted Environmental Concentration
PER	Tetrachlorethan
PNEC	Predicted no effect concentration
POW	Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser
PVC	Polyvinylchlorid
QZ	Qualitätsziele
SCE-Test	Sister chromatid exchange
TBEP	Tris(2-butoxyethyl)-phosphat
TBT	Tributylzinn
TBTO	Tributylzinnoxid
TCCP	Tris(2-chloro-1-methyl-ethyl)-phosphat
TCEP	Tris(2-chlorethyl)-phosphat
TCP	Trikresylphosphat
TDCP	Tris(2-chloro-1-(chloromethyl)-ethyl)-phosphat
TETRA	Tetrachlormethan
TPP	Triphenylphosphat
TS	Trockensubstanz
TVO	Trinkwasserverordnung
UBA	Umweltbundesamt
WHO	Welthilfsorganisation
WWF	World Wildlife Fund
ZV (T)	Zielvorgabe Schutzgut Trinkwasserversorgung
ZV(A)	Zielvorgabe Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften

1 Einleitung

1.1 Thema und Ziel des Forschungsvorhabens

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, den Eintrag und die Elimination von gefährlichen Stoffen auf exemplarisch ausgewählten kommunalen Kläranlagen zu untersuchen. Dazu sollen ein Prescreening sowie eine Bilanzierung ausgewählter Stoffe über den Wasser- und Schlammweg der Kläranlagen erfolgen. Im Anschluss daran sollen Möglichkeiten zur verbesserten Elimination der Stoffe aufgezeigt und überprüft werden.

Als gefährliche Stoffe werden verstanden: Die Stoffe oder Gruppen, die persistent, toxisch und bioakkumulierbar sind oder wenn sie nicht alle drei kritischen Eigenschaften gleichzeitig aufweisen 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 Betrachtung von Schadstoffen ist hierzu ein kombinierter Ansatz der Emissionen und Immissionen notwendig. Der einzelstoff- und gruppenparameterbezogene Ansatz soll letztendlich zu einer integrierten Bewirtschaftung der Gewässer nach Flussgebietseinheiten führen. Die Wasserrahmenrichtlinie muss nach Erscheinen innerhalb von 3 Jahren in deutsches Recht umgesetzt werden und in 15 Jahren eine gute Gewässerqualität in Deutschland bewirken. Hierzu muss ein Vorschlag von Grenzwerten, von Emissionen und Immissionen für die Liste der prioritären Stoffe bereits im November 2003 erarbeitet werden und bis Dezember 2004 eine Fortschreibung der prioritären Liste gemäß Anhang X der EU WRRL erfolgen. In diesem Punkt setzt auch dieses Forschungsvorhaben an.

1.3 Vorgehensweise

1.3.1 Projektablauf

Das Forschungsvorhaben „Untersuchung zum Vorkommen und Verbleib gefährlicher Stoffe in kommunalen Kläranlagen“ ist insgesamt in drei Teile gegliedert. Die Ergebnisse des Teil 1 sind in diesem Abschlussbericht ausführlich dargestellt und erläutert. Die Inhalte und Zielsetzungen der einzelnen Teile des Vorhabens werden im folgenden kurz vorgestellt.

1.3.1.1 Teil 1 des Forschungsvorhabens: Prescreening

Neben den Stoffen, die zurzeit 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 die einzelnen Stoffe wurde berücksichtigt.

In Teil 1 des Vorhabens wurde deshalb zuerst ein Prescreening 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, aufgenommen. Die Erarbeitung der endgültigen Stoffliste wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA-NRW) durchgeführt.

Das Messprogramm zum Forschungsvorhaben Teil 1 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 Prescreening aufgenommen werden.

Aus den Ergebnissen des Prescreenings 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 Teile gruppieren ließ.

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 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.

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 „Untersuchungskläranlagen“ 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.

Auf Grundlage der oben genannten Gruppeneinteilung wurden auch die Stofflisten für die Teile 2 und 3 des Forschungsvorhabens formuliert.

1.3.1.2 Forschungsvorhaben Teile 2 und 3

Im Teil 2 des Vorhabens soll eine Bilanzierung von ausgewählten Stoffen über den Wasser- und Schlammweg der Kläranlage erfolgen, um so den Verbleib der untersuchten Stoffe innerhalb des Klärprozesses genauer zu spezifizieren. Um das Verhalten der Stoffe insgesamt bewerten zu können, sind dabei die gefährlichen Stoffe inklusive ihrer bedeutsamen Metabolite zu erfassen.

Das Messprogramm, das sich im Teil 1 des Vorhabens vornehmlich auf Zu- und Ablauf der Kläranlagen bezogen hatte, soll dazu auf die einzelnen Verfahrensstufen des Schlamm- und Wasserweges der Anlage erweitert werden.

Durch das abgeschlossene Prescreening kann im Vorfeld entschieden werden, für welche Stoffe ein solches intensives Mess- und Analytikprogramm zur Bilanzierung durchgeführt werden soll. Vorwiegend sind dabei die Stoffe der Gruppe 2 von Interesse, für die eine erhebliche Reduzierung der Konzentrationen festgestellt wurde.

Besonders für die Stoffe der Gruppe 3, für die eine verstärkte Reduzierung der Ablaufkonzentration der Kläranlage Zielsetzung ist, sollen in den Teilen 2 und 3 des Vorhabens neue oder abgewandelte verfahrenstechnische Reinigungsschritte untersucht und entwickelt werden. Die infolge der Bilanzierung erweiterten Erkenntnisse zum genauen Verhalten der untersuchten Stoffe in den einzelnen Verfahrensstufen der Anlagen werden dabei genutzt.

Für diese Untersuchungen ist neben den bisherigen Kläranlagen die Nutzung der halbtechnischen Versuchsanlage auf der Kläranlage Neuss Süd beabsichtigt. Hier können die Auswirkungen veränderter Betriebsweisen unter Beibehaltung des herkömmlichen Belebungsverfahrens untersucht werden, wie z.B. eine Variation des Fällmittels zur P-Elimination oder die Erhöhung des biologischen Schlammalters. Des Weiteren bietet die Versuchsanlage auch die Möglichkeit neue Verfahrenstechniken im halbtechnischen Maßstab zu erproben. Die Versuchsanlage besitzt bereits ein Biomembranmodul, das hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit zum Rückhalt gefährlicher Stoffe untersucht werden soll.

Weitere für die kommunale Abwassereinigung neue verfahrenstechnische Möglichkeiten sollen auf Basis von bestehenden Erkenntnissen und Laborversuchen für den halbtechnischen Einsatz entwickelt und auf Effizienz geprüft werden. In Erwägung gezogen wird der Einsatz von erweiterten Oxidationsverfahren (z.B. UV-Oxidation) oder geeigneten Adsorbentien (z.B. Aktivkohle).

Ein weiteres Anliegen der Teile 2 und 3 des Forschungsvorhabens ist eine Bewertung der Kläranlagen als Eintragspfad für gefährliche Stoffe zum heutigen Zeitpunkt und unter Berücksichtigung evtl. neuer Verfahrenstechniken in der Zukunft. Daher sind neben neuen Verfahren zur Elimination der gefährlichen Stoffe in Kläranlagen auch Möglichkeiten zur Vermeidung oder zum Ersatz der Stoffe aufzuzeigen und heuristisch zu bewerten.

1.3.2 Beteiligte Institutionen

Der erste Teil des Forschungsvorhabens wurde unter der Gesamtleitung der Universität Dortmund Fachbereich Chemietechnik, Lehrstuhl Umwelttechnik, vertreten durch Herrn Prof. Dr. Fahlenkamp durchgeführt. Unterauftragnehmer waren das Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits-, und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen, die Deutsche Projekt Union, DPU GmbH, Köln 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 gesamte Projektverlauf ein enger Kontakt mit dem Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 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 Arbeitsaufwandes, in mehreren Laboratorien. Somit konnte gewährleistet werden, dass die Probenaufbereitung und Stabilisierung möglichst zeitnah nach der Probenahme erfolgte. Die beteiligten Laboratorien waren:

- Abwasserinstitut der Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR, Großklärwerk Köln-Stammheim
- Chem.-Biologische Laboratorien des Stadtentwässerungsbetriebes Düsseldorf, Klärwerk Düsseldorf-Süd
- Labor des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- Labor des Instituts für Umweltforschung (INFU) der Universität Dortmund
- Labor des Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-, und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen
- Labor des TÜV Süddeutschland, Mönchengladbach

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

Zur Absicherung der Analyseergebnisse wurde für die meisten der Parameter, die außerhalb des Landesumweltamtes NRW analysiert wurden, vergleichende Qualitätssicherungsproben im Landesumweltamt bearbeitet. Durch diese Vergleichsmessungen konnten auf Basis der reichhaltigen Erfahrungen des Landesumweltamtes 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 Untersuchungskläranlagen

Für die Untersuchungszwecke wurden das Klärwerk Düsseldorf-Süd und das Großklärwerk 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 Großklärwerk Köln-Stammheim

Das Großklärwerk 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 Großklärwerks Köln-Stammheim gegenübergestellt.

Tab. 1: Ausbau- und Anschlussgröße des Großklärwerks Köln-Stammheim

Parameter	Anschlusswerte Stand 2002	Ausbaugröße
Einwohnerwerte	1.100.000 EW	1.570.000 EW
EGW ₆₀ aus Industrie	ca. 470.000 EGW ₆₀	
BSB ₅	64.000 kg/d	
N _{ges}	15.000 kg/d	
P _{ges}	1.800 kg/d	
Q _t	220.000 m ³ /d	

Um einen Eindruck der Reinigungsleistung des Klärwerks zu erhalten, sind die gängigen abwasserspezifischen Überwachungs- und Ablaufwerte in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab. 2: Durchschnittliche Abwasserkonzentration im Ablauf des GWK Köln-Stammheim

Parameter	mittlere Ablaufkonzentration 2002	Überwachungswerte
CSB	< 24 mg/l	75 mg/l
BSB ₅	< 3 mg/l	15 mg/l
NH ₄ -N	<0,46 mg/l	10 mg/l
N _{ges}	< 8,4 mg/l	15 mg/l
P _{ges}	< 0,24 mg/l	1,0 mg/l

Das Großklärwerk 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. 3: Verfahrensschritte des Großklärwerks Köln-Stammheim

Verfahrensstufe	Verfahrensschritt	Anlagenkomponente
Mechanik	Rechen 1	Grobrechen
	Sandfang	Belüfteter Langsandfang
	Rechen 2	Feinrechen
Biologische Reinigungsstufe	Hochlastbelebung	V _{ges} = 12.000 m ³
	Zwischenklärung	V _{ges} = 29.385 m ³
	Schwachlastbelebung mit vorgeschalteter Denitrifikation	V _{ges} = 124.000 m ³
	Nachklärung (8strahlig)	V _{ges.} = 97.940 m ³
	Biologische Filtrationsanlage	48 Filtereinheiten, A _{ges} = 3.500m ²
	Chemische Phosphat-Fällung	Simultan- und Nachfällung
Schlammbehandlung	Schlammeindickung	-statische Primärschlammeindickung V _{ges} = 7.080 m ³ -maschinelle Schlammeindickung (Zentrifugen)
	Anaerobe Schlammstabilisierung (mesophile Faulung)	V _{ges} = 55.000 m ³
	Nacheindickung	V _{ges} = 2.640 m ³
	Schlammwässerung	Zentrifugen
	Faulgasspeicherung und -nutzung	

Die Anordnung der Verfahrensschritte und die Fließwege des Schlamm- und Wasserweges sind in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt. Zusätzlich sind die vorgesehenen Messstellen des Forschungsvorhabens eingezeichnet.

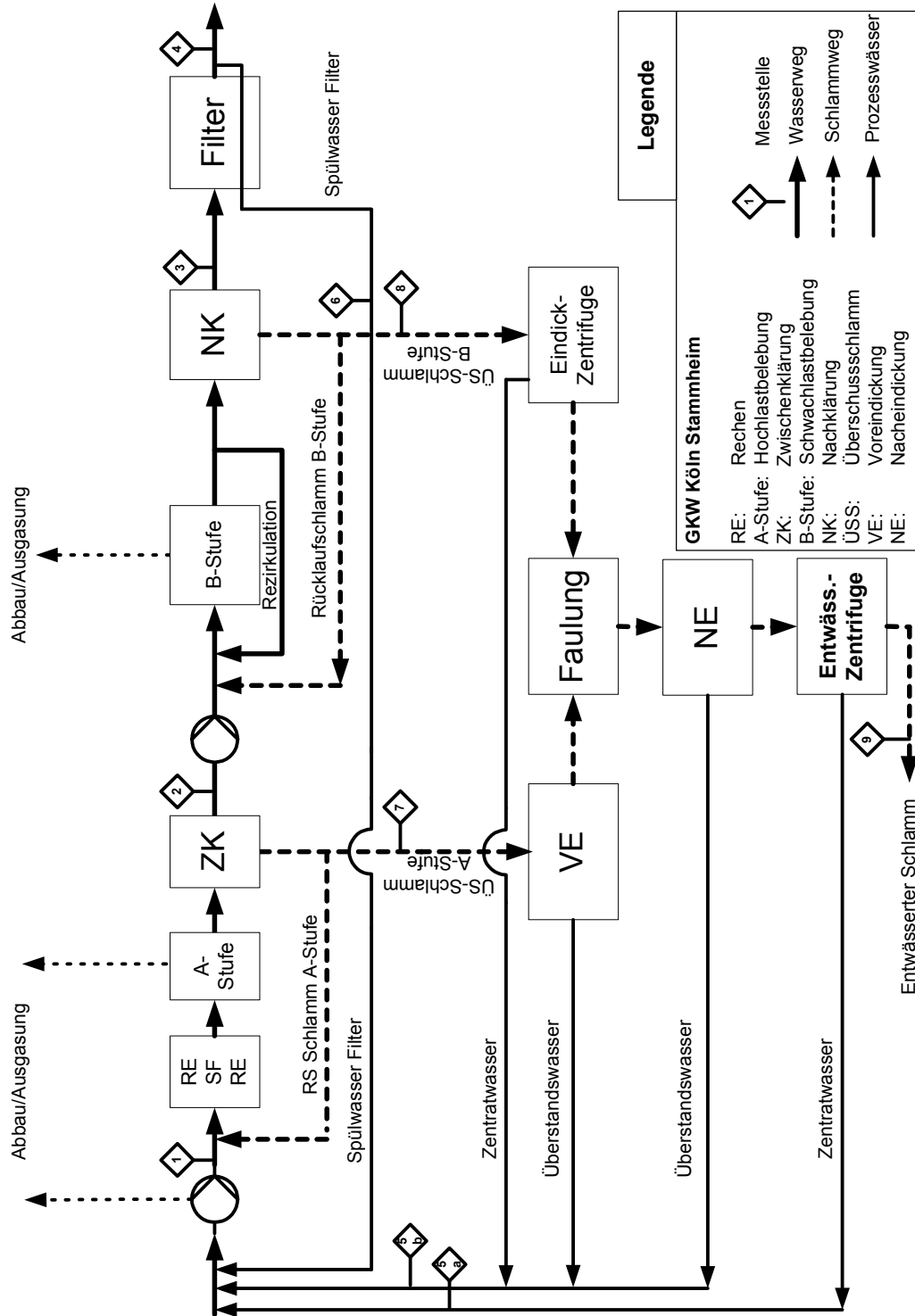


Abb. 1: Fließbild des GWK Köln-Stammheim

Im Teil 1 des Forschungsvorhabens wurden als hauptsächliche Probenahmepunkte die Messstellen 1 und 4 genutzt. Hier wurden stationäre Dauerprobenehmer installiert.

An der Messstelle 1 konnten alle aus den einzelnen Entwässerungsgebieten der Kläranlage zufließenden Sammler gemeinsam beprobt werden, ohne bereits den rückgeführten Belebtschlamm der Hochlastbelebung (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 1 und 4 wurden vereinzelte 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 Hochlastbelebung 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 Klärwerk Düsseldorf-Süd

Analog des Großklärwerks Köln-Stammheim ist die Zulaufbelastung des Klärwerks Düsseldorf-Süd, erheblich von gewerblichem und industriellem Abwasser geprägt. In der folgenden Tabelle ist die vorhandene Ausbaugröße der aktuellen Anschlussgröße gegenübergestellt.

Tab. 4: Ausbau- und Anschlussgröße des Klärwerks Düsseldorf-Süd

	Anschlusswerte Stand 2002	Ausbaugröße
Einwohnerwerte	1.090.000 EW	1.090.000
EGW ₆₀ aus Industrie	770.000 EGW ₆₀	
BSB ₅	38.562 kg/d	
N _{ges}	5.200 kg/d	
P _{ges}	780 kg/d	
Q _d	108.959 m ³ /d	

Die Reinigungsleistung bezüglich der gängigen bemessungsrelevanten Parameter und deren Überwachungswerte können der folgenden Tabelle entnommen werden.

Tab. 5: Durchschnittliche Abwasserkonzentration im Ablauf des KW's Düsseldorf-Süd

Parameter	mittlere Ablaufkonzentration 2002 (24-h-Mischprobe)	Überwachungswert bzw. erklärter Wert 2002 (qualifizierte Stichprobe)
TOC *)	14 mg/l	75 bzw. 60 mg/l
BSB ₅	2 mg/l	15 mg/l
P _{ges}	0,2 mg/l	1 mg/l
N _{anorg}	3,0 mg/l	18 bzw. 14 mg/l
*) Das durchschnittliche Verhältnis von CSB zu TOC im Ablauf des Klärwerks betrug im Jahr 2002 F =2,66		

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

Tab. 6: Verfahrensschritte des Klärwerks Düsseldorf-Süd

Verfahrensstufe	Verfahrensschritt	Anlagenkomponente
Mechanik	Rechen	Grobrechen und Feinrechen
	Sandfang	2 Rundsandfänge
	Vorklärung	6 Becken (V _{ges} = 13.700 m ³)
Biologische Reinigungsstufe	Anaerob-Stufe (Bio-P)	V _{ges} = 13.700 m ³
	Einstufiges Belevungsverfahren mit simultaner Denitrifikation (5straßig)	V _{ges} = 116.000 m ³
	Nachklärung (9straßig)	V _{ges.} = 63.198 m ³
	Flockungsfiltration	24 Filtereinheiten, A _{ges} = 1.440 m ²
	Chemische Phosphat-Fällung (Simultan- und Nachfällung)	
Schlamm- behandlung	Schlammeindickung	-statische Primärschlammein- dickung V _{ges} = 5.000 m ³ - maschinelle Schlammeindickung (Zentrifugen)
	Anaerobe Schlammstabilisierung (mesophile Faulung)	V _{ges} = 36.000 m ³
	Maschinelle Schlammwässerung (Kammerfilterpressen)	
	Schlamm-trocknung	
	Faulgasspeicherung und -nutzung	

Die Anordnung der Verfahrensschritte und die Fließwege des Schlamm- und Wasserweges sind in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt. Zusätzlich sind die vorgesehenen Messstellen des Forschungsvorhabens eingezeichnet.

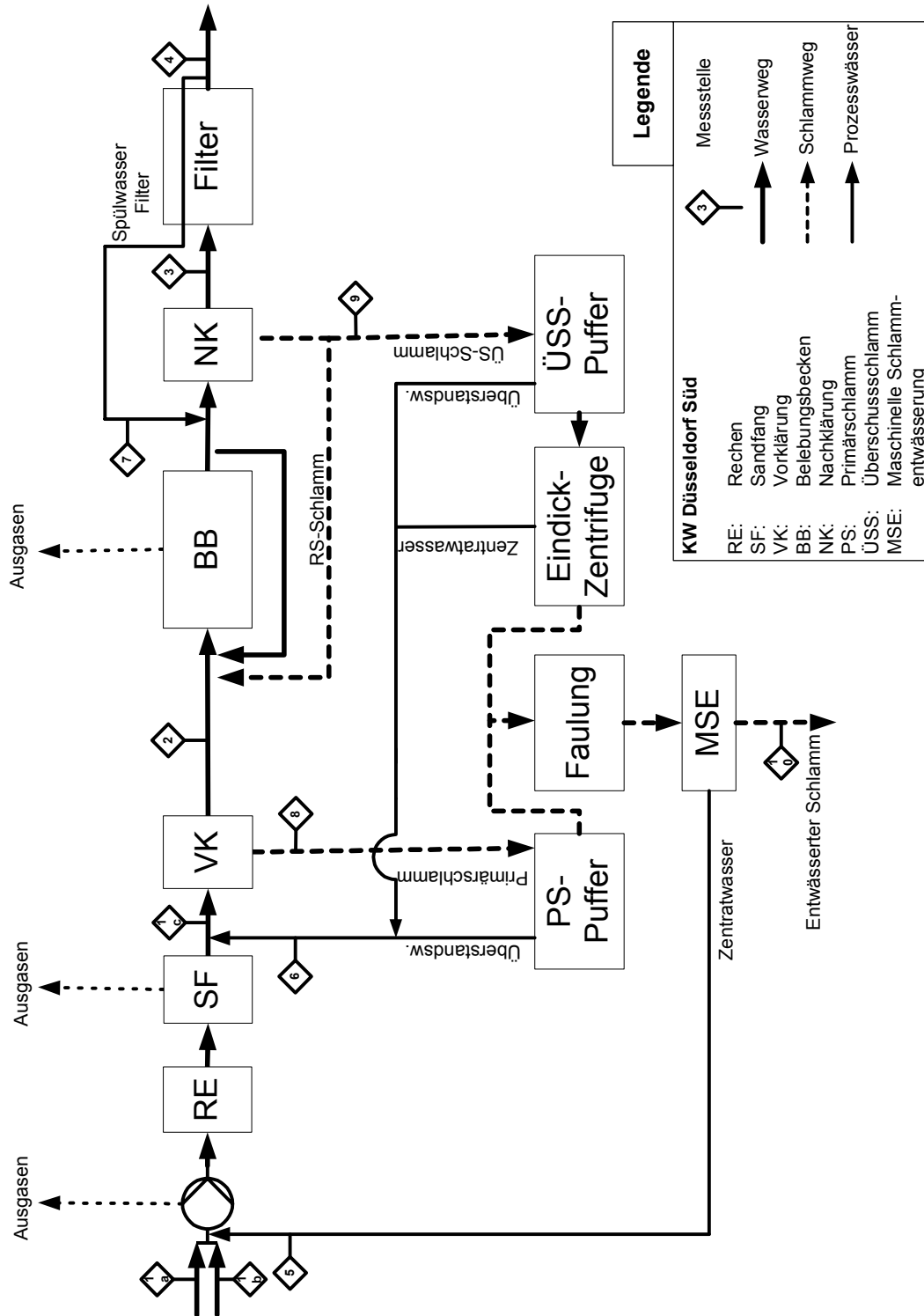


Abb. 2: Fließbild des Klärwerks Düsseldorf-Süd

Die stationären Dauerprobenehmer des Klärwerks Düsseldorf-Süd sind an den Messtellen 1c und 4 installiert. An der Messstelle 1c, Ablauf „Sandfang“, wurde der Gesamtzulauf als Summe der einzelnen Sammler erfasst. Wie auch beim Klärwerk Köln-Stammheim ist bei der Auswertung zu beachten, dass interne Prozesswasserströme aus der Schlammwässerung 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 Klärwerk 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 Belebungs- und Filtereinheiten zu ziehen.

Die Zuleitung vom Abwasser in das Klärwerk 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 Klärwerk Düsseldorf-Süd bietet die Möglichkeit den Eintrag der untersuchten Stoffe getrennt ihrer Herkunft 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 24 h 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 24 h-Mischproben mittels der automatischen Probenehmer entnommen. Die Probenahme erstreckte sich in den Klärwerken jeweils über einen Zyklus von 24 h, beginnend um 07:00 h. Wegen des hohen Analyseaufwandes 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 Probenmenge 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 Untersuchungskläranlagen 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 Großklärwerk Köln-Stammheim, der Buchstabe „D“ für das Klärwerk Düsseldorf-Süd. Zusätzlich wurde jeder Probenahmetag mit einem Kennbuchstaben für den jeweiligen Messblock (A bis C) und einer fortlaufenden Nummer bezeichnet. Der Probenahmetag „DB2“ meint somit den zweiten Probenahmetag im Messblock B auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd. Diese Bezeichnung wurde für alle Grafiken in den Kapiteln 3.1 3.13 verwendet.

Für die Analysen der natürlichen und synthetischen Estrogene wurde auf beiden Klärwerken ein separater Messblock durchgeführt, der sich auf den Zeitraum vom 28.04. - 08.05.03 erstreckte.

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

1.3.5 Analytik

Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Analysenmethoden für die untersuchten Parameter vorgestellt. Die Analytik wurde von unterschiedlichen Laboratorien durchgeführt, die Proben wurden von der DPU verteilt gestellt.

1.3.5.1 Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Analytik der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde vom Stadtentwässerungsbetrieb der Landeshauptstadt Düsseldorf und den Stadtentwässerungsbetrieben Köln, AöR, durchgeführt. Die Messung erfolgte mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektion gemäß DIN 38407-18, Mai 1999. Analysiert wurde Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Dibenz(ah)anthracen, Benzo(ghi)perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyren.

<i>Chemikalien:</i>	(Standardlsg. 10 µg/l bzw. 100 µg/l) Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Dibenz(ah)anthracen, Benzo(ghi)perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Promochem, Wesel bzw. Supelco, Deisenhofen Hexan, Acetonitril und Methanol, Baker, Bezug über Geyer in Renningen Natriumsulfat, Fa. VWR, Langenfeld HPLC-Wasser, Promochem, Wesel
<i>Geräte:</i>	HPLC (Entgaser und Pumpe von Merck, Autosampler von Shimadzu, Säulenofen von Gyncotec) mit Fluoreszenzdetektor Jasco
<i>Säule:</i>	RP-18, MZ-PAH 3 µm, 150 x 3 mm, MZ Analystechnik, Mainz
<i>Probenlagerung:</i>	Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4°C im Dunkeln gelagert.
<i>Probenanreicherung:</i>	1 l Probe wurde mit 20 ml Hexan versetzt und 1 h gerührt. Nach Abtrennung des Hexan und Trocknung über Natriumsulfat, wurde das Hexan auf ca. 2 ml am Rotationsverdampfer eingengt, mit Acetonitril in ein graduiertes Spitzbodengläschen überführt und dann unter Stickstoff

auf weniger als 1 ml eingeeengt und anschließend mit Acetonitril auf 1 ml aufgefüllt.

HPLC-Bedingungen:

Ofentemperatur: 30°C

Fluss: 0,5 ml/min

Injektionsvolumen: 20 µl

Eluent: A: Acetonitril, Eluent B: Wasser, Eluent C: Methanol

Gradient: A:B:C 48:40:12 in 17 min auf 80:0:20 in 3 min auf 100:0:0.

Wellenlängen: 275/350: Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren , 260/420: Anthracen, Benz(a)anthracen, Chrysen 235/440: Fluoranthren, Pyren, 290/430: Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Dibenz(ah)anthracen, Benzo(ghi)perylen, 300/500: Indeno(1,2,3-cd)pyren

Quantifizierung: Die Quantifizierung erfolgte über eine externe Kalibrierung (0,2 bis 5 ng / 20 µl). Zur Qualitätskontrolle der HPLC wurden PAK (1 ng / 20 µl)-QS-Standards und Blindwerte täglich vermessen.

Die Bestimmungsgrenzen liegen für die Einzelstoffe sowohl im Zulauf als auch im Ablauf bei 0,01 µg/l (Düsseldorf) bzw. 0,02 µg/l (Köln).

1.3.5.2 Chlorbenzole und Hexachlorbutadien

Die Analytik der Chlorbenzole und des Hexachlorbutadiens wurde von dem Stadtentwässerungsbetrieb der Landeshauptstadt Düsseldorf durchgeführt. Die Messung erfolgte über GC mit Elektroneneinfangdetektor (ECD). Die Bestimmung der Chlorbenzole (1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Trichlorbenzol, Hexachlorbutadien, Pentachlor- und Hexachlorbenzol) erfolgte gemäß DIN 38407, Teil 2 vom Feb. 1993.

Chemikalien: Chlorbenzolstandard mit 10 ng/µl in Cyclohexan oder Isooctanol (1,2,3-Trichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,3,5-Trichlorbenzol, Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien), Ehrenstorfer, Augsburg
n-Hexan und Aceton , Baker, Bezug über Geyer in Renningen
Natriumsulfat, Kieselgel mit Silbernitrat, Fa. VWR, Langenfeld

- Geräte:* GC mit 2 ECD's, Fison
- Säulen:* HAT-8, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm, Fa. IVA, Meerbusch
SE-30, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm, Fa. SGE, Weiterstadt
- Probenlagerung:* Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4°C im Dunkeln gelagert.
- Probenanreicherung:* 1 l Probe wurde 3 mal mit je 25 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexan-Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet auf 10 ml eingengt. Sofern keine Färbung vorlag, erfolgte die gaschromatographische Bestimmung sofort.
Bei gefärbten Extrakten erfolgte ein Clean-Up mit einer Kieselgel-Silbernitrat-Mischung analog der Aufreinigung der Hexan-Extrakte von PCB in Klärschlamm (lt. Klärschlammverordnung). Der gereinigte Extrakt wurde auf 10 ml eingengt und gaschromatographisch untersucht.
- GC-Bedingungen:*
- Injektortemperatur:* 280 °C
- Detektortemperatur:* 300 °C
- Injektionsvolumen:* 2 µl
- Temp.-programm:* 55 °C (2 min) - 40 °C/min → 120 °C (5 min) – 10 °C/min → 300 °C (5 min)
- Quantifizierung:* Die Quantifizierung erfolgte über eine Kalibrierung mit externem Standard. Zur Qualitätskontrolle wurden Standards bekannter Konzentration gemessen und Blindwertmessungen durchgeführt.

Die Bestimmungsgrenzen liegen für die Einzelstoffe sowohl im Zulauf als auch im Ablauf bei 0,05 µg/l.

1.3.5.3 Arzneimittelwirkstoffe

Die Analytik der Arzneimittelstoffe Carbamazepin, Clofibrinsäure und Propranolol erfolgte in der ersten Probennahmephase (Messblock 1) am Landesumweltamt in Düsseldorf. In der zweiten Probennahmephase (Messblock 2) wurden die drei Pharmaka einschließlich den Antibiotika Clarithromycin und Roxithromycin am Fraunhofer UMSICHT gemessen. Vom LUA wurden in

diesem Messblock lediglich Qualitätssicherungskontrollmessungen durchgeführt. Die Messung der Pharmaka wurde nach Festphasenanreicherung über HPLC mit anschließender MS/MS-Detektion durchgeführt.

Chemikalien: Carbamazepin, Propranolol, Synopharm GmbH, Barsbüttel,
Clotibrinsäure, Roxithromycin, Sigma-Aldrich, Steinheim
Clarithromycin, Promochem GmbH, Wesel

Geräte: **LUA-NRW:**
HPLC
Triple –Quadrupol MS, Sciex
UMSICHT:
HPLC 1100, Agilent, Waldbronn
Ion-Trap MS Esquire 3000 +, Bruker-Daltonik, Bremen

Säulen: **LUA –NRW / UMSICHT:**
Synergi 4 µ Hydro RP 80 A, 150 x 2 mm

Probenlagerung: Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4°C im Dunkeln gelagert.

Probenanreicherung: **LUA-NRW:**
Ca. 200 ml Wasserprobe wurde mit Essigsäure/Ammoniakwasser auf pH 6 eingestellt und über ein Glasfaserfilter filtriert (GF8). Anschließend wurden 50 ml des Filtrates mit Reinstwasser auf 250 ml verdünnt. Die verdünnte Wasserprobe wurde mit einem Fluss von 10 ml/min über eine 3-ml-Extraktionssäule (100 mg Isolute ENV+, Konditionierung mit jeweils 10 ml Methanol und Wasser, Fluss = 5 ml/min) gegeben. Nach der Anreicherung wurde das Sorbens in der Kartusche mit 5 ml Wasser (Fluss = 5 ml/min) gewaschen und 10 min im Stickstoffstrom getrocknet. Die angereicherten Wirksubstanzen wurden portionsweise mit 0,1 V % Ammoniak in Methanol-Ethylacetat 1:1 eluiert (1 x 2 ml, 1 x 1ml; Einwirkzeit jeweils 10 min). Das Eluat wurde im Stickstoffstrom bei 40 °C zur Trockene eingengt und der Rückstand in 1 ml ISTD-Lösung unter Einwirkung von Ultraschall (5 min) gelöst. Vor der Analyse wurde der Extrakt über einen 0,45 µm-Einmalfilter filtriert.

ISTD-Lösung: Phenazon D3, Propranolol D7, Carbamazepin-D10, Mecoprop-D3 (jeweils 50 pg/µl) in Wasser-Acetonitril 9:1.

UMSICHT:

Alle Wasserproben (pH-Wert 7-8) wurden über einen Glasfaserfilter (GF8) filtriert. Die Zulaufproben wurden anschließend noch über einen Rundfilter (Schwarzband) gegeben. Das Probenfiltrat wurde jeweils in vier Aliquote von 50 ml aufgeteilt, wovon drei Aliquote mit 50 µL Aufstocklösung verschiedener Konzentration (Aufstocklösungen 1-3) versetzt wurden. Die Anreicherung der Analyten erfolgte mit 200 mg LiChrolut EN, konditioniert mit 2 x 3 ml Methanol und 2 x 3 ml Wasser, in 3-ml-Glassäulen. Die Durchflussgeschwindigkeit der Wasserproben betrug 10 ml/min. Die Festphase wurde anschließend mit 1 x 3 ml Wasser gewaschen und trockengesaugt. Die Elution der Analyten erfolgte durch 3 x 2 ml Methanol mit 0,5 V % Essigsäure. Das Eluat wurde bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 1 ml Wasser/Acetonitril, 9/1, aufgenommen.

Aufstocklösungen:

	1. Aufstocklsg	2. Aufstocklsg	3. Aufstocklsg
Carbamazepin	2 mg/l	4 mg/l	8 mg/l
Propranolol	200 µg/l	400 µg/l	800 µg/l
Clofibrinsäure			
Roxithromycin	100 µg/l	200 µg/l	500 µg/l
Clarithromycin			

HPLC-Bedingungen:

LUA-NRW:

- Temperatur:* 40°C
- Fluss:* 0,2 ml/min
- Injektionsvolumen:* 10 µl
- Eluent A:* 0,1 V % Essigsäure, 1 mmol Ammoniumacetat in Wasser
- Eluent B:* 0,1 V % Essigsäure in Acetonitril
- Gradient:* 12 V % B nach 95 V % B in 25 min, linear
- Spülen:* 95 V % B, 5 min, Fluss: 0,5 ml/min
- Equilibrierung:* 12 V % B, 20 min, Fluss: 0,2 ml/min

Fraunhofer UMSICHT:

Roxithromycin und Clarithromycin siehe LUA-NRW.

Carbamazepin, Propranolol und Clofibrinsäure:

Temperatur: 40°C

Fluss: 0,2 ml/min

Injektionsvolumen: 100 µl bei Zulaufproben, 50 µl bei Ablaufproben

Eluent A: 0,05 V % Essigsäure, 1 mmol Ammoniumacetat in Wasser

Eluent B: 0,05 V % Essigsäure in Acetonitril

Gradient:

Zulaufproben		Ablaufproben	
Zeit	% Acetonitril	Zeit	% Acetonitril
0	10	0	30
20	60	10	55
25	95	15	95
28	95	18	95
33	10	25	10
38	10	29	10
		30	30
		35	30

MS-Parameter:

LUA-NRW:

Ionisierung: Elektrospray Ionisierung (ESI), Typ:MRM (Multi Reaction Monitoring)

Kapillarspannung: 2,8 V

Extraktor: 2,0 V; RF Lens: 0 V

Quell-Temp.: 100 °C

Cone Gas: 50 l N₂/h

Desolvation Temp.: 150 °C

Desolvation Gas: 800 l N₂/h

Auflösung 1: 12,0, Ion Energy 1: 0,5

Kollisionszelle: Entrance -1; Exit 2

Auflösung 2: 10,0, Ion Energy 2: 2,0

Massenübergänge:

Wirksubstanz	Mode	Massenübergänge	
	ESI	Quantifizierung	Qualifier
Atenolol	+	266,9 > 189,7	266,9 > 145,0
Sotalol		273,2 > 212,9	273,2 > 133,3
Sulfadiazin	+	251,0 > 156,1	-
Nadolol		309,9 > 253,9	309,9 > 200,6
Trimethoprim		291,0 > 230,0	291,0 > 123,1
Sulfamethazin	+	279,0 > 185,9	279,0 > 156,1
Phenazon-D3		192,0 > 149,5	-
Phenazon		188,8 > 104,0	-
Metoprolol		268,0 > 116,0	268,0 > 73,8
Sulfamethoxazol		253,8 > 155,9	253,8 > 92,0
Bisoprolol	+	326,0 > 116,0	326,0 > 74,0
Propranolol ¹⁾		260,0 > 116,0	260,0 > 182,6
Propranolol-D7		267,2 > 116,4	-
Erythromycin		734,9 > 576,5	734,9 > 158,3
Carbamazepin-D10	+	246,8 > 203,7	-
Carbamazepin ¹⁾		236,8 > 193,8	-
Dehy-Erythromycin	+/-	716,9 > 158,3	716,5 > 522,5
Clarithromycin		748,8 > 590,4	748,8 > 158,2
Roxithromycin		837,9 > 679,3	837,9 > 158,2
Bezafibrat		361,6 > 315,9	361,6 > 139,0
Clofibrinsäure ¹⁾	+/-	212,7 > 126,9	-
Mecoprop-D3		216,0 > 143,9	-
Naproxen		229,0 > 185,1	229,0 > 170,0
Diclofenac	-	293,7 > 249,9	293,7 > 213,9
Ibuprofen		205,0 > 161,1	-
¹⁾ Für die Abwasseruntersuchungen ausgewählte Stoffe			

UMSICHT:

Ionisierung: Elektrospray Ionisierung (ESI), Typ:MRM (Multi Reaction Monitoring)

Nebulizer: 35 psi

Trocken Gas: 9 l/min

Trocken Temperatur: 325 °C

Massenübergänge:

Wirksubstanz	Mode	Massenübergänge
	ESI	Quantifizierung
Propranolol	+	260,1 > 183,1
Carbamazepin	+	237,1 > 194,1
Clarithromycin	+	748,2 > 590,2
Roxithromycin	+	837,2 > 679,2
Clofibrinsäure	-	213,2 > 127,2

Quantifizierung:

LUA-NRW:

Die Quantifizierung erfolgte über den ISTD bezogen auf eine aktuelle Grundkalibrierung (n=6, 0,05 – 1 µg/l). Verifiziert wurde durch Standardaddition (100 ng/l, 200 ng/l, 400 ng/l) einiger Proben. Die Bestimmungsgrenzen liegen für die Einzelstoffe im Zulauf bei 0,1 µg/l und im Ablauf bei 0,05 µg/l.

Fraunhofer UMSICHT:

Die Quantifizierung erfolgte über das Standardadditionsverfahren.

1.3.5.4 Bisphenol A

Die Bestimmung von Bisphenol A (BPA) in den Zu- und Ablaufwässern der Kläranlagen Düsseldorf und Köln erfolgte am Institut für Umweltforschung (INFU) der Universität Dortmund. Die Extraktion und Anreicherung erfolgte mittels Festphasenextraktion (SPE) aus 100 mL Wasserprobe. Nach Elution der Analyten von der SPE wurden die Proben auf ein Volumen von 1 mL aufkonzentriert und derivatisiert. Zur Trennung der Substanzgemische und anschließenden Bestimmung des BPA wurde die GC/MS eingesetzt. Die Kalibrierung des Analyseverfahrens erfolgte durch Aufnahme einer externen Kalibrierfunktion unter Zugabe eines internen Verfahrensstandards.

Chemikalien: Methanol (suprasolv), Toluol (suprasolv), Methyl-*tert.*-butylether (MTBE) (suprasolv), n-Hexan (suprasolv), Aceton (p.a.), alle Merck, Darmstadt
Wasser, Millipore, Ansbach; Bisphenol A, Fluka, Buchs; D₁₆-Bisphenol A, Aldrich, Milwaukee; Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH), Fluka, Buchs

Geräte: Thermoquest Trace 2000 GC und Trace MS, ausgestattet mit AS 2000-Autosampler und BEST PTV Injektor, alle Thermo Finnigan, Egelsbach

Säule: J&W DB5-MS, 25 m x 0,25mm x 0,25 µm

Probenlagerung: Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4°C und dunkel gelagert.

Probenvorbereitung: Festphasenanreicherung mit Bakerbond SDB 200 mg / 6 mL, Baker, Deventer; Reinigung und Konditionierung der Phase nacheinander mit Methanol und Wasser, Extraktion von 100 mL Probe, Elution mit MTBE/Toluol V/V = 1/2, Trocknung über Na₂SO₄, anschließend Konzentration am Rotationsverdampfer auf 1 mL. Methylierung des BPA mit TMSH.

GC-Bedingungen: keine Angaben

MS-Parameter:

Ionisierung: EI-Ionisierung, 70 eV

Massenspektren: SIM-Modus, M⁺ und [M-15]⁺

Kalibrierung/

Quantifizierung: Zur Kalibrierung des Verfahrens wurde die Methode der Isotopenverdünnung verwendet. Sowohl den Proben als auch den externen Standardlösungen wurde 100 pg an deuteriertem BPA zugesetzt. Die Dotierung der Proben erfolgte vor der Extraktion über SPE. Die Quantifizierung erfolgte für Analyt und Standard auf den Massen M⁺ und [M-15]⁺ im Selected Ion Monitoring nach EI-Ionisierung bei 70 eV. Die Auswertung der Daten erfolgte über die Software Xcalibur V 1.3, Thermo Finnigan, Egelsbach. Die Bestimmungsgrenze für BPA betrug 0,3 µg/L für das gesamte Verfahren.

Die untere Bestimmungsgrenze beträgt bei Zu- und Abläufen von Kläranlagenabwasser 0,3 µg/l.

1.3.5.5 Nonylphenole und Octylphenol

Die Analytik der Nonylphenole (NPE, technisches Gemisch) und des Octylphenols (p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol) erfolgte durch das Landesumweltamt in Düsseldorf. Als Grundlage des Verfahrens dient ISO CD 18857-1, Juli 2001. Nach Flüssig-Flüssig-Extraktion und Silylierung erfolgt die Messung der Derivate am GC mit massenselektivem Detektor.

Chemikalien: Nonylphenol (NPE, technisches Gemisch), Fa. Neochema, Bodenheim
4-n-Nonylphenol (ISTD), Neochema, Bodenheim
Octylphenol (p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol), Fa. Neochema, Bodenheim
N-Methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (MSTFA), Merck, Darmstadt
Toluol, Hexan, Essigsäureethylester, Merck, Darmstadt
Kieselgel 60 (70 – 230 mesh), Salzsäure, Merck, Darmstadt

Geräte: GC-MS (MD 800) von Fisons (jetzt Thermo Finnigan) , Egelsbach
Säule: DB-5ms, 30 m x 0,25 mm x 0,33 µm, Agilent J&W

Probenlagerung: Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4°C im Dunkeln gelagert.

Probenanreicherung: Die unfiltrierte Wasserprobe (z.B. 50 – 1000 ml,) wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf pH 2 und Zugabe des internen Standards (4-n-Nonylphenol) mit 40ml Toluol im Scheidetrichter auf der Schüttelmaschine extrahiert. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese bis zur Trockene eingengt und mit N-Methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (MSTFA) derivatisiert. Das Clean-up (erforderlich bei Störung des NPE-Clusters auf der zur Auswertung *herangezogenen Massenspur*) wurde mit Hexan/Essigsäureethylester (7/1 bis 1/1) an einer mit Kieselgel 60 (70 – 230 mesh) gefüllten Reinigungssäule durchgeführt.

GC-Bedingungen:

Injektortemperatur: PTV: 60°C – 12°C/Min – 280°C

Injektionsvolumen: 1µl

Temp.-Programm: 100°C(1') – 10°C/Min – 200°C(3') – 10°C/Min – 300°C(10')

MS-Parameter:

Transfertemperatur: 200°C

Ionisierung: EI/MID-Modus

Massenspuren: Massenspuren 292 (Trimethylsilylderivat des ISTD, M+ von 4-n-Nonylphenolderivat) und 207 (Trimethylsilylderivat eines Fragments (Silylderivat des p-i-propylphenols des techn. Nonylphenol-Gemisches) und des p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenols) bei unterschiedlichen Retentionszeitfenstern

Quantifizierung: Die Quantifizierung erfolgte über das Gesamtverfahren mit dem ISTD 4-n-Nonylphenol.

Die untere Anwendungsgrenze (u.a. abhängig von Matrix und Extraktvolumen) liegt bei ca. 0,005 – 0,2µg/l.

1.3.5.6 Organozinnverbindungen

Die Analytik der Organozinnverbindungen (OZV) erfolgte durch das Landesumweltamt in Düsseldorf. Als Grundlage des Verfahrens dient DIN 38407 – F 13, März 2001. Nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mit gleichzeitiger Derivatisierung erfolgt die Messung der Derivate am GC mit massenselektivem Detektor.

Chemikalien:

- Natriumacetat , Merck, Darmstadt
- Natriumsulfat, Merck, Darmstadt
- Kieselgel 60 reinst (Korngröße 0,063 - 0,2 mm), Merck, Darmstadt
- Eisessig, Aceton, n-Hexan, Methanol, alle Merck in Darmstadt
- Natriumtetraethylborat, Fa. STREM Chemicals, Newburyport, USA
- Monobutylzinntrichlorid MBTCl, Promochem GmbH, Wesel
- Dibutylzinn-dichlorid DBTCl, Promochem GmbH, Wesel
- Tributylzinnchlorid TBTCI, Fa. Witco in Bergkamen
- Tetrabutylzinn TTBT, Promochem GmbH, Wesel
- Monooctylzinntrichlorid MOTCl, Promochem GmbH, Wesel
- Diocetylzinn-dichlorid DOTCl, Promochem GmbH, Wesel
- Triphenylzinnchlorid TPhTCI, Promochem GmbH, Wesel
- Tricyclohexylzinnchlorid TcyTCI, Promochem GmbH, Wesel

Monoheptylzinntrichlorid MHTCl, Fa. Witco in Bergkamen
Diheptylzindichlorid DHTCl, Promochem GmbH, Wesel
Tripropylzinnchlorid TPTCl, Fa. Witco, Bergkamen
Tetrapropylzinn TTPT, Fa. Witco, Bergkamen

Geräte: GC 5890 von Hewlett Packard
MSD 5970 von Hewlett Packard
Kaltaufgabesystem von Fa. Gerstel, Mülheim an der Ruhr

Säule: HP-1MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm von Agilent Technologies

Probenlagerung: Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4°C im Dunkeln gelagert.

Probenanreicherung: Die unfiltrierte Wasserprobe (z.B. 250 – 1000 ml) wurde mit 10 ml Acetatpuffer (pH-Wert sollte bei 4,5 liegen) versetzt (kurz geschüttelt). Anschließend erfolgte die Zugabe des internen Standards und erneutes Schütteln. Durch Zugabe von 5 x 1 ml 2%-iger Natriumtetraethylboratlösung wurden die Organozinnverbindungen alkyliert und mit 25 ml Hexan, durch Schütteln über 90 min extrahiert. Nach Einengen auf etwa 1 ml wurde der Extrakt an einer mit Kieselgel (mit 3% Wasseranteil) gefüllten Chromatographiesäule gereinigt. Eluiert wurde mit 35 ml 5% Aceton in Hexan. Das Eluat wurde erneut auf 1 ml eingengt und untersucht.

GC-Bedingungen:

Injektor: Kaltaufgabe

Injektortemperatur: 60°C → 12°C/s → 290°C

Injektionsvolumen: 1 µl

Temp.-Programm: 60°C(2') → 20°C/min → 200°C → 8°C/min → 290°C

MS-Parameter:

Transfertemperatur: 290°C

Ionisierung: EI/SIM-Modus

Massenspuren:

Substanz	Cluster a1/a2	Cluster b1/b2
Monobutylzintriethyl (MBT)	235,1 / 233,0	179,0 / 177,0
Dibutylzinndiethyl (DBT)	263,1 / 261,1	179,0 / 177,0
Tributylzinmonoethyl (TBT)	291,1 / 289,1	263,1 / 261,1
Tetrabutylzinn (TTBT)	291,1 / 289,1	235,1 / 233,0
Monoctylzintriethyl (MOT)	291,1 / 289,1	179,0 / 177,0
Diocylzinndiethyl (DOT)	375,2 / 373,2	263,1 / 261,1
Triphenylzinmonoethyl (TPHyT)	351,0 / 349,0	197,0 / 195,0
Tricyclohexylzinmonoethyl (TCyHT)	233,0 / 231,0	315,1 / 313,1
Monoheptylzintriethyl (MHT - ISTD)	277,1 / 275,1	179,0 / 177,0
Diheptylzinndiethyl (DHT - ISTD)	347,2 / 345,2	249,1 / 247,1
Tripropylzinnethyl (TPT - ISTD)	249,1 / 247,1	235,1 / 233,0
Tetrapropylzinn (TTPT - ISTD)	249,1 / 247,1	165,0 / 163,0

Quantifizierung: Die Quantifizierung und Kalibrierung erfolgte über das Gesamtverfahren nach der Methode des internen Standards. Jeder Probe wurden vier interne Standards hinzugefügt.

Die untere Anwendungsgrenze liegt bei ca. 0,01µg/l.

1.3.5.7 Organophosphate

Die Organophosphate Tri-iso-butylphosphat (TiBP), Tri-n-butylphosphat (TnBP), Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP), Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP), Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat (TDCP), Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP) und Triphenylphosphat (TPP) wurden im Labor des Instituts für Umweltforschung (INFU) der Universität Dortmund analysiert.

Nach Festphasenextraktion und Trennung der Wirkstoffe mittels Gaschromatographie wurden die Organophosphate über die Massenspektrometrie identifiziert.

Chemikalien: Methanol (suprasolv), Toluol (suprasolv), tert. Butylmethylether (suprasolv), n-Hexan(suprasolv), Aceton (p.a.), Ethylacetat (p.a.), Merck, Darmstadt
Wasser (HPLC grade), J.T. Baker, Griesheim
TDCP, TCPP (technisch), Akzo Nobel, Amersfoort (NL)

TnBP (99%), TiBP (97%), TBEP (94%), TPP (98%), TCEP (97%), Sigma-Aldrich, Steinheim

TnBP-d₂₇ (99,7%), Dr. Ehrendorfer, Augsburg

Kieselgel 60, Merck, Darmstadt

Festphasenmaterial: H₂O-Phobic-Divinylbenzolphase, J.T. Baker, Griesheim

Geräte: GC (Thermoquest Trace 2000), MS (Trace MS), BEST PTV- Injektor, AS 2000- Autosampler, Thermo Finnigan, Egelsbach

Säule: DB5- MS von J&W 25 m x 0,25mm x 0,25 µm

Probenlagerung: Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4°C im Dunkeln gelagert.

Probenanreicherung: Die Extraktion der Analyten erfolgt mittels Festphasenextraktion (Divinylbenzol- Festphasenmaterial) aus 1 l Probe. Anschließend werden die Analyten mit Toluol und tert. Butylmethylether eluiert. Den vereinten organischen Phasen wird der interne Standard (TnBP-d₂₇) zugesetzt. Nach Trocknung der organischen Phase erfolgt ein clean-up über Kieselgel.

GC-Bedingungen: keine Angaben

MS-Parameter: keine Angaben

Quantifizierung: Die Quantifizierung erfolgt über eine interne Kalibrierung mit TnBP-d₂₇ als internem Standard mittels GC-MS im Selected ion modus auf 2 Massen.

Die untere Bestimmungsgrenze beträgt 0,01 µg/l, für TBEP 0,1 µg/l.

1.3.5.8 Herbizide: Atrazin, Diuron und Isoproturon

Die Analytik der ausgewählten Herbizide, Atrazin, Diuron und Isoproturon erfolgte nach einem im Landesumweltamt NRW speziell für die Fragestellung optimiertem Analysenverfahren in Anlehnung an EN ISO 11369 (1997-11).

Nach Festphasenextraktion an RP-C18 und Trennung der Wirkstoffe mittels Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie wurden die Wirkstoffe durch Massenspektrometrie nachgewiesen.

- Chemikalien:* Atrazin, Diuron, Isoproturon, Fa. Promochem
Diuron D6, Fa. Promochem
Methanol, Aceton, Fa. Merck, Acetonitril, Fa. Promochem
Ammoniumacetat HPLC, Fa. Baker
Wasser, nachgereinigt mit PurelabPlus
- Geräte:* Glasfaserfilter GF8, Fa. Schleicher & Schüll
Minisart RC4, 0,45 µm, Fa. Sartorius
RP-C18-Kartuschen, 1 g/ 6 ml, Fa. Amchro
AutoTrace-Workstation, TurboVap LV, Fa. Zymark
HPLC 1100, MSD 1100, Fa. Agilent Technologies
- Säule:* Hypersil ODS 3 µm (200 mm x 2 mm), Fa. MZ-Analysentechnik
- Probenlagerung:* Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4°C im Dunkeln gelagert.
- Probenanreicherung:* Die Wasserprobe wurde über ein Glasfaserfilter filtriert und 250 ml des Filtrates mit einem Fluss von 10 ml/min über eine konditionierte RP-C18 Kartusche (10 ml Methanol, 10 ml Wasser) gegeben. Anschließend wurde das Sorbens mit 5 ml Wasser gewaschen und 30 min im Stickstoffstrom getrocknet. Die Elution der angereicherten Stoffe erfolgte mit portionsweise mit 2 x 2,5 ml Aceton.
Das Eluat wurde mit Stickstoff zur Trockene gebracht und der Rückstand in 1 ml einer Lösung von Diuron D6 (Lösemittel: Acetonitril – Wasser 2:8) gelöst. Der Extrakt wurde über ein Einmalfilter filtriert.
- HPLC-Bedingungen:*
- Injektionsvolumen:* 10µl
- Eluent:* A: 1 mmol Ammoniumacetat
B: Acetonitril
- Gradient:* 0 – 30 min: 20 % B nach 45 % B, linear

Fluss: 0,2 ml / min
Spülphase: 10 min 90 % B, isokratisch, Fluss 0,3 ml/min
Equilibrierung: 15 min unter Anfangsbedingungen
Temperatur: 50°C

MS-Parameter:

Ionisierung: ESI +
Gas Temp. 300 °C
Drying Gas: 10 l N₂/ min
Neb. Pres: 40 psig
Vcap: 3500 V

Massenspuren: Atrazin:216,1; 218,1, Fragmentor: 80 V
Diuron: 233,1; 235,1, Fragmentor: 80 V
Isoproturon: 207,2; 165,1, Fragmentor: 100 V
Diuron D6:239,1, Fragmentor: 80 V

Quantifizierung: Interne Standardauswertung bezogen auf Diuron D6

Die untere Anwendungsgrenze beträgt bei Zuläufen von Kläranlagenabwasser 0,5 µg/l, bei Abläufen 0,1 µg/l.

1.3.5.9 Moschusduftstoffe, Triclosan und TCPP

Die zwei Nitromoschusverbindungen Moschus-Xylol und Moschus-Keton und die zwei polycyclischen Moschusverbindungen AHTN (6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin) und HHCB (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -benzopyran) sowie das Desinfektionsmittel Triclosan und das Flammschutzmittel Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP) wurden im Labor des Instituts für Umweltforschung (INFU) der Universität Dortmund analysiert.

Nach Flüssig/Flüssig-Extraktion und Trennung der Wirkstoffe mittels Gaschromatographie wurden die Einzelsubstanzen über die Massenspektrometrie identifiziert.

Chemikalien: Toluol (suprasolv- für die org. Spurenanalyse), Merck, Darmstadt
Interner Standard Musk Xylene-D15 (c= 1000ng/mL) in Toluol, Firma, Stadt

- Geräte:* GC (Thermoquest Trace 2000), MS (Trace MS), BEST PTV- Injektor, AS 2000- Autosampler, Thermo Finnigan, Egelsbach
- Säule:* DB5- MS von J&W 25 m x 0,25mm x 0,25 µm
- Probenlagerung:* Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4°C im Dunkeln gelagert.
- Probenanreicherung:* Exakt 1 l der zu untersuchenden Probe wird in einen gereinigten Messkolben gefüllt. In den Kolben werden mit einer Messpipette 10 ml Toluol gegeben. Anschließend erfolgt die Zugabe des Rührmagneten in den Kolben. Der Kolben wird für 5 min bei 500 rpm auf die Magnetrührplatte gestellt, so dass eine gute Durchmischung gewährleistet ist. Nach der Extraktion und Phasentrennung wird eingeeengt.
- GC-Bedingungen:* keine Angaben
- MS-Parameter:* keine Angaben
- Quantifizierung:* Die Quantifizierung erfolgt über eine interne Kalibrierung mit TnBP-d₂₇ als internem Standard mittels GC-MS im Selected ion modus auf 2 Massen.

Die untere Bestimmungsgrenze beträgt für Moschus-Xylol in den Abwässern der Kläranlagenabläufe 0,002 µg/l, für die restlichen Substanzen erfolgte keine Angaben.

1.3.5.10 DEHP

Die analytische Qualitätssicherung der Analytik der Phthalate wurde vom Landesumweltamt NRW durchgeführt. Die Anzahl der überprüften Proben betrug ca. 25.

Die Messung erfolgte über GC-MS. Die Bestimmung erfolgte gemäß ISO/CD 18856, Stand 19.6.2001.

Chemikalien: DEHP Standard als Reinstsubstanzen, 4-fach deuterierte interne Standards (D4-DBP und D4-DOP), Ethylacetat, Methanol, Isooctan, Bakerbond C18 Polar plus als Adsorbentmaterial,

Geräte: GC mit massenspezifischem Detektor

Säulen: HP-5- MS- 0,25µm Fd; 0,25mm d; 60 m

Probenlagerung: Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4°C im Dunkeln gelagert.

Probenanreicherung: 250 ml der zu untersuchenden Probe wurde an dem o.g. Adsorbentmaterial in einer Glaskartusche angereichert. Die Trocknung der Kartusche erfolgte im Stickstoffstrom. Anschließend wurde mit 2 ml Ethylacetat inklusive der internen Standards eluiert. Das Eluat wurde gaschromatographisch mit massenspektrometrischem Detektor über die Massenfragmente 149, 279 und 207 untersucht

GC-Bedingungen:

Injektortemperatur: 250 °C

Detektortemperatur: 230 °C

Injektionsvolumen: 1µl

Temp.-programm: 80 °C (3 min) - 20 °C/min → 280 °C (50 min)

Quantifizierung: Die Quantifizierung erfolgte über eine Kalibrierung mit internem Standard. Zur Qualitätskontrolle wurden Standards bekannter Konzentration gemessen und Blindwertmessungen durchgeführt.

Die Bestimmungsgrenzen liegen zwischen 60-150 ng/L Wasser und richten sich nach den unterschiedlichen Matrices und Blindwerten.

1.3.5.11 Natürliche und synthetische Estrogene

Die Steroide 17α -Estradiol, 17β -Estradiol, Estron, 17α -Ethinylestradiol und Mestranol in den Zu- und Ablaufwässern der Kläranlagen Düsseldorf und Köln wurden im Labor des Instituts für Umweltforschung (INFU) der Universität Dortmund analysiert.

Die Extraktion und Anreicherung erfolgte mittels Festphasenextraktion (SPE) aus 1000 ml Wasserprobe. Nach Silylierung und Trennung der Derivate mittels Gaschromatographie erfolgte die Identifizierung der Einzelsubstanzen über die Massenspektrometrie.

Chemikalien:

- Kieselgel 60 reinst (230 - 400 mesh), Merck, Darmstadt
- 17α -Estradiol, Sigma-Aldrich, Steinheim
- 17β -Estradiol, Sigma-Aldrich, Steinheim
- Estron, Sigma-Aldrich, Seelze
- 17α -Ethinylestradiol, Sigma-Aldrich, Seelze
- Mestranol, Sigma-Aldrich, Seelze
- Toluol (SupraSolv), Merck, Darmstadt
- MTBE (Methyl-tertiär-Butylether), (SupraSolv), Merck, Darmstadt
- n-Hexan, (SupraSolv), Merck, Darmstadt
- BSTFA (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid), Sigma-Aldrich, Steinheim
- Isooctan (SupraSolv), Merck, Darmstadt

Festphasenmaterial: H₂O-Phobic-Divinylbenzolphase, J.T. Baker, Griesheim

Geräte: GC (Thermoquest Trace 2000), MS (Trace MS Plus), Best PTV-Injektor, AS 2000-Autosampler, Thermo Finnigan, Egelsbach

Säule: DB5-MS von J&W 25 m x 0,25 mm x 0,25 μ m

Probenlagerung: Die Proben wurden, sofern eine sofortige Bearbeitung nicht möglich war, bei 4 °C und dunkel gelagert.

GC-Bedingungen:

Injektionstemperatur: PTV: 40°C – 14°C/min – 300°C

Injektionsvolumen: 10 μ l

Temp.-Programm: 100°C(1') – 5°C/min – 300°C(4')

MS-Parameter:

Transfertemperatur: 280°C

Ionisierung: EI-Modus, 70eV

Massenspuren: 416amu (Silylderivat von 17 α - und 17 β -Estradiol), 342amu (Silylderivat von Estron), 425amu (Silylderivat von 17 α -Ethinylestradiol) und 367 (Silylderivat von Mestranol)

Quantifizierung: Die Quantifizierung erfolgte über eine Kalibrierung mit externen Standards. Zur Qualitätskontrolle wurden Standards bekannter Konzentration gemessen und Blindwertmessungen durchgeführt.

Die untere Bestimmungsgrenze beträgt 0,023 $\mu\text{g/l}$, für Mestranol 0,010 $\mu\text{g/l}$. Bei einer besonderen Untersuchung auf 7 α -Ethinylestradiol beträgt die untere Bestimmungsgrenze 0,0017 $\mu\text{g/l}$.

2 Literaturrecherche

2.1 Einleitung

Im Folgenden wird auf die Einzelstoffe des Anhang X der WRRL (Kapitel 2.2 bis 2.23) und die weiteren betrachteten Substanzen näher eingegangen (Kapitel 2.24 bis Kapitel 2.33). Es wird kurz dargestellt, wo die Einzelstoffe Verwendung finden, in welchen Mengen sie eingesetzt werden bzw. wurden. Des Weiteren werden einige chemische und physikalische Eigenschaften aufgeführt. Dabei wird besonders auf die Parameter wertgelegt, 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 Daten 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 des Prescreenings 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 versucht, durch das Verweisen auf ausführliche Literatur, den Einstieg ins Detail zu ermöglichen.

2.1.1 Ursprung des Anhang 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 prioritär gefährliche Stoffe werden die Stoffe bezeichnet, die persistent, toxisch und bioakkumulierend sind. 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 4 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 soll, dass für natürliche Stoffe Hintergrundkonzentrationen und für die anthropogenen Stoffe Konzentrationen nahe Null erreicht werden.

Die erste prioritäre Liste der Richtlinie 2000/60/EG umfasst 33 Stoffe bzw. Stoffgruppen. Die Auswahl der Stoffe erfolgte in erster Linie über die COMMPS-Methode (Combined Monitoring-based and Modelling-based Priority Setting). Hier fließen für die gewässerrelevanten Stoffe die gemessenen Gewässerkonzentrationen (Monitoring-Daten) und sofern keine oder unzureichende gemessene Daten vorliegen mit Hilfe von Modellen berechnete Daten (Modelling-Daten) ein. In das Monitoring-Programm sind gemessene Gewässerdaten aus 15 Mitgliedstaaten der EU eingeflossen. Die gemessenen und berechneten Expositionsdaten wurden mit stoffspezifischen Effekten verknüpft. Unter stoffspezifischen Effekten werden Stoffeigenschaften wie ökotoxikologische Wirkung, Bioakkumulation und Humantoxizität erfasst.

Im COMMPS-Verfahren wurden auf Grund von Auswahlkriterien nur 95 Stoffe auf der Basis von Monitoringdaten und 123 Substanzen auf der Basis von Modellberechnungen bearbeitet. So galt als ein Ausschlusskriterium für Industriechemikalien Produktionsmengen < 1000 t/a bzw. > 1000 t/a, wenn weniger als 4 Unternehmen in der EU diese Chemikalie produzieren oder importieren (Geheimhaltungsvorschriften). Von Produktionsmengen < 1000 t/a sind EU-weit 8.000 –10.000 Stoffe betroffen.

Die Überprüfung der Liste der prioritären Stoffe durch die EU-Kommission im Zeitabstand von 4 Jahren soll unter Optimierung des COMMPS-Verfahrens in der Zwischenzeit erfolgen. Das COMMPS-Verfahren stellt ein dynamisches Instrument dar, welches ständig verbessert und erweitert werden soll. Hierbei sollen Substanzen, die bisher aufgrund von Datenmangel und Geheimhaltungsvorschriften unzureichend berücksichtigt wurden, mit in die Bewertung einbezogen werden.

Neben den über das COMMPS-Verfahren ermittelten prioritären Stoffen, wurden auch die prioritären Stoffe berücksichtigt, deren Auswahl in den einschlägigen Gemeinschaftsvorschriften (z. B. Richtlinie 76/464/EWG) oder in internationalen Übereinkommen getroffen wurde, so zum Beispiel im OSPAR-Übereinkommen (Oslo-Paris-Kommission, die sich mit dem Schutz des Nordost-Atlantiks und der Nordsee befasst, Gründung 1992).

Die erste Liste der prioritären Stoffe (Tab. 7) gemäß Artikel 16 Absatz 2 und 3 der Richtlinie 2000/60/EG wurde als Anhang X, entsprechend der Entscheidung des europäischen Parlament, am 20. November 2001 der Richtlinie angefügt.

Tab. 7: Erste Liste der prioritären Stoffe der Richtlinie 2000/60/EG

	CAS-Nummer ⁽¹⁾	EU-Nummer ⁽²⁾	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 (***)
3	1912-24-9	217-617-8	Atrazin	X (***)
4	71-43-2	200-753-7	Benzol	
5	nicht anwendbar	nicht anwendbar	Bromierte Diphenylether (**)	X (****)
6	7440-43-9	231-152-8	Cadmium und Cadmiumverbindungen	X
7	85535-84-8	287-476-5	C10-13 Chloralkane (**)	X
8	470-90-6	207-432-0	Chlorfenvinphos	
9	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyrifos	X (***)
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-ethylexyl)phthalat (DEHP)	X (***)
13	330-54-1	206-354-4	Diuron	X (***)

	CAS-Nummer (1)	EU-Nummer (2)	Bezeichnung des prioritären Stoffes	Als prioritärer gefährlicher Stoff identifiziert
14	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	X (***)
	959-98-8	nicht anwendbar	alpha-Endosulfan	
15	206-44-0	205-912-4	Fluoranthren (****)	
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 (***)
20	7439-92-1	231-100-4	Blei und Bleiverbindungen	X (***)
21	7439-97-6	231-106-7	Quecksilber und Quecksilber- verbindungen	X
22	91-20-3	202-049-5	Naphthalin	X (***)
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 (***)
	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 (***)
28	nicht anwendbar	nicht anwendbar	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	X
26	608-93-5	210-172-5	Pentachlorbenzol	X
27	87-86-5	201-778-6	Pentachlorphenol	X (***)
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)fluoranthren	
	191-24-2	205-883-8	Benzo(ghi)perylen	
	207-08-9	205-916-6	Benzo(k)fluoranthren	
	193-39-5	205-893-2	Indeno[1,2,3-cd]pyren	
29	122-34-9	204-535-2	Simazin	X (***)
30	688-73-3	211-704-4	Tributylzinnver- bindungen	X
	36643-28-4	nicht anwendbar	Tributylzinn-Kation	
31	12002-48-1	234-413-4	Trichlorbenzole	X (***)
	120-82-1	204-428-0	1,2,4-Trichlorbenzol	

	CAS-Nummer ⁽¹⁾	EU-Nummer ⁽²⁾	Bezeichnung des prioritären Stoffes	Als prioritärer gefährlicher Stoff identifiziert
32	67-66-3	200-663-8	Trichlormethan (Chloroform)	
33	1582-09-8	216-428-8	Trifluralin	X (***)

(*) 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.

(**) Diese Stoffgruppen umfassen in der Regel eine erhebliche Anzahl einzelner Verbindungen. Zum jetzigen Zeitpunkt können keine geeignete Indikatorparameter angegeben werden.

(***) Dieser prioritäre Stoff wird bezüglich seiner Identifizierung als möglicher prioritärer gefährlicher Stoff überprüft. Spätestens zwölf Monate nach der Abnahme 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.

(****) Nur Diphenylether, Pentabromderivat (CAS-Nummer 32534-81-9)

(*****) Fluoranthen ist auf der Liste als Indikator für andere gefährliche polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe aufgeführt.

⁽¹⁾ CAS: Chemical Abstract Services

⁽²⁾ 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)

2.1.2 Stoffgruppen des Anhang X und ihre Eintragswege in die Umwelt

Die Stoffe des Anhang 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. Schwere Land- und Baumaschinen beispielsweise können den Boden verdichten und damit die Versickerung der Niederschläge erschweren, so dass 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 (LUA NRW) wurden die Stoffe Alachlor, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, Endosulfan und Simazin wegen der sehr gering zu erwartenden Konzentrationen und Trifluralin aufgrund eines fehlenden einheitlichen Analyseverfahrens nicht in das Messprogramm des Forschungsvorhabens aufgenommen.

- **Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe**

Aus der großen Gruppe der PAK sind in den Anhang X der EU WRRL 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 Partikel 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 Gesamtdosition [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 der 33-Stoffe Liste aufgeführt.

Der Eintrag anthropogener Schwermetalle in Böden und Oberflächengewässern 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].

Aufgrund ihres Auftretens in verschiedenen chemischen Verbindungen gibt es mehrere Faktoren, die die Löslichkeit und somit den Transport in den Teilsystemen Atmosphäre,

Wasser, Schwebstoff, Boden, Sediment bestimmen. Die wichtigsten Belastungspfade des Menschen sind im Abb. 4 dargestellt [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 vorhandenen Datenmaterial zurückgegriffen und keine weiteren Messungen vorgenommen.

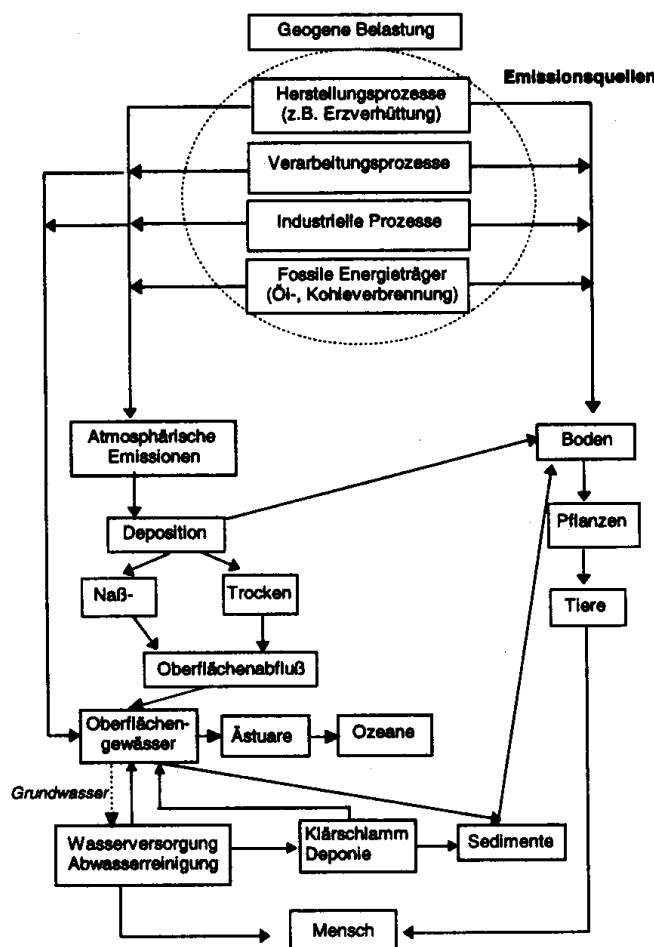


Abb. 4: Stoffkreislauf der Schwermetalle nach [Newland u. a., 1984]

- 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 werden, erfolgt auch eine Emission aus der Deponierung von phthalathaltigen Abfällen. Umweltmedizinisch besonders wichtig sind die Phthalatmengen, die aus Verbrauchsgegenständen, Bodenbelägen und Verpackungen entweichen [Univ. Erlangen 1999].

- **Ausgangs-, Zwischen- und Nebenprodukte der chemischen Industrie**

Die Stoffe 1,2,4-Trichlorbenzol, Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol und Hexachlorbutadien werden verwendet und/oder fallen an 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 Einzugsgebietes 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 die folgenden:

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

Diese Stoffe gasen bereits zum allergrößten Teil in den ersten Verfahrensstufen einer Kläranlagen, wie z. B. Zulaufhebwerk 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 damit sehr kostenintensiv. Wegen der Zielsetzung eine große Anzahl an gefährlichen Stoffen zu analysieren wurden die bromierten Diphenylether für die Messblöcke des Prescreenings ausgelassen.

- **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 Pappindustrie [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.

Dazu gehören die Pharmazeutika, hier sind sowohl die Human- als auch die Veterinärpharmaka zu berücksichtigen, 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 krebserzeugendes 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.

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 bestimmter Richtlinien aufgrund eines vorgegebenen Fragebogens.

Unter diese Verpflichtung fallen auch die Richtlinie 76/464/EWG betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft sowie deren Tochterrichtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG, 88/347/EWG und 90/415/EWG.

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 Bioakkumulation 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 keinen 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. 8: Übersicht über die Stoffe der Liste I mit Ergebnissen teilweise > Qualitätsziel

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

Für die Stoffe der Liste II wurden in Deutschland fachlich begründete Zielwerte für den Vergleich mit den in den Gewässern festgestellten Konzentrationen verwandt. 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. 9: Übersicht über die Stoffe der Liste II mit Ergebnissen teilweise > Zielwert

Gruppierung	EG-Nr	Stoffname	Zielwert	Einheit	Berücksichtigt im Forschungsvorh.
Pflanzenbehandlungs- und schutzmittel (PSSM)	45	2,4-D	0,1	µg/l	
	47	Dementon	0,1	µg/l	
	47	Dementon-o	0,1	µg/l	
	69	Dichlorprop	0,1	µg/l	
	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
L.II	Metazachlor	0,1	µg/l		
L.II	Terbuthylazin	0,1	µg/l		

Gruppierung	EG-Nr	Stoffname	Zielwert	Einheit	Berücksichtigt im Forschungsvorh.
Metalle	4	Arsen	40 ; 2	mg/kg ; µg/l	
	L.II	Antimon	6	mg/kg	
	L.II	Barium	1000	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	Fluoranthren	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-chemik.	19	4-Chloranilin	0,05	µg/l	
	72	Diethylamin	10	µg/l	
	L.II	Cyanid	0,01	mg/l	

Gruppierung	EG-Nr	Stoffname	Zielwert	Einheit	Berücksichtigt im Forschungsvorh.
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	
Porg. FSM	114	Tributylphosphat	0,1	µg/l	X

Von den oben aufgeführten Pflanzenbehandlungs- und schutzmittel 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 z.Zt. 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 Untersuchungskläranlagen 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 organischen 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. Wegen diesen Sachverhalten 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 Fluoranthen die Qualitätsziele überschritten. Die PAK sind ebenfalls Bestandteil des Anhang X der EU-WRRL. In diesem Forschungsvorhaben wurde das Verhalten der PAK in Kläranlagen sowohl auf Basis vorhandener Daten der Klärwerksüberwachung, 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, wurden und werden auch 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 Qualitätsziel 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 Untersuchungskläranlagen.

Von den Industriechemikalien wurde das 1,2,3 Trichlorbenzol berücksichtigt da es auch Bestandteil des Anhang X der EU-WRRL ist. Für 4-Chloranilin und Diethylamin wurde während des gesamten Messzeitraumes für den Bericht zur RL 76/464/ EWG nur Überschreitungen an einer einzigen Messstelle nachgewiesen. Da die exakte Analyse dieser Stoffe zusätzlich sehr aufwendig 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 mit in das Messprogramm des Vorhabens aufgenommen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass einige Vertreter aus den Liste I und II, die im Gewässer oberhalb der Qualitätsziele nachgewiesen wurden auch im Forschungsvorhaben berücksichtigt wurden. Die übrigen wurden zu Gunsten anderer organischer Substanzen, die aktuell relevanter erscheinen und für die eine weniger gute Datenlage besteht aus dem Forschungsvorhaben ausgenommen.

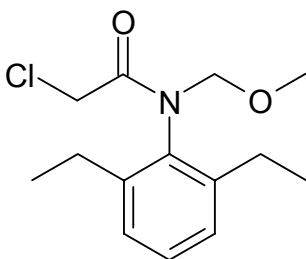
2.2 Alachlor

Alachlor, ein Chloracetanilid, wurde von Monsanto (USA) entwickelt und 1967 auf den Markt gebracht. Es ist ein selektives Herbizid, welches vor dem Nutzpflanzenwachstum auf den Boden aufgebracht wird. Wurzeln und keimende Schösslinge absorbieren Alachlor und das Wurzelwachstum und die Proteinsynthese wird gestört. Zum Einsatz kommt das Herbizid vorwiegend im Baumwoll-, Mais-, Erdnuss-, Soja- und Zuckerrohranbau. Alachlor gehört zu den zehn am meisten verwendeten Herbiziden in den USA und Europa, z.B. betrug die aufgetragene Menge 1996 in Portugal 17×10^6 kg [Almeida Azevedo de, Lacorte u.a. 2000]. In der BRD ist Alachlor nicht mehr zugelassen.

2.2.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Alachlor, mit der chemischen Bezeichnung 2-Chlor-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl) acetanilid, ist ein weißer, kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 40°C.

Strukturformel



Molmasse	269,8 g/mol
Summenformel	$C_{14}H_{20}ClNO_2$
CAS	15972-60-8

Der log P_{OW} -Wert für Alachlor beträgt 3,5 und die Wasserlöslichkeit 242 mg/l bei 25°C.

2.2.2 Toxizität

Alachlor gilt in der EU als gesundheitsschädlich. Die mutmaßliche letale orale Dosis beim Menschen liegt zwischen 0,5 und 5 g/kg Körpergewicht (WHO). Der akute orale LD₅₀-Wert bei Ratten und Mäusen beträgt 930-1350 mg/kg bzw. 1100 mg/kg. Die amerikanische Umweltschutzbehörde (EPA) hat Alachlor als möglicherweise krebserregend beim Menschen eingestuft (Gruppe B2). Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit wurde Alachlor von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffe, deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission, 2000]. Alachlor reichert sich in der Nahrungskette des Menschen an, vor allem in Fischen.

2.2.3 Abbauwege

Obwohl die Persistenz von Alachlor im Boden mit einer Halbwertszeit von 7-38 Tage (WHO) begrenzt ist, ist seine vollständige Mineralisierung zu CO₂, H₂O und NH₃ unter natürlichen Bedingungen sehr schwierig [González-Barreiro, Lores u.a., 2000]. Viele Metabolite sind identifiziert, z.B. 2,6-Diethylanilin, 2-Chlor-2',6'-Diethylacetanilid und 2-Hydroxy-2',6'-Diethylacetanilid [Fava, Bottoni u.a., 2000], wobei Diethylanilin schnell mit den Huminstoffen im Boden in Wechselwirkung tritt (WHO). Zusätzlich zum Bio- oder Photoabbau verringert sich durch Verdampfung die Alachlorkonzentration im Boden. Bei bestimmten Bedingungen wird Alachlor bis unter die Wurzelzone ausgewaschen und gerät so ins Grundwasser.

2.2.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Obwohl Alachlor in der BRD 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 µg/l bis 5,43 µg/l gemessen [Almeida Azevedo de, Lacorte u.a., 2000].

2.3 Atrazin

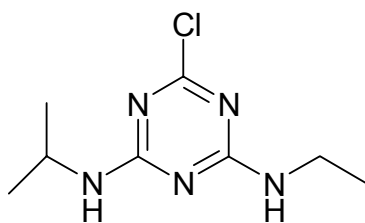
Atrazin, aus der Substanzklasse der Triazine, wird als selektives Herbizid hauptsächlich zur Bekämpfung von zweikeimblättrigem Unkraut vor allem im Mais- und Hirseanbau sowie zur Behandlung von Bahnschottern und Straßenrändern eingesetzt. Die Wirkungsweise von Atrazin beruht auf einer Hemmung der Photosynthese. Die Aufnahme des Stoffes erfolgt über die Wurzeln und Blätter. Der Wirkstoff Atrazin, dessen Patent vor einigen Jahren abgelaufen ist, wurde bereits 1957 eingeführt und ist weltweit nach wie vor eines der am häufigsten eingesetzten Herbizide. Die geschätzte Weltproduktion betrug 1987 70.000 t (WHO). In den USA beispielsweise beträgt die eingesetzte Menge pro Jahr ca. 35.000 Tonnen [Biedermann,

2000]. In Deutschland ist die Anwendung von Atrazin seit 1991 und in Österreich seit 1995 verboten. Ebenfalls ist der Wirkstoff in Dänemark, Schweden und Finnland nicht zugelassen. Hingegen hat die Schweizer Zulassungsbehörde eine beschränkte Zulassung am 1. Januar 1999 bis 2004 verlängert [Kanz, 1999]. Die erlaubte eingesetzte Menge wurde auf 1 kg Wirkstoff je Hektar und Vegetationsperiode gesenkt und die Anwendung ist nur bis jeweils zum 30. Juni eines Jahres erlaubt. Seit 1990 müssen die Bahnen auf den Einsatz von Atrazin verzichten. Die in der Schweiz eingesetzte Atrazinmenge wurde somit in den letzten zehn Jahren von 105 auf unter 35 Tonnen pro Jahr gesenkt. In der EU ist noch keine Entscheidung über ein EU-weites Verbot bzw. einer EU-einheitlichen Beschränkung von Atrazin gefallen, so dass eine Wiederezulassung in den oben genannten Ländern nicht ausgeschlossen ist.

2.3.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Atrazin, mit der chemischen Bezeichnung 6-Chlor-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin, ist ein weißes, kristallines Pulver mit einem Schmelzpunkt von 171-174°C.

Strukturformel



Molmasse 215,7 g/mol

Summenformel C₈H₁₄ClN₅

CAS 1912-24-9

Der log P_{ow}-Wert für Atrazin beträgt 2,61 und die Wasserlöslichkeit 28 mg/l bei 20 °C.

2.3.2 Toxizität

Die akute Giftigkeit von Atrazin ist gering. Atrazin ist humantoxikologisch weitgehend unbedenklich. Eine mutagene bzw. fruchtschädigende Wirkung von Atrazin ist nicht sicher erwiesen. In Langzeitstudien wurde bei den weiblichen Tieren eines bestimmten Rattenstammes eine erhöhte Brustkrebsrate beobachtet. Die EPA hat Atrazin als "Possible Human Carcinogen" eingestuft. Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit wurde Atrazin von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffe, deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission, 2000]. Atrazin reichert sich in der Nahrungskette nicht an.

In der aquatischen Umwelt reagieren Algen am empfindlichsten auf Atrazin. Bei Fischen wirkt Atrazin akut mäßig toxisch, jedoch konnten bei Langzeitstudien Fortpflanzungsstörungen und Missbildungen bei Konzentrationen von < 20 µg/l festgestellt werden. Des Weiteren kann durch Absterben von Phytoplankton durch Atrazin das Ökosystem Wasser geschädigt werden [EXTOXNET].

2.3.3 Abbauwege

Atrazin wird in Gewässern, im Regen und in landwirtschaftlich genutzten Böden nachgewiesen. Die Substanz kann über Staubpartikel, Nebel und Regen weiträumig verfrachtet werden. Atrazin wird im Boden vorwiegend mikrobiell, aber auch abiotisch, wie z.B. durch Hydrolyse und Sonnenlicht, abgebaut. Die durchschnittliche Halbwertszeit beträgt etwa 45 Tage. Unter schlechten Abbaubedingungen kann die Halbwertszeit allerdings über 115 Tage betragen. Durch Hitze und hohe Bodenfeuchtigkeit wird der Abbau beschleunigt. Hauptabbauprodukte sind Desethylatrazin und Desisopropylatrazin. Dagegen wird in Gewässern Atrazin deutlich langsamer abgebaut und im Grundwasser sind Atrazin und seine Metaboliten sehr beständig.

2.3.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Atrazin und Desethylatrazin gehören auch 12 Jahre nach dem bundesweiten Atrazinverbot noch zu den am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen PBSM-Wirkstoffen bzw. PBSM-Metaboliten. 1999 wurden Atrazin und Desethylatrazin im Grundwasser 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 Trinkwasserverordnung (TVO) wurde bei 110 bzw. 251 Messstellen überschritten, welches einer relativen Häufigkeit von 2,3% bzw. 5,4% entspricht [Umweltdaten Deutschland 2002]. Der höhere Anteil der Nachweise und Grenzwertüberschreitungen bei Desethylatrazin resultiert aus der höheren Mobilität des Metaboliten im Untergrund.

Tab. 10: Atrazinbefunde im Grundwasser in der BRD [Umweltbundesamt A, 2002]

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	8636	7041	1322	273	3,2 %
1997	15	5350	4482	725	143	2,7 %
1998	14	3980	3176	661	143	3,6 %
1999	14	4711	3934	667	110	2,3 %

* Anzahl der Bundesländer, die Untersuchungen auf Atrazin im Grundwasser vorgenommen haben

Tab. 11: Desethylatrazinbefunde im Grundwasser in der BRD [Umweltbundesamt A, 2002]

Jahr	Anzahl Länder*	Anzahl der Messstellen				
		insgesamt untersucht	höchster Messwert je Messstelle			
			nicht nachge- wiesen	nachge- wiesen ≤ 0,1 µg/l	nachge- wiesen > 0,1 µg/l	relative Häufigkeit
1996	10	8472	6494	1442	536	6,3%
1997	13	5216	4098	792	326	6,3%
1998	13	3850	2782	736	332	8,6%
1999	14	4678	3598	829	251	5,4%

* Anzahl der Bundesländer, die Untersuchungen auf DEA im Grundwasser vorgenommen haben

Tab. 10 und Tab. 11 stellen diese Ergebnisse den Werten aus den Jahren 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 > 0,1 µg/l befindet sich Desethylatrazin in den genannten Jahren immer an erster Stelle, jeweils gefolgt von Atrazin [Umweltbundesamt A, 2002].

Die Grundwasserbelastung durch Atrazin und Desethylatrazin (DEA) in NRW gibt Tab. 12 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. 12: Atrazin- und Desethylatrazinbefunde im Grundwasser in NRW

[Grundwasserbericht NRW, 2002].

Zeitraum	Substanz	Anzahl der Messstellen	< BG	> BG ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l ≤ 1 µg/l	> 1 µg/l	% positiver Befunde
1990 - 1995	Atrazin	909	821	55	30	3	9,7
	DEA	688	599	56	31	2	12,9
1993 - 1999	Atrazin	1221	1065	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 1188 bzw. 1190 Messstellen für den Zeitraum 1992 bis 1996 und für das Jahr 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. 5 zeigt. Bei Desethylatrazin treten jeweils höhere Anteile (6,8 % in 2000) an Grenzwertüberschreitungen auf. Dies steht im Einklang mit den bundesweit ermittelten Werten.

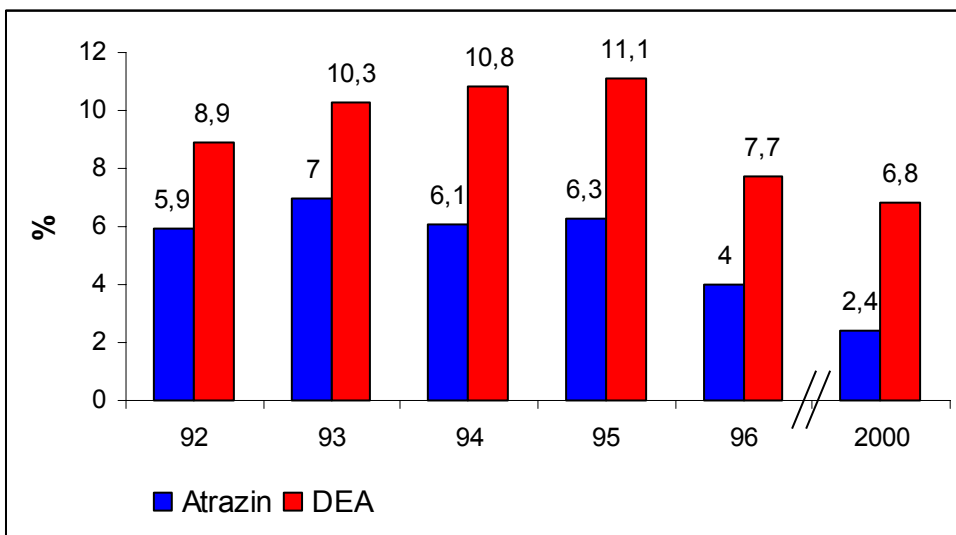


Abb. 5: Prozentuale Überschreitungshäufigkeiten des Grenzwertes der TVO (0,1 µg/l) der Atrazin- und Desethylatrazinkonzentrationen von insgesamt 1188 bzw. 1190 Messstellen in Baden-Württemberg in den Jahren 1992 bis 1996 und 2000

Atrazin und Desethylatrazin wurden in den Fließgewässern Donau, Rhein und Neckar im Bundesland Baden-Württemberg im Jahr 2000 zu hohen Prozentzahlen oberhalb der

Bestimmungsgrenzen gefunden (Tab. 13). 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 (0,8 µg/l für Atrazin) [Gütebericht 2000, 2001].

Tab. 13: 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

* LAWA-Zielvorgabe für die aquatische Lebensgemeinschaft

2.4 Bromierte Diphenylether

Polybromierte Diphenylether (PBDE) sind neben anderen bromierten organischen Verbindungen Bestandteil von kommerziellen Flammschutzmitteln. Diese Flammschutzmittel werden in steigendem Umfang in Kunststoffen, Textilien, elektronischen Bauteilen und anderen Materialien eingesetzt. Die meisten der bromierten organischen Substanzen sind lipophil, haben sich als persistent und bioakkumulierend erwiesen und sind in der Umwelt nachweisbar.

Die PBDE gehören zu der Gruppe der additiven Flammschutzmittel, die den Polymeren oder Textilien zugemischt werden. Da sie nicht chemisch gebunden werden, können sie außer bei der Produktion und Verarbeitung durch Auslaugung oder Verdunstung in die Umwelt eingetragen werden.

Die kommerziellen PBDE bestehen hauptsächlich aus drei technischen Mischungen: Penta-, Okta- und Dekabromdiphenylether. Beim technischen Einsatz der PBDE findet zurzeit eine Verschiebung hin zu den höherbromierten Verbindungen statt. Die Produktion der technischen Mischung Pentabromdiphenylether wird stark gedrosselt und teilweise eingestellt, während die Einsatzgebiete für die Dekabromdiphenylether stark erweitert werden. Dekabromdiphenylether wird von der Industrie als unreaktive nicht bioakkumulierbare Verbindung eingestuft. Damit soll dem Umstand Rechnung getragen werden, dass bis vor kurzem in der Umwelt überwiegend niederbromierte PBDE nachgewiesen wurden.

Aus Tab. 14 wird deutlich, dass es sich bei Dekab-BDE als vorwiegend hergestellte Substanz aus der Gruppe der PBDE handelt.

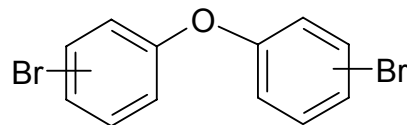
Tab. 14: Geschätzter PBDE Verbrauch Europas im Jahr 1999 [Kuch, Körner u.a., 2001]

Flammschutzmittel	Verbrauch Europa
Penta-BDE	210 t
Okta-BDE	450 t
Deka-BDE	7500 t

2.4.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Die polybromierten Diphenylether werden technisch durch die Bromierung des unpolaren Diphenylethers hergestellt. Von den möglichen 209 Kongeneren (BDE-1 bis BDE-209) werden hierbei nur wenige Einzelverbindungen gebildet. Die PBDE sind hydrophob und aufgrund ihrer hohen Molekülmassen durch niedrige Dampfdrücke gekennzeichnet.

Strukturformel der bromierten Diphenylether



Pentabromdiphenylether

CAS Nr.	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)
Verwendung:	Textilien, PUR

Oktabromdiphenylether

CAS-Nr.	32536-52-0
Schmelzpunkt:	200 °C
Wasserlöslichkeit:	< 1 µg/l
Dampfdruck:	6,59 x 10 ⁻⁵ Pa (techn. Produkt)
Log P _{OW} :	6,29

Verwendung: ABS (Acrylnitrilbutadienstyrol)

Dekabromdiphenylether

CAS Nr. 1163-19-5

Schmelzpunkt: 290 – 306 °C

Wasserlöslichkeit: < 1 µg/l

Dampfdruck: $4,63 \times 10^{-6}$ Pa (techn. Produkt)

Log P_{ow}: 6,265

Verwendung: schlagzähes Polystrol, thermoplastische Polyesther, Polyamid, Textilien

2.4.2 Toxizität

- Humantoxizität

Bei in vitro-Tests zeigten PBDE eine schwach dioxinähnliche Toxizität [Hanberg u.a., 1991]. Hydroxylierte PBDE haben sich als sehr kompetitive Hemmer des Schilddrüsenhormons Thyroxin erwiesen. Hydroxy-PBDE wirken außerdem estrogenartig. [Kuch, Körner u.a., 2001].

- Ökotoxizität

Daten zur Ökotoxikologie der PBDE sind bis jetzt nur im geringem Umfang verfügbar; für weitergehende Darstellungen zur Ökotoxikologie der PBDE sei hier auf die Quellen [Danish EPA 1999] und [Swedish EPA] hingewiesen.

In jüngster Zeit wurde der Einfluss einiger PBDE-Kongenere auf die larvale Entwicklung vom Ruderfußkrebs (*Acartia tonsa*) untersucht. Bei diesem empfindlichen System konnte eine erhebliche Beeinflussung durch die Verbindungen festgestellt werden. In der Tab. 15 werden die Ergebnisse aus [Breitholz u.a., 2001] zusammengefasst.

Tab. 15: Akute Toxizität (LC₁₀ und LC₅₀) von PBDE und Inhibierung der larvalen Entwicklungsrate (EC₁₀ und EC₅₀) in *Acartia tonsa* (nach [Breitholz u.a., 2001] zitiert in [Kuch, Körner u.a., 2001]), Angaben in mg/l

Verbindungen	LC _{10,48h}	EC _{10,5d}	LC _{50,48h}	EC _{50,5d}
BDE-47	0,81	0,0024	2,37	0,0125
BDE-99	0,028	0,0010	0,7	0,0111
BDE-100	0,044	0,00005	0,52	0,0072

2.4.3 Abbauwege

Aus Untersuchungen der Universität Tübingen Zu- und Abläufen von Kläranlagen [Kuch, Körner und Hagemaiyer, 2001] zeigte sich für die PBDE eine Anreicherung an der Partikelphase des Zulaufes von etwa 97:3 gegenüber der flüssigen Phase. Der Hauptanteil der PBDE ist somit an den Schwebstoffen adsorbiert und wird in dieser Form auch während der Prozessführung mit den Klärschlämmen abgeschieden. Der Anteil, der über die Kläranlagenabläufe in die aquatische Umwelt gelangt, scheint von der Verteilungsfunktion zwischen wässriger und fester Phase anzuhängen. Der Vergleich der mittleren Konzentrationen der in der gelösten Form über die Zuläufe eingetragenen PBDE mit den Werten der Abläufe zeigte sehr ähnliche Größenbereiche für Zu- und Abläufe. Individuelle Schwankungen der Ablaufkonzentrationen wurden mit der technischen Ausstattung der Anlagen (z.B. Filter) in Zusammenhang gebracht.

2.4.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Im Rahmen von Untersuchungen in Baden-Württemberg wurden mehrere Kläranlagenzuläufe, Kläranlagenabläufe, Klärschlamm und Fließgewässer 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.

2.5 C₁₀₋₁₃-Chloralkane

Die C₁₀₋₁₃-Chloralkane werden meistens mit dem Synonym Chlorparaffine, das auch im Folgenden verwendet wird, bezeichnet. Es handelt sich um Stoffgemische, die durch Chlorieren von n-Paraffinen (n-Alkanen) bis zu einem Chlorgehalt zwischen 10 und maximal 72 Gewichtsprozent hergestellt werden. Handelsübliche Chlorparaffine sind keine Monosubstanzen, sondern entsprechend ihrer Herstellung aus n-Paraffinfraktionen, Gemische aus mehreren homologen n-Alkanen mit jeweils unterschiedlichen Chlorierungsgraden [BUA Stoffbericht 93, 1992].

Die Chlorparaffine kommen in einem sehr großen Anwendungsbereich zum Einsatz. Die Schwerpunkte sind der Einsatz als Weichmacher in Kunststoffen, Weichmacher und/oder Bindemittel in Lacken und Beschichtungen, Dichtstoffen und Klebmassen, Flammhemmung sowie als Kühlschmiermittel (kaum noch im Einsatz in der BRD (1991)) und Hochdruckschmiermittel zur Metallverarbeitung. Nach Angaben der ehem. Hoechst AG (ohne Hersteller in den neuen Bundesländern) lag die Produktion von Chlorparaffinen 1990/91 insgesamt zwischen 20.000 und 30.000 t/a. In den neuen Bundesländern wurde die Produktion 1991 eingestellt [BUA Stoffbericht 93, 1992].

Die Verwendung von C₁₀₋₁₃Chlorparaffinen wurde und wird in Deutschland und Europa immer weiter eingeschränkt. So besagt der vom Rat der europäischen Gemeinschaft im Juni 2001 erlassene Standpunkt, dass durch einen Anhang an die bestehende Richtlinie 76/769/EWG die Verwendung von kurzkettigen Chlorparaffinen in der Metallverarbeitung und zum Fetten von Leder in Konzentrationen >1 % nicht mehr verwendet werden dürfen.

Weiterhin werden alle verbleibenden Verwendungen von kurzkettigen Paraffinen wie z. B. als Flammschutz, Weichmacher oder Dicht- und Bindemittel bis 1. Januar 2003 nach neuen wissenschaftlichen Erkenntnissen überprüft [BUA Stoffbericht 93, 1992].

2.5.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Die Chlorparaffine werden charakterisiert durch die Kohlenstoffkettenlänge der n-Alkane und durch den Chlorgehalt des Produktes. Bei den Chlorparaffinen, die im Anhang X der EU-WRRL aufgenommen wurden, handelt es sich um die sogenannten kurzkettigen C₁₀₋₁₃ Chlorparaffinen, die zu den Paraffinölen gezählt werden. Die in der Bundesrepublik und Westeuropa handelsüblichen C₁₀₋₁₃ Chlorparaffine besitzen einen Chlorgehalt von 48-71 Gew.-% [BUA Stoffbericht 93, 1992].

Die Chlorparaffine C₁₀₋₁₃ sind bis zu einem Chlorgehalt von 65 % flüssig, höherchlorierte 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].

Tab. 16: Physiko-chemische Eigenschaften einiger Chlorparaffine

[BUA Stoffbericht 93, 1992]

Stoff		Molmasse	log P _{ow} berechnet	Wasserlöslichkeit mg/l
CAS Nummer: 85535-84-8				
Formel	% Chlor	g/mol		
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

2.5.2 Toxizität

Bei einer Grünalge wurde bei einer Effektivitätskonzentration von 570 µg/l von C₁₀₋₁₂-Chlorparaffinen (Chlorgehalt 58 %) eine signifikante Wachstumshemmung (ca. 35 %) bewirkt, bei einer marinen Kieselalge bereits ab 0,02 mg/l.

Für die akute Toxizität eines C₁₀₋₁₂ Chlorparaffins (Chlorgehalt 49 %) an dem marinen Ruderfußkrebs über 96 Stunden wird ein LC₅₀ von 0,06 mg/l nominal berichtet. Für den Süßwasser- und Ostseefisch Ukelei liegen Untersuchungen vor, die (bei Einsatz eines C₁₀₋₁₃ Chlorparaffins mit 49 % Chlorgehalt) über 96 h einen LC₅₀ von > 5000 mg/l ergaben. Aus verschiedenen Versuchen mit Regenbogenforellen errechnete sich eine LC₅₀ von 0,34 mg/l. Weiterhin wurde bei verschiedenen Kleinsäugetieren (Ratten, Mäuse, Meerschweinchen) eine tumorige Wirkung verschiedener Chlorparaffine festgestellt [BUA Stoffbericht 93, 1992].

2.5.3 Abbauege

In Standardtests erwiesen sich Chlorparaffine als biologisch nicht abbaubar. Nach einer mehrwöchigen Adaptionsphase können Mikroorganismen Chlorparaffine bis 50 % Chlorgehalt als alleinige Kohlenstoffquelle in 25 Tagen zu 30 bis 87 % abbauen. Bei Chlorgehalten über 50 % werden die Paraffine nicht als alleinige Kohlenstoffquelle verwertet.

Im Verlauf mehrerer Monate unterliegen Chlorparaffine im Wasser unter umweltrelevanten Bedingungen einer nicht näher untersuchten Veränderung (vermutlich Hydrolyse), deren Ausmaß in Abhängigkeit von der Wasserlöslichkeit bei den kurzkettigen am größten ist [BUA Stoffbericht 93, 1992].

2.5.4 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 und im Meerwasser (Irische See) bis zu 6 µg/l festgestellt. In Süßwasser- und Meeresfischen wurden Chlorparaffinen bis zu 0,2 mg/kg Feuchtgewicht entdeckt [BUA Stoffbericht 93, 1992].

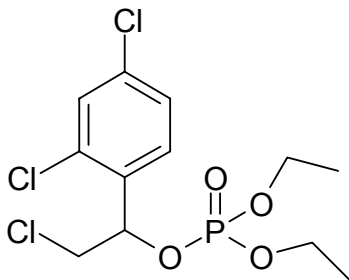
2.6 Chlorfenvinphos

Chlorfenvinphos gehört wie Chlorpyrifos zur Gruppe der Phosphorsäureester und wird als Insektizid im Gemüsebau gegen Fliegen und Motten sowie im Ackerbau gegen den Rapsglanzkäfer eingesetzt. In der BRD sind Pflanzenschutzmittel, die den Wirkstoff Chlorfenvinphos enthalten, zur Zeit 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.

2.6.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyldiethylphosphat ist die chemische Bezeichnung von Chlorfenvinphos, welches ein flüssiger Stoff mit einer Farbe wie Bernstein und einem intensiven Eigengeruch ist. Der log P_{ow} beträgt 3,81.

Strukturformel



Molmasse	359,6 g/mol
Summenformel	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P
CAS	470-90-6

2.6.2 Toxizität

Phosphorsäureester sind bienengefährlich und warmlütertoxisch. Durch Hemmung des Enzyms Acetylcholinesterase kommt es zu einer Anhäufung von Acetylcholin im Organismus, wobei der Parasympathicus übererregt wird. Acetylcholin ist ein sogenannter Transmitter und überträgt Nervenimpulse auf die Muskeln.

2.6.3 Abbauwege

Unter Laborbedingungen wurden Halbwertszeiten (DT_{50}) von Chlorfenvinphos im Boden zwischen 23 und 137 Tagen und DT_{90} -Werte zwischen 220 und 478 Tagen festgestellt. In Ausnahmen wurden auch DT_{50} -Werte von 3 bis 6 Tagen und DT_{90} -Werte von 10 bis 20 Tagen beobachtet. In zahlreichen Freilandstudien lagen die Ergebnisse bei der Anwendung als Granulat zwischen 11-48 Tage (DT_{50}) und 89-159 Tage (DT_{90}) sowie bei der Spritzanwendung zwischen 11-50 Tage (DT_{50}) und 36-167 (DT_{90}) Tage. Bei einer Feldstudie traten als Hauptmetaboliten 2,4-Dichlorphenacylchlorid (max. 10-15 % nach 30-43 Tagen), 2,4-Dichlorbenzoesäure (max. 10-33 % nach 14-36 Tagen) und 2-Hydroxy-4-chlorbenzoesäure (max. 13-22 % nach 28-43 Tagen) auf.

Bei Wasser/Sediment-Untersuchungen wurden für ein lehmiges und sandiges Sediment-System vergleichbare Resultate erhalten. Die DT_{50} -Werte lagen bei 34,5 bzw. 41,6 Tagen. In der Wasserphase wurden DT_{50} -Werte von 29,8 bzw. 26,4 Tagen ermittelt [Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 2002].

2.6.4 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].

2.7 Chlorpyrifos

Chlorpyrifos zählt zu der großen Gruppe der Phosphorsäureester und wird als Insektizid gegen Kohl-, Möhren-, Zwiebel-, Ameisen u. a. Insekten eingesetzt. Chlorpyrifos ist in Deutschland zugelassen und in vielen Handelsprodukten für Haus- und Gartenbereich pur oder in Kombination mit anderen Mitteln enthalten. Chlorpyrifos wirkt als Fraß-, Kontakt- und Atemgift. Es wird auch im Vorratsschutz (gegen Kornkäfer, Pelzkäfer und Mehlmotten) und im Wohnbereich (gegen Wanzen, Schaben, Flöhe, Silberfische, Kleidermotten und Messingkäfer) angewendet.

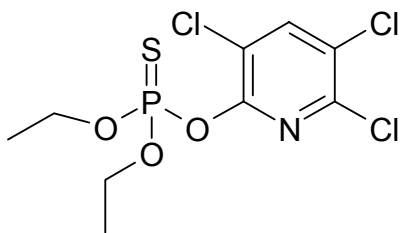
In den USA wird Chlorpyrifos, das durch seine Wirkung als Nervengift in die Kritik geriet, in seiner Anwendung stark eingeschränkt. Im Haus- und Gartenbereich, in Schulen, Kindergärten und Krankenhäuser sollen Produkte, die den Wirkstoff Chlorpyrifos enthalten, nicht mehr eingesetzt werden.

In Österreich konnte im Zeitraum von 1994 bis 1999 der Verbrauch der Organophosphate (Chlorpyrifos, Phosalone und Dimethoate) von 77 t auf 34 t reduziert werden [Umweltbundesamt Österreich, 2001].

2.7.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Die chemische Bezeichnung für Chlorpyrifos ist O-O-Diethyl-O-(3,5,6-trichlor-2-pyridil)thiophosphat. Der reine Stoff liegt in Form von weißen bis strohfarbenen Kristallen mit einem schwachen Geruch nach Mercaptan vor. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 41,5 °C und 44 °C. Chlorpyrifos ist lipophil und mit 2 mg/l kaum wasserlöslich, jedoch gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Der log P_{OW} beträgt 4,96.

Strukturformel



Molmasse	350,6 g/mol
Summenformel	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
CAS	2921-88-2

2.7.2 Toxizität

Phosphorsäureester sind bienengefährlich und warmblütertoxisch. Durch Hemmung des Enzyms Acetylcholinesterase kommt es zu einer Anhäufung von Acetylcholin im Organismus, wobei der Parasympathicus übererregt wird. Acetylcholin ist ein sogenannter Transmitter und überträgt Nervenimpulse auf die Muskeln.

2.7.3 Abbauwege

In Laboruntersuchungen zum Metabolismus von ¹⁴C-2,6-ringmarkiertem Chlorpyrifos im Boden wurden DT₅₀-Werte von 11-160 Tagen (n=9) ermittelt. Der Abbau war von einer weitgehenden Mineralisierung zu Kohlendioxid gekennzeichnet. Als Hauptmetabolit wurde 3,5,6-Trichlorpyridin-2-ol (Pyridinol) mit einer maximalen Konzentration von 38 % der applizierten Radioaktivität nach 14 Tagen bestimmt. Bei Studien zum Abbau unter Freilandbedingungen traten alle Rückstände nahezu ausschließlich in den obersten 10 cm des Bodens auf. Chlorpyrifos ist nicht leicht biologisch abbaubar. Nach 28 Tagen wurden nur 8 - 22 % abgebaut. Der vorwiegend abiotische Abbau und der Verbleib im Wasser/Sediment-System wird durch die

Sorption und Desorption am Sediment, Volatilisierung, Hydrolyse und Photolyse geprägt. In der Wasserphase wurden für Chlorpyrifos DT_{50} -Werte von 3 bzw. 6 Tagen bestimmt [Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 2002].

Von Nagetieren werden 8 % des auf Weizen gespritzten Chlorpyrifos mit dem Kot und 75 % mit dem Urin ausgeschieden [Kacew, Akhtar u.a., 1996].

2.7.4 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].

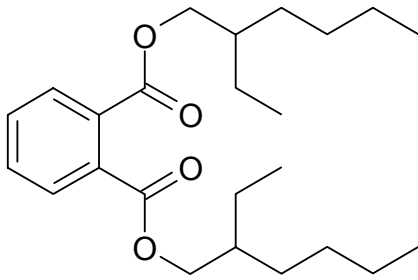
2.8 Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) wird zu 87 % als Weichmacher in Polyvinylchlorid (PVC) eingesetzt. Es zählt zu den äußeren Weichmachern, die nicht chemisch im Kunststoffgerüst gebunden sind. Weiterhin wird DEHP zur Herstellung von Cellulose, Polystyrol, Kautschuk, Schmiermitteln und Pharmazeutika genutzt und findet Anwendung in Lacken, Dispersionen und Farben. Zu den wichtigsten Produzenten, die Phthalate auf dem europäischen Markt anbieten, gehörten im Zeitraum der Datenerhebung für den zitierten Bericht die Bayer AG in Leverkusen, die BASF AG in Ludwigshafen, die Buna AG in Schkopau, Condea Chemie GmbH in Hamburg, Henkel in Düsseldorf, die ehem. Hoechst AG in Frankfurt/Main und die ehem. Hüls AG (jetzt Degussa AG) in Marl [UBA-Forschungsbericht 29828245, 2001]. 1997 wurden in Westeuropa ca. 600.000 t DEHP hergestellt. Auf Grund ihres vielfältigen Einsatzes sind Phthalate in der Umwelt ubiquitär vertreten. Als Emissionsquellen sind die Phthalatproduktion, die PVC-Herstellung und Verarbeitung sowie die Müllverbrennung und –deponierung zu nennen.

2.8.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Bei DEHP handelt es sich um einen Ester der 1,2-Benzodicarbonsäure (Phthalsäure). Di-(2-ethylhexyl)phthalat ist eine farblose, klare Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 384 °C, die nahezu geruchlos ist. Der $\log P_{ow}$ -Wert beträgt 9,64. Die Substanz ist somit praktisch unlöslich in Wasser. DEHP löst sich in organischen Lösungsmitteln.

Strukturformel



Molmasse	390,6 g/mol
Summenformel	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
CAS	117-81-7

2.8.2 Toxizität

Die akute Toxizität von DEHP ist sehr gering. Der orale LD₅₀-Wert bei der Ratte beträgt zwischen 30.600 mg/kg und 34.000 mg/kg [BUA-Stoffbericht 4, 1986]. Bei subakuter und subchronischer Aufnahme höherer Dosierungen von DEHP sind Hoden und Leber die Zielorgane. DEHP wirkte in den meisten in vitro „short-term tests“ nicht mutagen bzw. nicht gentoxisch. Mehrere Studien haben den Hinweis ergeben, dass DEHP – zumindest in hohen Dosisbereichen – ein foetotoxisches und teratogenes Potenzial besitzt. Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit wurde DEHP von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffe, deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission, 2000].

Ökotoxikologisch ist DEHP im Bereich seiner Löslichkeit unwirksam. Trotz des hohen log P_{OW}-Wertes kommt es zu keinen toxischen Effekten als Folge der Bioakkumulation, da die meisten untersuchten Organismen in der Lage waren DEHP bzw. seine Metabolite innerhalb weniger Tage auszuscheiden. DEHP ist schwach wassergefährdend (WGK 1).

2.8.3 Abbauwege

DEHP ist unter aeroben Bedingungen in einem Konzentrationsbereich von 20 µg/l bis 2000 mg/l im Wasser, Sediment und Boden biologisch abbaubar. Nach entsprechend langer Adaptation ist sogar ein vollständiger (ultimate) Abbau festgestellt worden. Der anaerobe Abbau kann auch bis zur vollständigen Mineralisierung erfolgen. Jedoch findet dieser Abbau wesentlich langsamer statt. Aufgrund der physikalisch-chemischen Daten des DEHP kommt dem Photoabbau als Eliminationspfad eine vermutlich nur untergeordnete Bedeutung zu.

2.8.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Im Auftrag des Umweltbundesamtes wurden vom Landesumweltamt 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 1200 ng/l gefunden. Extrem hohe Werte von 560 µg/l wurden in Regenrückhaltebecken detektiert (Abb. 6). Es konnte auch nachgewiesen werden, dass es zu einer fast vollständigen DEHP-Reduzierung im Verfahren der Kläranlage kommt. So wurde im Zulauf einer Kläranlage eine Konzentration von 45.000 ng/l gemessen, im Ablauf nur noch 80 ng/l. Es ist allerdings zu vermuten, dass DEHP nicht vollständig abgebaut, sondern am Klärschlamm adsorbiert wird.

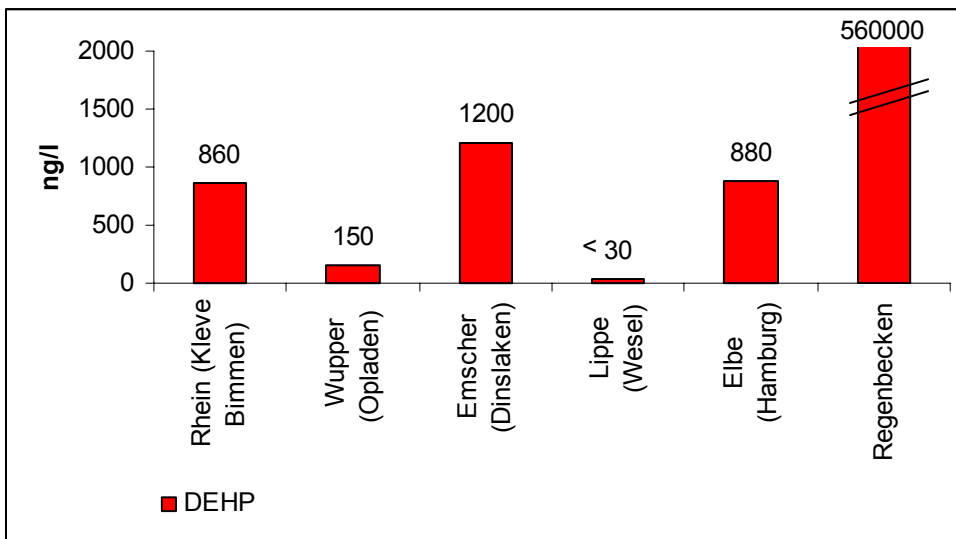


Abb. 6: DEHP-Konzentrationen in Flüssen [UBA-Forschungsbericht 29828245, 2001]

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. In Tab. 17 sind für den Zeitraum 1998 bis 1999 die Ergebnisse der DEHP-Einzeluntersuchungen als Median und Maximalwert tabelliert.

Tab. 17: DEHP im Sediment und Wasser der Elbe bzw. im Sediment der städtischen Gewässer [Gewässergütebericht Hamburg, 1999]

	N	Median	Maximum
Sediment Elbe [µg/kg TS]	4	1.235	2.730
Sediment städt. Gewässer [µg/kg TS]	6	2.765	18.590
Wasserproben [µg/l]	5	51,9	676

2.9 Diuron

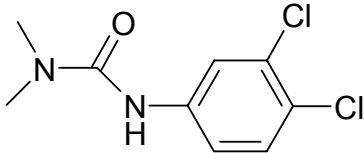
Diuron ist ein Totalherbizid, welches in Deutschland beschränkt zugelassen ist. Die Anwendung ist seit 1997 auf Gleisanlagen verboten sowie auf nicht versiegelten Flächen (Wege, Plätze, sonstiges Nichtkulturland), die mit Schlacke, Splitt, Kies und ähnlichen Materialien befestigt sind und daher die Gefahr einer unmittelbaren oder mittelbaren Abschwemmung in Gewässer, Kanalisation, Drainagen, Straßenabläufe oder Regen- und Schmutzwasserkanäle besteht. Anwendung findet Diuron im Obst- und Weinanbau.

Momentan wird die Wiedezulassung von Diuron im Bereich von Gleisanlagen kontrovers diskutiert. Die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) in Braunschweig und das Umweltbundesamt (UBA) in Berlin haben der Bundesregierung vorgeschlagen, sich für eine Lockerung des Verbotes einzusetzen. Aus Gründen der langfristigen Sicherheit der Bahnstrecken soll der Einsatz von Diuron wieder ermöglicht werden. Grundlage für diese Empfehlung sind neue wissenschaftliche Erkenntnisse. Sie zeigen, dass die Risiken der Anwendung von Diuron auf Gleisanlagen geringer sind als befürchtet. Hinzu kommt, dass es keine wirksamen Alternativen zu Diuron gibt. Seit dem Verbot der Anwendung des Totalherbizids Diuron auf Gleisanlagen kommt es zunehmend zu Problemen mit einem deutlich zu starken Pflanzenbewuchs an den Gleisen. Durch diese Verkräutung sieht die Bahn die langfristige Sicherheit der Bahnstrecken gefährdet. Die zur Zeit zugelassenen Blattherbizide und alternativen Verfahren können die Sicherheit nicht gewährleisten [Presseinformation, 2000]. Dagegen bekräftigt Bayerns Umweltminister, dass das Diuron-Verbot bleiben muss, da eine Fresenius-Studie die Gefahren für das Grundwasser beim Einsatz von Diuron bestätigt. Das Institut Fresenius hatte im Auftrag der Deutschen Bahn AG die Auswirkungen von Gleisspritzungen auf das Grundwasser untersucht. Danach besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Aufbringen von Diuron und seinem Auftreten im Grundwasser. Selbst vier Jahre nach dem Anwendungsverbot lässt sich Diuron noch immer in zahlreichen Messstellen entlang von Gleisanlagen nachweisen. [Presseinformation, 2001].

2.9.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Diuron steht für 1-(3,4-Dichlorphenyl)-3,3-dimethylharnstoff und gehört zu der Gruppe der Phenylharnstoffderivate. Diuron ist ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 158-159 °C und einer Wasserlöslichkeit von 42 mg/l. Der log P_{OW} beträgt 2,68.

Strukturformel



Molmasse	233,1 g/mol
Summenformel	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
CAS	330-54-1

2.9.2 Toxizität

Nach Angaben der amerikanischen Umweltbehörde EPA kann Diuron Geburtsschäden hervorrufen. Die Abbauprodukte des Stoffes können Blutarmut bewirken und den Sauerstofftransport blockieren. Die Europäische Kommission hat Diuron den Stoffen zugeordnet, bei denen aus experimentellen Studien (in vitro) eine potenzielle Wirkung und somit ein dringender Verdacht einer hormonellen Wirksamkeit in Organismen abgeleitet werden kann (Kategorie 2) [European Commission, 2000]. Diuron ist in die Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) und in der Gefahrstoffverordnung als gesundheitsschädlich eingestuft.

2.9.3 Abbauwege

Diuron wird in der biologischen Kläranlage nicht abgebaut. Auf befestigten Flächen findet ein Abbau ebenfalls nicht statt. In einem dreijährigen Feldversuch auf Parabraunerden aus Löß wurde gezeigt, dass auch bei regelmäßiger Anwendung praxisüblicher Aufwandmengen von 2-3 kg/ha keine Akkumulation biologisch wirksamer Rückstände des Herbizides Diuron zu erwarten ist. Nach der Frühjahrsapplikation findet im Sommerhalbjahr ein schneller Abbau der Rückstände statt. Die Beschreibung der Abnahme mit einer Funktion 1. Ordnung ergibt DT₅₀-Werte von 14-30 Tagen. Bei Rückstandsgehalten von 1600-2900 µg/kg Boden (0-5 cm Tiefe) unmittelbar nach der Spritzung waren ein Jahr nach der jeweiligen Applikation noch Rückstände von 46-77 µg/kg Boden in dieser Tiefe nachweisbar. Die verbleibenden Rückstände wurden im Lauf der Zeit zunehmend immobilisiert, so dass auch vier Jahre nach der Anwendung noch geringe Rückstandsgehalte festgestellt werden konnten [Pätzold und Brümmer, 1997].

Diuron bildet im Boden unter aeroben Bedingungen als Metabolit das Desmethylderivat mit maximal ca. 25 % nach einem Jahr. Die Mineralisierungsraten liegen bei 3-26 %, während nicht extrahierbare Rückstände zu 30 % nach ca. einem Jahr gebildet werden. Unter anaeroben

Bedingungen wird Diuron kaum abgebaut [Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 2002].

2.9.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Diuron gehört zu den am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen. 1999 wurde Diuron im Grundwasser in 14 Bundesländern insgesamt an 2615 Messstellen untersucht. Davon konnte an 2563 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 [Umweltdaten Deutschland, 2002]. Tab. 18 stellt diese Ergebnisse den Werten aus den Jahren zuvor gegenüber. Die relative Häufigkeit der Grenzwertüberschreitungen hat sich im Lauf der vier 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 > 0,1 µg/l befindet sich Diuron in den Jahren 1996 und 1997 auf Platz sechs, fällt im nachfolgenden Jahr auf die siebte Stelle und nimmt 1999 den fünften Platz ein [Umweltbundesamt A, 2002].

Tab. 18: Diuronbefunde im Grundwasser in Deutschland [Umweltbundesamt A, 2002]

Jahr	Anzahl Länder*	Anzahl der Messstellen				
		insgesamt untersucht	höchster Messwert je Messstelle			
			nicht nachgewiesen	nachgewiesen ≤ 0,1 µg/l	nachgewiesen > 0,1 µg/l	relative Häufigkeit
1996	11	4073	3981	67	25	0,6%
1997	13	3367	3316	24	27	0,8%
1998	12	1658	1624	18	16	1,0%
1999	14	2615	2563	27	25	1,0%

* Anzahl der Bundesländer, die Untersuchungen auf Diuron im Grundwasser vorgenommen haben

Die Grundwasserbelastung durch Diuron in NRW gibt Tab. 19 wieder. In der Zeit von 1990 bis 1995 liegt Diuron in der Rangfolge der PSM mit den häufigsten positiven Befunden an siebter Stelle und fällt in der Periode von 1993 bis 1999 auf den neunten 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. 19: Diuronbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002].

Zeitraum	Anzahl der Messstellen	< BG	> BG ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l ≤ 1 µg/l	> 1 µg/l	% positiver Befunde
1990 - 1995	849	832	10	6	1	2,0
1993 - 1999	1221	1205	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 2199 Messstellen nachgewiesen werden. Der Maximalwert lag bei 0,49 µg/l, der Median < 0,05 µg/l.

Bei der Beprobung verschiedener Fließgewässer in Baden-Württemberg im Zeitraum von 1994 bis 2000 konnte keine Abnahme der Diuron-Konzentration im Neckar festgestellt werden. Die LAWA-Zielvorgabe von 0,05 µg/l zum Schutz der aquatischen Lebewesen wird jedes Jahr im Anwendungszeitraum überschritten (Tab. 20). Für das Jahr 2000 lagen 35 % der Proben 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].

Tab. 20: 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

* LAWA-Zielvorgabe für die aquatische Lebensgemeinschaft

2.10 Endosulfan

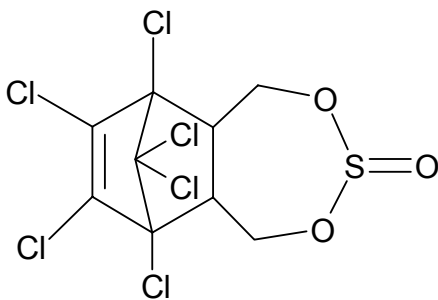
Endosulfan ist ein Insektizid und Akarizid (Kontakt- und Fraßgift) und wird seit 1956 weltweit in großen Mengen eingesetzt. Es findet im Pflanzenschutz und Forst gegen beißende und saugende Insekten Verwendung. In der BRD ist Endosulfan seit den 80er Jahren nicht mehr zugelassen, da es stark fischgiftig ist. Im April 2002 wurde es in Kolumbien verboten. Dort haben durch den langjährigen Einsatz von Endosulfan in Kaffeeplantagen hunderte Arbeiter

gesundheitliche Schäden erlitten. Es kam auch wiederholt zu Todesfällen, die auf den Einsatz von Endosulfan zurückgeführt wurden (PAN-Germany). Technisches Endosulfan besteht aus zwei Isomeren (α -, β -) im Verhältnis 64:36. Die Produktionsmenge betrug in der BRD Mitte der 90er Jahre etwa 2.500 t/a [UBA-Forschungsbericht 10350123]. Einziger deutscher Hersteller ist die AgrEvo GmbH (vormals Hoechst AG) in Frankfurt. Ausgangsstoff bei der Synthese von Endosulfan ist Hexachlorcyclopentadien.

2.10.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Endosulfan hat die IUPAC-Bezeichnungen (1,4,5,6,7,7-Hexachlor-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylenbismethylen)sulfit oder 6,7,8,9,10,10-Hexachlor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxid. Reines Endosulfan ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, wogegen die technische Substanz eine gelb-braune Farbe besitzt. Der Schmelzpunkt von technischem Endosulfan liegt zwischen 70 °C und 100 °C.

Strukturformel



Molmasse	406,9 g/mol
Summenformel	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S
CAS	115-29-7
CAS, α -Isomer	959-98-8
CAS, β -Isomer	33213-65-9

Der log P_{ow}-Wert für Endosulfan beträgt 3,55 - 3,62 und die Wasserlöslichkeit 0,32 mg/l bei 22 °C.

2.10.2 Toxizität

Nach der Gefahrstoffverordnung ist Endosulfan als giftig zu kennzeichnen. Es besitzt eine schädigende Wirkung auf die Haut, Schleimhäute der Atemwege und Augen. Beim Menschen zeigen sich Symptome in Form von Kopfschmerzen, Benommenheit, Desorientierung und krampfartige Anfälle. Endosulfan ist sehr giftig für Wasserorganismen und schädlich für Vögel und Bodenorganismen. In aquatischen Systemen sind Langzeitwirkungen möglich. Endosulfan ist in der Wassergefährdungsklasse 3 eingestuft. Es reichert sich in der Nahrungskette des Menschen an, vor allem in Fischen. Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit wurde Endosulfan von der Europäischen Kommission der Kategorie 2 (Stoffe, bei denen aus

experimentellen Studien eine potenzielle Wirkung und somit ein dringender Verdacht einer hormonellen Wirksamkeit in Organismen abgeleitet werden kann) zugeordnet [European Commission, 2000].

2.10.3 Abbauwege

Endosulfan ist im Boden mäßig persistent mit einer durchschnittlichen Halbwertszeit von 50 Tagen, wobei die zwei Isomere unterschiedliche Abbauraten haben. Die Halbwertszeit des α -Isomers beträgt 35 Tage und die des β -Isomers 150 Tage unter neutralen Bedingungen. Beide molekularen Formen sind unter sauren Bedingungen beständiger [EXTOXNET]. Der Abbau im Boden findet durch Pilze und Bakterien statt. Da Endosulfan wenig wasserlöslich ist, geschieht der Transport im Boden hauptsächlich nach Adsorption an Partikel.

2.10.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Obwohl Endosulfan aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit im Boden nicht sehr mobil ist und zudem in der BRD keine Zulassung mehr hat, werden noch Rückstände im Grundwasser nachgewiesen [WWF-Studie 2002]. Im Zeitraum 1996 bis 1998 wurden die Zielvorgaben von α -Endosulfan 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 Endosulfankonzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen [Spengler, 2001].

2.11 Hexachlorbenzol

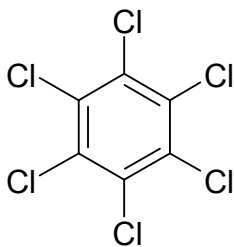
Hexachlorbenzol (HCB) ist eine Grundchemikalie in Forschung und Technik. HCB fand vor allem als Ausgangsprodukt für chemische Synthesen Verwendung, wie z. B. in der Synthese von Pentachlorthiophenol (Ausgangsprodukt in der Gummiindustrie), in der Herstellung von Pentachlorphenol (Holzschutzmittel) und in der pyrotechnischen Industrie (militärische Zwecke). Des Weiteren entsteht es als unbeabsichtigtes Nebenprodukt bei einer Vielzahl von Produktionsprozessen (z.B. bei der Herstellung von Pestiziden oder chlororganischen Verbindungen wie Tetrachlorethylen). So waren 77 % der produzierten 4130 t HCB 1984 in den USA unerwünschtes Beiprodukt [Rippen, 1995]. Die jährliche Produktionsmenge in der BRD lag 1990 bei ca. 1500 t. HCB wurde auch als fungizides Saatgutbeizmittel (seit 1977 verboten) und als Pestizid (seit 1980 verboten) eingesetzt [Stoffbericht HCB, 1995].

2.11.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

HCB ist eine farblose, kristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt von 230 °C, die bei Normaldruck ab 90 °C leicht sublimiert werden kann. Die Kristalle sind praktisch unlöslich in Wasser, kaum löslich in kalten Alkoholen, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und gut löslich in heißem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Diethylether. Dies entspricht dem hohen $\log P_{ow}$ Wert von 5,73.

HCB besitzt einen relativ geringen Dampfdruck, ist aber in Gegenwart von Wasserdampf selbst bei niedrigen Temperaturen außerordentlich flüchtig. So verflüchtigt sich HCB schnell aus klaren, wässrigen Lösungen. In Gegenwart suspendierter Teilchen wird dieser Prozess durch die starke Adsorption von HCB an die Partikel deutlich verringert.

Strukturformel



Molmasse	284,8 g/mol
Summenformel	C ₆ Cl ₆
CAS	118-74-1

2.11.2 Toxizität

HCB besitzt eine relativ niedrige akute Toxizität [Fränzle u.a., 1982]. HCB ist gering hautreizend und nicht augenreizend. Aufgrund seiner hohen Lipophilie wird HCB jedoch im Organismus, insbesondere in stark fetthaltigen Geweben und Gewebeflüssigkeiten, akkumuliert. Es reichert sich im Verlauf der Nahrungskette an und kann somit zu einer Gefährdung des Menschen führen. Obwohl keine epidemiologischen Beweise für die Humankarzinogenität von HCB vorliegen, muss bei vorsichtiger Deutung der Tierversuche davon ausgegangen werden. Karzinogen wirkt HCB bei Maus, Hamster und Ratte. Die orale Verabreichung von HCB führte bei allen Spezies zu Lebertumoren. HCB gilt als Tumor-Promotor, wirkt vermutlich aber nicht mutagen [Stoffbericht HCB, 1995]. Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit wurde HCB von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffe, deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission, 2000].

2.11.3 Abbauwege

HCB ist in der Umwelt sehr persistent. In Quell-, Fluss- und Meerwasser findet nur eine geringe mikrobielle Transformation bzw. kein Abbau statt. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit liegt HCB an Partikel adsorbiert im Gewässer vor. Daher ist HCB in erhöhter Konzentration im Sediment zu finden. Die Halbwertszeit im Boden beträgt 2 Jahre. Bei der Klärschlammbehandlung konnte unter anaeroben Bedingungen mit angereicherten Kulturen eine fast vollständige Reduktion zu 1,3,5-Trichlorbenzol festgestellt werden [Rippen, 1995].

2.11.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

HCB wird auf Grund des hydrophoben Charakters bei der Abwasserreinigung am Klärschlamm gebunden und wird 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. 21 die gemessenen HCB-Konzentrationen dargestellt [Müller, 1982].

Tab. 21: HCB-Konzentrationen in Klärschlämmen aus verschiedenen Schweizer Kläranlagen [Müller, 1982]

Kläranlage	Trocken- gewicht [%]*	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. 7 exemplarisch für den Rhein zeigt [Greve, 1986]. In der Elbe bei Hamburg wurden in den Jahren 1992 bis 1998 HCB-Konzentrationen im Bereich von > 1 bis 20 ng/l gemessen, wobei im Jahr 1996 drei Ausreißer auftraten mit Werten bis < 45 ng/l. Die Zielvorgabe der LAWA für HCB von 1 ng/l [LAWA, 1998] wurde somit im gesamten

Messzeitraum überschritten. Das Qualitätsziel für Hexachlorbenzol für Oberflächengewässer wurde in der RL 86/280/EWG ab 1990 mit 0,03 µg/l festgelegt.

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.

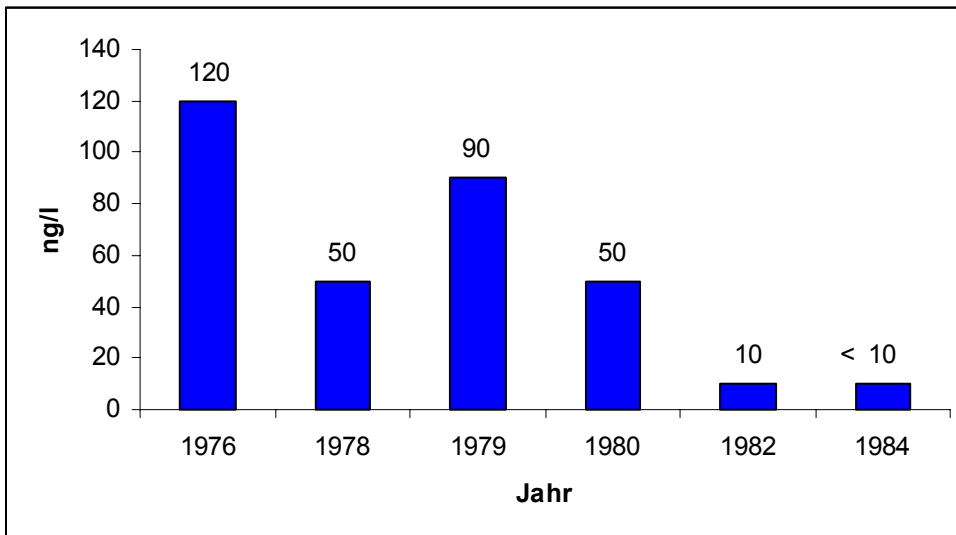


Abb. 7: Nachweis von HCB im Rhein (NL), Jahresmittelwerte, incl. susp. Teilchen
[Greve, 1986]

Schwebstoffproben aus dem Oberrhein bei Iffezheim zeigten im Jahr 2000 HCB-Belastungen im Bereich von 26 – 450 µg/kg (N=6) [AWBR, 2000] und liegen somit teilweise deutlich über der LAWA-Zielvorgabe von 40 µg/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].

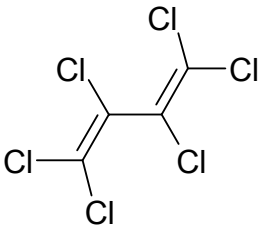
2.12 Hexachlorbutadien

Hexachlorbutadien (HCBd) fällt in Deutschland als Nebenprodukt bei der Herstellung von Tetrachlorethen (PER) und Tetrachlormethan (TETRA) im Niederdruck-Chlorolyseverfahren in Konzentrationen von 0,2–0,5 % an, das entspricht einer HCBd-Menge von 550 – 1400 t/a (bezogen auf die Produktionsmenge von 1990). Das entstehende HCBd wird weder in Deutschland noch in der EG weiterverarbeitet. Es wird thermisch entsorgt.

2.12.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Hexachlor-1,3-butadien ist eine farblose ölige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 212 °C und einem schwach terpentinähnlichen Geruch. HCBd ist in Wasser schwer löslich. Die gegen Säure und Basen beständige Verbindung ist chemisch sehr stabil. Der $\log P_{ow}$ beträgt 4,78.

Strukturformel



Molmasse	260,8 g/mol
Summenformel	C ₄ Cl ₆
CAS	87-68-3

2.12.2 Toxizität

Bei Algen und wirbellosen Tieren konnte eine Akkumulation von HCBd festgestellt werden. An Sedimenten und Böden kommt es ebenfalls zu einer Anreicherung. Jedoch wurde keine nennenswerte Akkumulation in Nutzpflanzen beobachtet wie auch keine Hinweise auf eine Anreicherung in der Nahrungskette vorliegen.

Beim Menschen wird HCBd auf Grund der lipophilen Eigenschaften leicht durch die Haut, den Magen-Darm-Trakt und die Lunge aufgenommen. In Tierversuchen wurde gezeigt, dass die Niere durch HCBd geschädigt wird.

2.12.3 Abbauwege

Der Abbau von HCBd ist noch nicht vollständig untersucht. So liegen zum potenziell aeroben biologischen Abbau noch keine aussagefähigen Ergebnisse vor, ebenso nicht zum Abbau im Boden. Die bisherigen Untersuchungen lassen jedoch vermuten, dass HCBd weder aerob noch anaerob biologisch gut abbaubar ist.

Unter Umweltbedingungen ist ein hydrolytischer und photochemischer Abbau von HCBd kaum zu erwarten. HCBd ist auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften als ein aus der Hydrosphäre leicht flüchtiger Stoff anzusehen, jedoch führt der hohe P_{ow} -Wert zu einer Sorption an Schwebstoffen und Sedimenten.

Für die Verweildauer von HCBd in der Hydrosphäre ergibt sich unter Annahme einer Kinetik 1. Ordnung eine Halbwertszeit von 3-30 Tagen in Flüssen und von 30 – 300 Tagen in Seen und Grundwasser [BUA-Stoffbericht 62, 1991].

2.12.4 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 $\leq 0,01 \mu\text{g/l}$ betragen. Die maximal nachgewiesene Konzentration lag 1986 in der Lippe bei $1 \mu\text{g/l}$ [LWA 1987, 1989, 1990]. Höhere Konzentrationen wurden hingegen in Sedimenten und Schwebstoffen gefunden. In Sedimentproben der Lippe lagen die nachgewiesenen Konzentrationen abhängig von der Probenahmestelle zwischen < 1 und $220 \mu\text{g/kg}$ Trockensubstanz (Abb. 8).

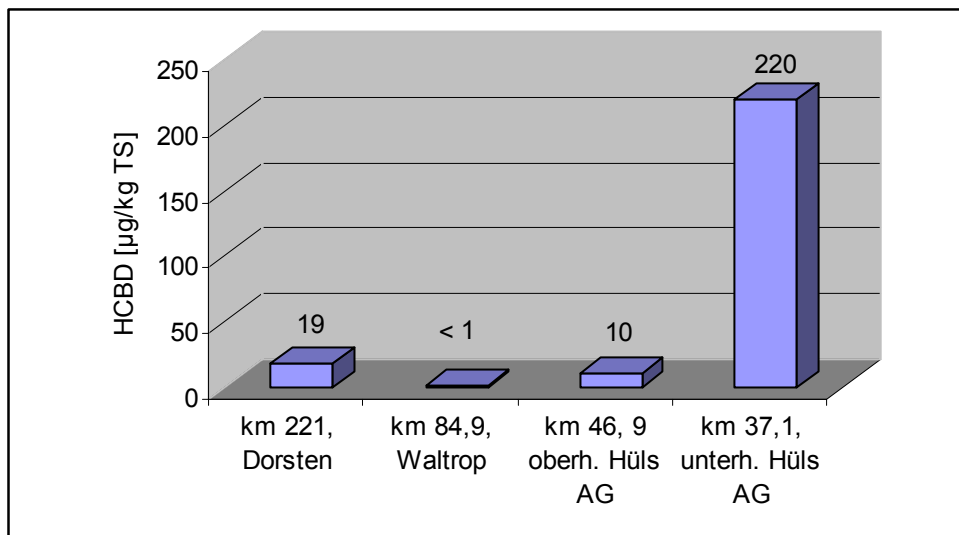


Abb. 8: Konzentrationen von HCBd [$\mu\text{g/kg TS}$] in Lippesedimenten in 1988/1989 [BUA-Stoffbericht 62, 1991]

Das Qualitätsziel für Oberflächengewässer wurde in der RL 86/280/EWG mit $0,1 \mu\text{g/l}$ festgelegt.

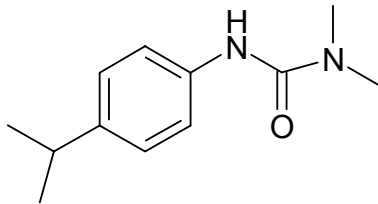
2.13 Isoproturon

Isoproturon, ein Herbizid aus der Gruppe der Harnstoffderivate, wird gegen einjährige Gräser sowie Unkräuter eingesetzt. Anwendung findet es vor allem in Getreidekulturen. Laut dem Industrieverband Agrar (IVA) lag die produzierte Wirkstoffmenge in Deutschland im Jahr 2000 für die Gruppe der Herbizide bei 36.838 t. Der prozentuale Anteil an Isoproturon an der Gesamtherbizidwirkstoffmenge ist weder über den Industrieverband zu erhalten, noch ist die Industrie gewillt, diese Mengen bekannt zu geben.

2.13.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Isoproturon mit der chemischen Bezeichnung 3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff ist ein farbloser und geruchloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 155-156 °C. Die Löslichkeit in Wasser beträgt 65 mg/l bei Normalbedingungen, der log P_{OW} ist 2,87.

Strukturformel



Molmasse	206,3 g/mol
Summenformel	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O
CAS	34123-59-6

2.13.2 Toxizität

Isoproturon ist akut kaum giftig. Aus Tierversuchen gibt es keine Hinweise auf hautreizende oder allergisierende Wirkungen und keine Hinweise auf Neuro-, Fetotoxizität, Teratogenität oder Mutagenität. Bei hohen Dosierungen wurde eine kanzerogene Wirkung nachgewiesen.

In einer Studie zur Neurotoxizität von Isoproturon bei Mäusen wurde, nach Dosen im g/kg-Bereich, ein hemmender Effekt auf den zentral gesteuerten Bewegungsablauf und eine sedative Wirkung auf das Zentralnervensystem festgestellt [Sarkar und Gupta, 1993].

In einer anderen Studie fanden sich bei dreiwöchiger Applikation bis zur höchsten getesteten Dosis (300 mg/kg) keine Hinweise auf ein neurotoxisches Potenzial (Hühnchentest).

Im SCE-Test (Sister chromatid exchange) konnten keine Anhaltspunkte für ein genotoxisches Potenzial von Isoproturon festgestellt werden [Dunkelberg und Edenharder, 1994]. Auch im Salmonella/Mikrosomentest sowie im Mikronukleus-Test konnten weder eine mutagene Aktivität noch eine signifikant erhöhte Anzahl von Mikronuklei nachgewiesen werden.

Nach oraler Aufnahme findet bei Säugern eine rasche und weitgehend vollständige Resorption und schnell einsetzende Ausscheidung statt. Die Ausscheidung erfolgt überwiegend renal in Form von Konjugaten mit noch intakter Harnstoffstruktur am Ring. Die biochemische Umwandlung setzt sowohl an den Methylgruppen als auch über Oxidation der Isopropylgruppe an [Industrieverband Agrar e.V., 1990].

2.13.3 Abbauewege

Isoproturon wird im Boden abgebaut, wobei jedoch die Abbauleistung stark abhängig ist von der Jahreszeit und der Bodenfeuchte. In Laborversuchen konnte in nicht sterilisiertem Oberboden ein Abbau bis auf 2 % der Ausgangskonzentration innerhalb von 100 Tagen gemessen werden, wohingegen im Unterboden nach 100 Tagen noch 59 % nachgewiesen wurden.

2.13.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Isoproturon gehört zu den am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen. 1999 wurde Isoproturon im Grundwasser in 14 Bundesländern insgesamt an 2803 Messstellen untersucht. Davon konnte an 2765 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 [Umweltdaten Deutschland, 2002]. Tab. 22 stellt diese Ergebnisse den Werten aus den Jahren zuvor gegenüber. Die relative Häufigkeit der Grenzwertüberschreitungen hat sich in den genannten vier 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 > 0,1 µg/l befindet sich Isoproturon 1999 wieder an elfter Stelle, wie bereits 1996. In den dazwischen liegenden Jahren nimmt Isoproturon jeweils den zehnten Platz ein [Umweltbundesamt Österreich, 2002].

Tab. 22: Isoproturonbefunde im Grundwasser in der BRD [Umweltbundesamt Österreich, 2002]

Jahr	Anzahl Länder*	Anzahl der Messstellen				
		insgesamt untersucht	höchster Messwert je Messstelle			
			nicht nachgewiesen	nachgewiesen ≤ 0,1 µg/l	nachgewiesen > 0,1 µg/l	relative Häufigkeit
1996	10	4516	4461	43	12	0,3
1997	13	5450	5409	29	12	0,2
1998	11	1944	1918	18	8	0,4
1999	14	2803	2765	32	6	0,2

* Anzahl der Bundesländer, die Untersuchungen auf Isoproturon im Grundwasser vorgenommen haben.

Die Grundwasserbelastung durch Isoproturon in NRW gibt Tab. 23 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 Isoproturon in der Rangfolge der PSM mit den häufigsten positiven Befunden an neunter Stelle und steigt in der Zeitspanne 1993 - 1999 auf Platz 7 [Grundwasserbericht NRW, 2002].

Tab. 23: Isoproturonbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002].

Zeitraum	Anzahl der Messstellen	< BG	> BG ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l ≤ 1 µg/l	> 1 µg/l	% positiver Befunde
1990 - 1995	861	849	10	1	1	1,4
1993 - 1999	1215	1197	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 2212 Messstellen nachgewiesen werden [Grundwasserschutz 16, 2001]. Der Maximalwert lag bei 0,85 µg/l, der Median < 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 (Tab. 24). 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].

Tab. 24: 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

* LAWA-Zielvorgabe für die aquatische Lebensgemeinschaft

2.14 Lindan

Lindan kommt, oft zusammen mit seinen Isomeren α - und β -Hexachlorcyclohexan (HCH), durch den jahrzehntelangen Einsatz als Insektengift in der Land- und Forstwirtschaft sowie zur Schädlingsbekämpfung in Speichern und als Zusatz in Holzschutzmitteln inzwischen praktisch überall in Spuren in unserer Umwelt vor. Damit hat jeder eine gewisse Grundbelastung mit dieser Substanz. Der Einsatz als Insektengift erfolgte oft in Form von Sprays und Pulvern.

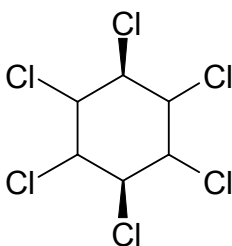
Lindan wurde erstmals 1825 hergestellt. Die insektiziden Eigenschaften des HCH wurden 1935 entdeckt; seit 1942 wird es zur Schädlingsbekämpfung vermarktet. Über die weltweiten Produktionsmengen liegen nur lückenhafte Angaben vor: Die jährliche US-Produktion betrug 1963 ca. 3.100 Tonnen, 1976 wurde sie auf 500 - 2.000 Tonnen geschätzt. In Japan erreichte die Produktion mit fast 46.000 Tonnen in 1968 ihren Höhepunkt und ging danach zurück. Größter deutscher Hersteller war die Firma Boehringer Ingelheim KG, die in ihrem Hamburger Werk jährlich 12.500 Tonnen Roh-HCH (entsprechend 1.500 Tonnen Lindan) produzierte (Greenpeace). Obwohl bei der Synthese der eigentliche Wirkstoff Lindan nur mit einer Ausbeute von 15% gebildet wird, wurde lange Zeit das bei der technischen Synthese gebildete Stoffgemisch als Insektizid verwendet. Daher wird heute nicht nur das Lindan, sondern auch die teilweise noch schwerer abbaubaren Isomeren α -HCH und β -HCH ubiquitär nachgewiesen.

Seit 1980 darf Lindan in der Bundesrepublik nur noch isomerenrein als Fraß- und Kontaktgift verwendet werden. Heute wird es noch bei der Bekämpfung von Borkenkäfern und in der Humanmedizin als Mittel gegen Kopfläuse eingesetzt. Die Herstellung von technischem HCH ist seit 1988 in der Bundesrepublik Deutschland verboten. Im Januar 2001 beschloss die EU-Kommission, dass Lindan zukünftig innerhalb der EU für den Einsatz in der Landwirtschaft nicht mehr vermarktet werden darf (Richtlinie 91/414).

2.14.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Lindan ist ein Feststoff, in dem das γ -Isomer des Hexachlorcyclohexans (HCH, ein monocyclischer chlorierter Kohlenwasserstoff) zu mindestens 99 % enthalten ist. Der Schmelzpunkt beträgt 112,5 °C und der $\log P_{OW}$ 3,72. Technisches HCH enthält neben einer Reihe unwirksamer Isomere (65 bis 70 % α -HCH, 10 % β -HCH, 7 % δ -HCH) zu etwa 15 % das γ -Isomer, welches nur insektizid wirksam ist. Lindan ist schlecht in Wasser löslich, jedoch leicht in organischen Lösungsmitteln wie Aceton oder aromatischen und chlorierten Lösungsmitteln.

Strukturformel



Molmasse	290,8 g/mol
Summenformel	$C_6H_6Cl_6$
CAS	58-89-9

2.14.2 Toxizität

Für Lindan wurden folgende Werte als Hintergrundbelastung festgestellt: $< 0,025 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Luft), $< 0,1 \text{mg}/\text{kg}$ (Hausstaub) und $< 0,1 \text{mg}/\text{kg}$ (Holz). Bis zu folgenden Konzentrationen besteht nach derzeitigem Kenntnisstand kein Handlungsbedarf: $< 0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Luft), $< 0,2 \text{mg}/\text{kg}$ (Hausstaub) und $< 5 \text{mg}/\text{kg}$ (Holz). Bei nachfolgenden Werten besteht unmittelbarer Handlungsbedarf, da auf Dauer mit gesundheitlichen Schwierigkeiten zu rechnen ist: $> 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Luft), $> 1 \text{mg}/\text{kg}$ (Hausstaub) und $> 20 \text{mg}/\text{kg}$ (Holz).

Lindan ist hochgiftig für aquatische Organismen, giftig für Säuger und giftig bis ungiftig für Vögel (abhängig von der Vogelart). In Laborstudien zeigte sich, dass Lindan negative Auswirkungen auf die Fruchtbarkeit, Eiproduktion und Eischalendicke der Vögel haben kann. Für Bodenorganismen (z.B. Regenwürmer) ist Lindan giftig, für Bienen und viele andere Nützlinge sehr giftig.

Lindan wird bevorzugt im Fettgewebe (z.B. Nierenfett) gespeichert und reichert sich somit in der Nahrungskette an. Allerdings wird es wieder ausgeschieden, wenn eine Unterbrechung der Exposition erfolgt.

Beim Menschen zeigen sich bei einer Belastung folgende Symptome: Muskelschmerzen, Einfluss auf das Knochenmark bis zur Schädigung und Auswirkungen auf die Blutbildung. Es kann zu schweren Symptomen wie amyotrophe Lateralsklerose, Parkinsonismus und Multipler Sklerose kommen. Der Einfluss auf das Immunsystem führt im Tierversuch zur Hemmung der Antikörperbildung. Bei Arbeitern in der HCH-Produktion wurden ca. 20% weniger Lymphozyten gezählt. Lebererkrankungen können ebenfalls durch Lindan und seine Homologe hervorgerufen werden. Symptome chronischer Belastung sind neben Abmagerung und Degeneration der Herz- und Skelettmuskulatur auch fettige Degeneration von Milz und Leber sowie Leberschäden. In einigen Fällen wurden allergische Reaktionen beobachtet. Die leberkrebsauslösende Wirkung ist zur Zeit noch umstritten. Vermutlich wirkt Lindan als Tumor-Promotor. Die Speicherung erfolgt vor allem im Fettgewebe, weniger ausgeprägt im Gehirn, der Leber und im Blut. Die Ausscheidung erfolgt nach Metabolisierung über den Harn (verschiedene Chlorphenole, Chlorbenzole).

Die mutagene Wirkung von Lindan ist gering. Eine krebserzeugende und teratogene Wirkung am Menschen ist nicht sicher erwiesen. Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit wurde Lindan von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffe, deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission, 2000].

2.14.3 Abbauwege

Lindan ist im Boden und Grundwasser sehr beständig. Der Abbau, der hauptsächlich durch Mikroorganismen erfolgt, wird durch hohe Temperaturen und anaerobe Bedingungen wesentlich beschleunigt. Lindan und seine Abbauprodukte verdunsten leicht, so dass bis zu 90 % des ausgebrachten Lindans in die Atmosphäre gelangen können. Das Umweltverhalten der einzelnen HCH-Isomere wird durch deren unterschiedliche Lipophilie und Persistenz bestimmt. Das Potenzial zur Anreicherung in den Umweltmedien ist beim β -HCH am höchsten und nimmt über das α -, γ - und δ -HCH ab. Die Halbwertszeit im Boden beträgt für β -HCH 8-10 Jahre und für α - und γ -HCH über ein Jahr. Über die Bindung an organisches Material im Boden kann Lindan auch in das Grundwasser gelangen.

2.14.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Lindan wird im unteren ng/l Bereich in Oberflächengewässern nachgewiesen [Rippen, 1995]. Beispielhaft sind in Tab. 25 die Mittelwerte der Lindan-Belastung im Rhein an verschiedenen Probenahmestellen in den Jahren 1980 bis 1988 zusammengestellt.

γ -HCH und die Isomere 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. 26).

Tab. 25: 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

Im kommunalen Abwasser liegen die Ablaufwerte zwischen < 50-300 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 < 10 bis max. 1600 µg/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].

**Tab. 26: γ -HCH und Isomere im schwebstoffbürtigem Sediment der Elbe
[Gewässergütebericht Hamburg, 1999]**

	Elbe, 609,8 km		Elbe, 628,8 km	
	Median µg/kg TS	90-Perzentil µg/kg TS	Median µg/kg TS	90-Perzentil µg/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	0,5	0,8

2.15 Nonylphenol / Octylphenol

Alkylphenole werden zur Herstellung von Tensiden und Emulgatoren (Umsetzung von Nonylphenol mit Ethylenoxid zu Nonylphenoethoxylaten), Kunstharzen, Antioxidantien, Stabilisatoren sowie von Fungiziden, Bakteriziden und Antikonzeptionsmittel eingesetzt. Nonylphenol ist wirtschaftlich das bedeutendste Alkylphenol. Das Produktionsvolumen in Westeuropa betrug 1997 rund 73.500 t [Römpp, 2002]. Das technische Produkt ist eine Mischung aus ungefähr 85 % 4-Nonylphenol, 10 % 2-Nonylphenol und 4 % Decylphenol, hinzu kommen noch andere Alkylphenole.

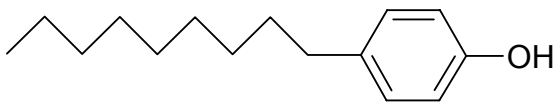
Bei Alkylphenolen in der Umwelt handelt es sich meist um Abbauprodukte von Alkylphenoethoxylaten (APE), einer Form von nichtionischen Tensiden, welche in vielfältigen Bereichen Verwendung findet, wie z.B. in der Leder-, Textil-, Metall-, Papier- und Pappeindustrie [CEPAD, 1999]. Dies betrifft zum größten 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. Der Verbrauch in Westeuropa betrug 1997 ca. 77.600 Tonnen NPE und nur ca. 1000 Tonnen OPE. Beim Einsatz von NPE als Reinigungsmittel gelangen die verbrauchten Mengen über das Abwasser in die aquatische Umwelt. In den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde festgestellt, dass NPE biologisch in erster Linie nur unvollständig umgesetzt wird, wobei als Zwischenprodukt Nonylphenol und gering ethoxylierte Nonylphenole (NP1EO, NP2EO) freigesetzt werden. Diese Abbauprodukte sind biologisch eher schwer abbaubar, besitzen eine höhere Toxizität als die ursprünglichen NPE und zeigen darüber hinaus hormonelle Wirkungen

bei aquatischen Organismen. Aufgrund dieser Probleme hat die tensidproduzierende Industrie im Rahmen einer freiwilligen Selbstverpflichtung beschlossen, in Deutschland bis zum 31.12.1986 den Verzicht auf APE in Haushaltswasch- und Reinigungsmitteln umzusetzen. Der Verzicht wurde bis zum 01.01.1992 auf die Verwendung von APE in industriellen Reinigungsmitteln und Anwendungen, soweit sie dem Waschmittelgesetz von 1975 unterliegen, ausgeweitet.

2.15.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Bei 4-Nonylphenol handelt es sich um eine klare, gelbliche, zähe Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 295–304 °C. 4-Nonylphenol ist in Wasser nicht, in Alkohol und Benzol dagegen löslich.

Strukturformel



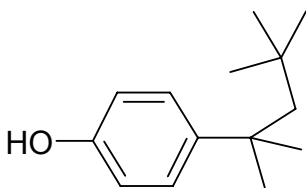
Molmasse 220,35 g/mol

Summenformel C₁₅H₂₄O

CAS 104-40-5

4-tert-Octylphenol ist ein farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 72-74 °C. Er ist wasserunlöslich, aber löslich in Alkalien, Alkohol, Aceton, Benzol, Ether und Tetrachlormethan.

Strukturformel



Molmasse 206,32 g/mol

Summenformel C₁₄H₂₂O

CAS 140-66-9

2.15.2 Toxizität

Für Nonylphenol wurden folgende LC₅₀-Werte ermittelt: 0,135 – 1,3 mg/l bei Fischen, 0,14 – 0,48 mg/l bei Daphnien und 5,0 mg/l bei Süßwassermuscheln [Römpf, 2002]. Der biologische Abbau in Gewässern ist langsam, jedoch mit adaptiertem Inoculum deutlich schneller. Ein Bioakkumulationspotenzial konnte in Experimenten mit Muscheln nicht bestätigt werden. Nonylphenol ist in die Wassergefährdungsklasse 2 eingestuft. 4-tert-Octylphenol wirkt sehr schädlich auf Schleimhäute. Der orale LD₅₀-Wert bei der Ratte beträgt 4600 mg/kg.

Hinsichtlich der hormonellen Wirksamkeit wurden beide Substanzen von der Europäischen Kommission der Kategorie 1 (Stoffe, deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist) zugeordnet [European Commission, 2000].

2.15.3 Abbauwege

Der biologische Abbau von Alkylphenolen erfolgt offenbar nur unter aeroben Bedingungen durch terminale Oxidation der Alkylkette über die Bildung von Alkylphenoxycarbonsäuren. Der vollständige, wenn auch langsame biologische Abbau (Mineralisierung) wurde in aeroben Screening-Tests (OECD 301 B) nachgewiesen [Staples, Williams u.a., 1999].

2.15.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Untersuchungen in Deutschland haben gezeigt, dass in unbelasteten Flussstrecken die Konzentrationen an Nonylphenol zwischen $< 0,01 \mu\text{g/l}$ und $0,1 \mu\text{g/l}$ liegen. Unterhalb von Kläranlagen wurden je nach Bevölkerungsdichte und industrieller Struktur Konzentrationen zwischen $0,7 \mu\text{g/l}$ und $16,5 \mu\text{g/l}$ Nonylphenol nachgewiesen. In den Sedimenten treten in solchen Gewässern Konzentrationen von 1 bis 156 mg/kg auf [Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2, 2001]. In Tab. 27 sind weitere Konzentrationen an Nonylphenol in Fließgewässern aus dem Bericht der [ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4,2002] zusammengestellt.

Tab. 27: Nonylphenol Konzentrationen in Fließgewässern

[ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4,2002]

	Konzentrationsbereich
[Bätscher, R. et.al.,1999]	$<0,1 - 0,3 \mu\text{g/l}$
[Fromme, H. et. al.,2002]	$<0,08 - 2,72 \mu\text{g/l}$

Tab. 28 gibt Nonylphenol-Konzentrationen wieder, die in Kläranlagen gefunden wurden [BLfW, 2001].

Tab. 28: Konzentrationen von Nonylphenol in Kläranlagen [BLfW, 2001]

Rohwasser	$6 - 202 \mu\text{g/l}$
Gereinigtes Abwasser	$0,012 - 4,4 \mu\text{g/l}$
Klärschlamm	$10 - 50 \text{ mg/kg TS}$

In den Berichten UBA-BE-150 und 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, Austria B,2000] zusammengefasst und in sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab. 29: 4-tert.-Octylphenol Konzentrationen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen

[Umweltbundesamt, Austria B,2000]

	Min.	Max.	MW	Median
Zulauf	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
4-tert.-Octylphenol (n=16)	0,043	0,362	0,077	0,123
4-tert.-Octylphenol (n=16)	0,057	0,241	-	-

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].

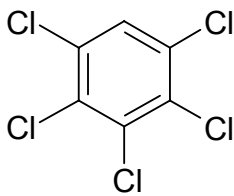
2.16 Pentachlorbenzol

Pentachlorbenzol gehört zur Gruppe der cyclischen aromatischen Chlorkohlenwasserstoffe. Es tritt als Zwischen- bzw. Nebenprodukt oder als Verunreinigung bei der Produktion von anderen chlorierten organischen Substanzen, wie z.B. Tetrachlorbenzol, Hexachlorbenzol, Trichlorethylen, Perchlorethylen sowie Pentachlornitrobenzol auf. Pentachlornitrobenzol ist unter dem Namen Quintozen als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln (Fungizide) enthalten. Die Zulassungen von Quintozen enthaltenden Pestiziden wurden nach einer Entscheidung der EU-Kommission im Dezember 2000 aufgehoben. Früher wurde Pentachlorbenzol, wie auch Tri- und Tetrachlorbenzol, zusammen mit den Polychlorierten Biphenylen (PCB) in Dielektrika eingesetzt. Nach dem PCB-Verbot sank die für diesen Zweck verwendete Menge an Pentachlorbenzol beträchtlich. Dennoch sind immer noch signifikante Mengen von Pentachlorbenzol in Dielektrika vorhanden. Des Weiteren tritt Pentachlorbenzol als Metabolit beim Abbau von chlorierten organischen Verbindungen, z.B. HCB, auf [Stoffbericht HCB, 1995].

2.16.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Pentachlorbenzol ist ein bei Normalbedingungen weißer kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 86 °C, der in Wasser so gut wie unlöslich ist. Der log P_{OW} beträgt 5,17.

Strukturformel



Molmasse	250,3 g/mol
Summenformel	C ₆ HCl ₅
CAS	608-93-5

2.16.2 Toxizität

Die LD₅₀-Werte von Pentachlorbenzol bei Ratten liegen zwischen 944 mg/kg und 1125 mg/kg bzw. bei Mäusen zwischen 1175 mg/kg und 1370 mg/kg. Beide Spezies zeigten abnehmende Aktivitäten bei subletalen Dosen. Ebenfalls wurden Vergrößerungen der Nieren, Nebennieren und Leber beobachtet [CEPA Assessment Report, 1993].

Pentachlorbenzol ist sehr giftig für Wasserorganismen, bei denen Langzeitschäden auftreten. Es reichert sich in der Nahrungskette des Menschen an, vor allem in Fischen, Milch und Pflanzen.

2.16.3 Abbauwege

Das Verhalten von Pentachlorbenzol in der Umwelt wird durch Transportvorgänge, wie Verdampfung und Adsorption sowie durch Transformationsprozesse wie Photooxidation und aerober Bioabbau bestimmt. Obwohl Pentachlorbenzol in der aeroben Umwelt (Luft, Oberflächenwasser) durch Abbauprozesse entfernt wird, ist es unter anaeroben Bedingungen (verdeckte Sedimente und Böden) beständiger und kann akkumulieren. Basierend auf seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften wird angenommen, dass Pentachlorbenzol im Wasser an Sedimente und Partikel adsorbiert und ein Teil in die Atmosphäre verdampft. Der Bioabbau scheint im Wasser der einzig signifikante Degradationsprozess zu sein. Die Halbwertszeit von Pentachlorphenol im Oberflächenwasser liegt zwischen 194 und 1250 Tagen. Dagegen beträgt die Halbwertszeit beim anaeroben Bioabbau in tieferen Gewässern 776 bis 1380 Tage [CEPA Assessment Report, 1993].

2.16.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Schwebstoffproben aus dem Oberrhein bei Iffezheim zeigten im Jahr 2000 Belastungen mit Pentachlorbenzol im Bereich von < 2–13 µg/kg, wobei diese Werte sich auf sechs Messungen beziehen [AWBR, 2000]. In der Schwebstoffphase im Rhein bei Bimmen betrug 1999 bei 12 Messungen auf Pentachlorbenzol das 50-Perzentil 1,60 µg/kg bzw. das 90-Perzentil 9,94 µg/kg [Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2, 2001]. In Österreich wurde im Untersuchungszeitraum 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 < 5 ng/l bis 1500 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].

2.17 Pentachlorphenol

Pentachlorphenol (PCP) und dessen Natriumsalz (PCP-Na) besitzen eine fungizide und bakterizide Wirkung und wurden bis Mitte der 80er Jahre u. a. zur Konservierung (Holz- und Bautenschutz, Dispersions- und Ölfarben, Klebstoffe, Textilien, Leder und Zellstoff) sowie als Pflanzenschutzmittel und in Schneidölen eingesetzt. Durch das breite Einsatzfeld von PCP ist es heute weltweit fast in allen Medien nachweisbar. In der Bundesrepublik ist die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von PCP seit 1989 verboten. Die Chemikalien-Verbotsverordnung von 1993 verbietet Zubereitungen mit einem Gehalt von mehr als 0,01% (= 100 ppm) PCP und damit behandelte Teile mit einem Gehalt an PCP von mehr als 5 mg/kg (= 5 ppm). Ausgenommen sind Holzbestandteile von Gebäuden und Möbeln sowie Textilien, die vor dem 23. Dezember 1989 behandelt wurden.

PCP wurde in Japan bis zu Beginn der 70er Jahre als Herbizid im Reisanbau verwendet, bis schließlich fast das gesamte japanische Oberflächenwasser mit PCP kontaminiert war. Weil PCP für Fische stark giftig ist, wurde die Anwendung im Reisanbau ab 1971 zunächst stark eingeschränkt und später eingestellt.

In Deutschland wurden 1985 noch über 1.000 t PCP hergestellt. 1991 schwankten die Angaben über weltweite jährliche Produktionsmengen zwischen 25.000 t und 90.000 t. PCP ist fast immer mit Dioxinen und Furanen verunreinigt. Dioxine bilden sich bei der Herstellung von Chlorphenolen aus chlorierten Benzolen durch Umsetzung mit Alkalien. Der Gehalt der

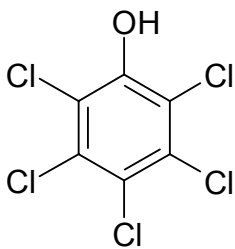
technischen Verunreinigungen mit Dioxinen und Furanen ist abhängig vom Produktionsprozess, aber auch heute noch enthält PCP relativ hohe Dioxin- und Furankonzentrationen.

In einigen Ländern wie den USA, Frankreich, Indien, Taiwan und der VR China wird PCP weiterhin produziert und verwendet, so dass durch den Import von PCP-behandelten Produkten (z.B. Leder und Textilien) noch ein Eintrag bestehen kann.

2.17.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

PCP (Pentachlorphenol) gehört zur Gruppe der schwerflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe. Unter Normalbedingungen ist es eine farblose Substanz mit einem Schmelzpunkt von 174 °C. Die Löslichkeit in Wasser ist stark abhängig vom pH-Wert. So lösen sich bei pH 5 und 20 °C 0,014 g/l, bei pH 10 wird für die selbe Temperatur eine Löslichkeit von 15 g/l angegeben [BUA-Stoffbericht 3, 1985]. Die Löslichkeit in organischen polaren Lösungsmitteln ist höher als in unpolaren. Der log P_{OW}-Wert beträgt 5,12.

Strukturformel



Molmasse	266,3 g/mol
Summenformel	C ₆ HCl ₅ O
CAS	87-86-5

2.17.2 Toxizität

Sowohl bei akuter als auch bei chronischer Belastung mit PCP kommt es zu typischen Symptomen: Allgemeine Mattigkeit, Schwindelgefühle, Kopfschmerzen, Übelkeit und Erbrechen, Beschleunigung von Puls und Atmung, erhöhte Körpertemperatur und Schweißausbrüche sowie mentale Desorientierung. Einer ständigen Belastung sind z.B. Menschen deren Wohnräume mit PCP-haltigen Holzschutzmitteln behandelt worden sind ausgesetzt. Bemerkenswert ist, dass diese Symptome bei längerer Abwesenheit (etwa im Urlaub) verschwinden, so dass ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Holzschutzmittelanwendung und Krankheitssymptomen festzustellen ist. PCP wirkt als starkes Zellgift, indem es die Energieübertragung in der Zelle hemmt. Bei berufsbedingter Exposition in der PCP-Produktion sind Fälle von Chlorakne aufgetreten. Bei der PCP-Verarbeitung klagten die Beschäftigten häufig über Haut- und Augenreizungen.

Bei Fischen stellen Galle und Leber die Hauptspeicherorgane für PCP dar. Eine toxische Wirkung von PCP auf aquatische Organismen kann auf Grund von Untersuchungen mit Invertebraten, Mollusken und Daphnien für die höchsten gemessenen PCP-Belastungen der Gewässer nicht ausgeschlossen werden. Mit sinkendem pH-Wert steigt die akute Toxizität des PCPs, da die nichtionisierte Verbindung leichter durch die Membranen aufgenommen wird.

2.17.3 Abbauwege

PCP kann abiotisch durch Photolyse quantitativ abgebaut werden. Biologisch ist der Abbau nach längerer Adaptation der Mikroorganismen ebenso möglich. So konnten in biologischen Kläranlagen (Labormaßstab) nach Zugabe kleiner Mengen speziell adaptierter Bakterienkulturen die Adaptation so weit optimiert werden, dass Abbauraten von >99 % erzielt wurden. In normalen Kläranlagen ist diese Adaptation schwierig, so dass dort teilweise wesentlich geringere Abbauraten (ca. 30 %) gefunden wurden.

Des Weiteren kann PCP auch anaerob abgebaut werden. Allerdings ist hier die Schwellenkonzentration von 0,2 mg/l für die methanbildenden Bakterien zu beachten, auf die PCP in höheren Konzentrationen toxisch wirkt [BUA-Stoffbericht 3, 1985].

2.17.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Die Konzentrationen von PCP im Zulauf 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 Rheines (IKSR) wurde mit 0,1 µg/l für das Schutzgut Trinkwasser festgelegt.

2.18 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Stoffklasse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK, engl. PAH) umfasst einen Vielzahl organischer Substanzen, die biogen, geogen oder anthropogen synthetisiert werden. Chemisch betrachtet handelt es sich um organische Kohlenwasserstoffverbindungen, die mindestens zwei kondensierte Benzolringe aufweisen. Einzelne Wasserstoffatome können dabei durch funktionelle Gruppen substituiert sein.

Aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen in vielfältiger Weise bei natürlichen und industriellen Prozessen, zumeist durch unvollständige Verbrennungen organischer Substanzen. An kleinste Luftpartikel gebunden werden sie über weite Strecken über den Luftweg verbreitet und reichern sich in Böden und Sedimenten an [Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1997].

PAK entstehen bei der thermischen Zersetzung von Kohle, Zellulose, Tabak und verschiedenen Kunststoffmaterialien unter pyrolytischen Bedingungen, d.h. unter Sauerstoffmangel. Die meisten natürlichen Verbrennungsprozesse laufen unter Sauerstoffmangel ab und begünstigen daher die Bildung von PAK. Als wichtigste natürliche Quellen von PAK wurden im Stoffbericht der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg [Landesanstalt f. Umweltschutz Bad.-Württemb., 1997] die folgenden genannt:

- Vulkanausbrüche, bei denen größere Mengen an Erdgas und Erdöl freigesetzt werden
- Eruption von Tiefseegräben
- Gewitter
- Wald und Steppenbrände
- Inkohlung von organischem Material (unter Luftabschluss, bei hohen Drücke) innerhalb von geologischen Zeiträumen als geochemischer Prozess
- in geringem Umfang auch Synthese durch biochemische Prozesse bei Mikroorganismen und Pflanzen
- vereinzelt zudem mineralische PAK-Verbindungen in der Nähe von Quecksilbererzen und heißen Quellen; auch im Weltraum wurden PAK nachgewiesen

Früher bestand zwischen den natürlich produzierten Mengen an PAK und ihrem Abbau ein Gleichgewicht. Seit dem Beginn der Industrialisierung im 20. Jahrhundert dominieren die anthropogenen Quellen bei weitem über die Menge an PAK, die auf natürliche Weise abgebaut werden können [Sims und Overcash, 1983]. Die wichtigsten anthropogenen PAK-Quellen bilden unvollständige Verbrennungs- bzw. Pyrolyseprozesse (Hausbrand, Abgase aus Verkehr, Industrie und Gewerbe) sowie partikuläre Einträge aus Aschen oder Reifenabrieb.

Der produzierte PAK-Menge nach sind die bedeutendsten anthropogenen Quellen:

- Aluminium und Stahlverhüttung durch die entstehenden Teere
- Fossile Energieträger (Kohle, Erdöl, Erdgas und ihre industrielle Raffinierung und Weiterverarbeitung)
- Hausbrand und Verbrennung von Gartenabfällen
- Kreosote, Teere, Pech und Asphalt (Bitumen), sowie deren Produktionsprozesse und Anwendungen,
- Verbrennungsmotoren, insbesondere von Automobilen (Nitro-PAK)
- Müllverbrennung (Kunststoffe)
- Tabakrauch

Zum Vergleich der Bedeutung der unterschiedlichen anthropogenen Quellen für die atmosphärische PAK-Belastung, wird hier im Folgenden eine Abschätzung aus den USA aus [Landesanstalt f. Umweltschutz Bad.-Württemb., 1997] dargestellt (Tab. 30).

Tab. 30: Anteil der einzelnen Quellen des atmosphärischen PAK-Eintrags am Gesamteintrag in [%] [Landesanstalt f. Umweltschutz Bad.-Württemb., 1997]

Quellen atmosphärischen PAK-Eintrags	Anteil am Gesamteintrag in [%]
Kraftfahrzeuge	35
Aluminiumherstellung	17
Waldbrände	17
Hausfeuerungsanlagen	12
Kohleproduktion	11
Energiegewinnung	6
Müllverbrennung	3

Die Gesamtemission an PAK in Westdeutschland wurden auf insgesamt 500–1000 t/a geschätzt [Vogle-Heigl-Schäfer, 1997].

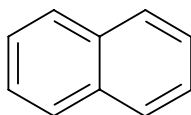
2.18.1 Chemische und Physikalische Eigenschaften

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 verschiedenen 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 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)“ [Landesanstalt f. Umweltschutz Bad.-Württemb., 1997] entnommen.

Naphthalin

Strukturformel

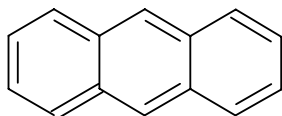


Molmasse: 128,16 g/mol
Summenformel: C₁₀H₈
CAS-Nr.: 91-20-3

Aggregatzustand: fest (Plättchen oder Flocken) bei 25 °C
Farbe: weiß
Geruch: charakteristisch nach Mottenpulver
Siedepunkt: 218 °C
log P_{OW}: 3,33

Anthracen

Strukturformel

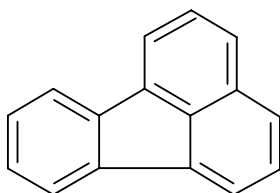


Molare Masse: 178,24 g/mol
Summenformel: C₁₄H₁₀
CAS-Nr.: 120-12-7

Aggregatzustand: fest (kristalline Blättchen oder Blättchen ohne Prismen) bei 25 °C
Farbe: farblos bis schwach gelblich
Geruch: k.A.
Siedepunkt: 340-342 °C
log P_{OW}: 4,45

Fluoranthen

Strukturformel



Molmasse: 202,26 g/mol
Summenformel: C₁₆H₁₀
CAS-Nr.: 206-44-0

Aggregatzustand: feste Kristalle (Nadeln) bei 25 °C

Farbe: farblos, mit hellblauer Fluoreszenz

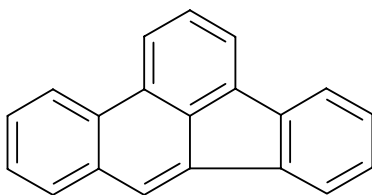
Geruch: k.A.

Siedepunkt: 375-384 °C

log P_{OW}: 4,97 bzw. 5,13

Benzo(b)fluoranthen

Strukturformel



Molmasse: 252,3 g/mol
Summenformel: C₂₀H₁₂
CAS-Nr.: 205-99-2

Aggregatzustand bei 25 °C: nadelförmige Kristalle

Farbe: farblos

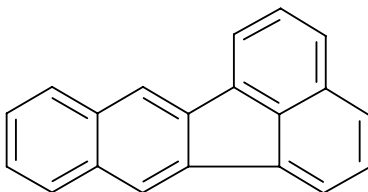
Geruch: k.A.

Siedepunkt: k.A.

log P_{OW}: 6,04 bzw. 6,57

Benzo(k)fluoranthen

Strukturformel



Molmasse: 252,3 g/mol
Summenformel: C₂₀H₁₂
CAS-Nr.: 207-08-9

Aggregatzustand: fest (nadelförmige Kristalle) bei 25 °C

Farbe: gelb

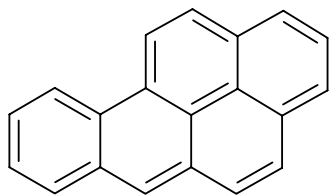
Geruch: k.A.

Siedepunkt: 480 °C

log P_{OW}: 6,57

Benzo(a)pyren

Strukturformel



Molmasse: 252,3 g/mol
Summenformel: C₂₀H₁₂
CAS-Nr.: 50-32-8

Aggregatzustand: kristallin (Plättchen oder Nadeln) bei 25 °C

Farbe: gelblich

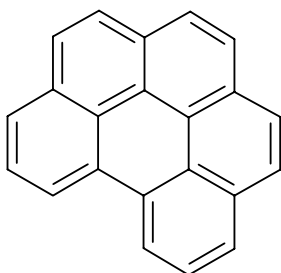
Geruch: k.A.

Siedepunkt: 496 °C

log P_{OW}: 6,04-6,15

Benzo(ghi)perylene

Strukturformel



Molmasse: 276,3 g/mol
Summenformel: C₂₂H₁₂
CAS-Nr.: 191-24-2

Aggregatzustand: k.A.

Farbe: k.A.

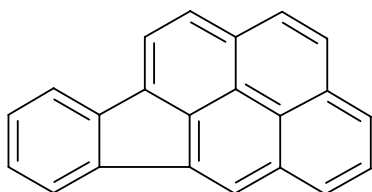
Geruch: k.A.

Siedepunkt: k.A.

log P_{OW}: 7,23

Indeno(1,2,3-cd)pyren

Strukturformel



Molmasse: 276,3 g/mol
Summenformel: C₂₂H₁₂
CAS-Nr.: 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

2.18.2 Toxizität

Die umweltchemische Bedeutung der PAK liegt im krebserzeugenden (kanzerogenen), krebbsauslösenden (karzinogenen), Missbildungen verursachenden (teratogenen) und anderwärts gentoxischen (mutagenen) Potential einiger Einzelsubstanzen, sowie in ihrer ubiquitären Verbreitung in allen Umweltkompartimenten [Fliegner und Reinirkens, 1993].

Von den 40 humantoxisch relevanten PAK sind 11 als stark karzinogen einzustufen, darunter Benz(a)pyren, Benzo(b)fluoranthren und Indeno(1,2,3-cd)pyren. Mutagenitätstests erzielten für einige der PAK, unter anderem für das niedermolekulare Fluoranthren, positive Ergebnisse. Die bewiesenen Toxizität einiger Vertreter der PAK unterstreichen die Gefährlichkeit dieser Stoffklasse [Haritopoulou, 1996].

2.18.3 Abbauege

Es besteht heute Einigkeit darüber, dass Mikroorganismen zum Abbau von PAK mit zwei bis vier aromatischen Ringen befähigt sind. Höher kondensierte Fünf- und Sechsringsysteme gelten als biologisch schwer bis sehr schwer abbaubar.

Die Abbaukinetik steht im umgekehrten Verhältnis zum Molekulargewicht. In komplexen Gemischen setzt z.B. die Verwertung der 4-Ring-Aromaten erst ein nachdem der Abbau der 3-Ring-Aromaten weitgehend abgeschlossen ist [Weißenfels, Walter u.a., 1990]. Die Umweltforschung befasst sich hauptsächlich mit mikrobiellen Abbauprozessen, die durch in Böden und Sedimenten lebenden Mikrofauna stattfindet [Haritopoulou, 1996].

Chemische Abbaureaktionen in Gewässern sind wegen der geringen Wasserlöslichkeit der PAK bedeutungslos. Während die niederkondensierten PAK (zwei bis vier Ringe) zum großen Teil in der Belebungsstufe der Kläranlage abgebaut werden, ist die Adsorption an Belebtschlammflocken besonders für die höherkondensierten Verbindungen der hauptsächliche Eliminationsweg der PAK [Preuß, Wittneben u.a., 1994]. In zweistufigen kontinuierlich durchflossenen Sandfiltern, in denen die erste Stufe mit Reinsauerstoff begast wird, die zur Nachreinigung von biologisch gereinigtem Abwasser eingesetzt werden, konnte in Versuchen eine 92 %ige Eliminationsrate für PAK bei Aufenthaltszeiten von unter 10 Minuten erzielt werden [Brombach, Hermans u.a.].

Bei der Wasseraufbereitung (Trinkwasser) werden PAK vor allem durch Adsorption an Aktivkohle entfernt [Zühlke, 2001].

2.18.4 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 (QZ) aus der Gewässerqualitätsverordnung NRW verglichen. In der Tab. 31 sind die Parameter markiert, die in Einzelmesswerten $> \frac{1}{2}$ QZ in den Gewässern auftraten.

Tab. 31: Ergebnisse der Messkampagne zur EG RL 76/464/EWG

(x = Konzentration $> \frac{1}{2}$ QZ)

Gewässer			Rhein	Sieg	Wupper	Eft	Ruhr	Emscher	Lippe	Rur	Weser	Ems	Niers
	QZ	Einheit											
Parameter													
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										

2.19 Schwermetalle

Metalle mit einer Dichte über 5 g/cm^3 werden Schwermetalle genannt. Im kommunalen Abwasser und im Klärschlamm sind die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink als Schadstoffe von besonderer Bedeutung. In den Anhang X der EU WRRL wurden die Metalle Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber aufgenommen.

Schwermetalle sind toxische Schadstoffe, die aufgrund ihres Einsatzes in vielfältigen Anwendungs- und Produktionsbereichen ubiquitär verteilt sind. Da sie prinzipiell nicht abbaubar sind, reichern sie sich in unterschiedlichen Feststoffphasen wie Böden, Sedimenten und Biomasse an [Hamel, 2002].

Im Gegensatz zu der Gruppe der organischen Schadstoffe, deren Entstehung auf menschliche Aktivitäten zurückzuführen ist, sind die Schwermetalle nicht naturfremd, sondern Teil des natürlichen Erdhaushaltes. Aber durch menschliche Aktivitäten, die zum größten Teil auf industrielle Aktivitäten zur Gewinnung oder Bearbeitung von Metallen zurückzuführen sind,

werden in den verschiedenen Umweltkompartimenten (Boden, Oberflächengewässer) zusätzlich Schwermetalle zugeführt.

In Tab. 32 sind für drei ökotoxisch relevante Schwermetalle eine Auflistung des Gesamtverbrauchs in den USA und Deutschland und die zeitliche Entwicklung in den letzten 25 Jahren angegeben.

Tab. 32: Verbrauch einiger Schwermetalle in den USA und BRD [Metallstatistik, 1991]

Metall	Verbrauch in BRD 1970 [t/a]	Verbrauch in BRD 1989 [t/a]	Verbrauch in USA 1968 [t/a]	Verbrauch in USA 1990 [t/a]
Cadmiunum				
Galvanisieren		35	2.200	
Plastikprodukte		94	700	
Pigmente		282	1.000	
Akkumulatoren Legierungen, Sonstiges		510	1100	
Gesamt	1.650	886	5.200	3.107
Blei				
Akkumulatoren	118.800	195.200	400.000	
Benzinadditive			200.000	
Rohrleitungen			150.000	
Kabelhülsen, Sonstiges	80.400	12.200	250.000	
Gesamt	315.000	391.800	1.000.000	1.311.700
Kupfer				
Gesamt	887.000	1.213.500	2.671.900	3.081.200

2.19.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

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 Redoxpotential können die Metalle in verschiedenen Wertigkeitsstufen (+1 bis +6) auftreten.

Die Schwermetalle, die in der „33-Stoffe-Liste“ der EU-WRRL Berücksichtigung gefunden haben, werden im Folgenden aufgeführt.

Blei

Molmasse 207,2 g/mol

Symbol: Pb

CAS: 7439-92-1

Nickel

Molmasse 58,71 g/mol

Symbol: Ni

CAS: 7440-02-0

Cadmium

Molmasse 112,4 g/mol

Symbol: Cd

CAS: 7440-43-9

Quecksilber

Molmasse 200,59 g/mol

Symbol: Hg

CAS: 7439-97-6

2.19.2 Toxizität

Toxizität Blei

Humantoxizität

Sowohl Blei selbst, als auch seine anorganischen Verbindungen sind toxisch (MAK Blei: 0,1 mg/m³). Da Blei nicht sehr gut vom Körper aufgenommen wird, sind akute Vergiftungen selten. Gefährlicher ist die Anreicherung über kontinuierliche Aufnahme kleiner Mengen.

Die anorganischen Verbindungen reichern sich in Knochen, Zähnen und Haaren an. Die Halbwertszeit im menschlichen Körper beträgt mehr als 20 Jahre. Die toxische Wirkung betrifft primär Nieren, Hoden, den Gastrointestinaltrakt, das Nervensystem und die Biosynthese des Hämoglobins. Die resultierende Bleikrankheit äußert sich in Müdigkeit, Appetitlosigkeit, Kopfschmerzen, Muskelschwäche usw. [Diefenbach, 1999].

Bleiorganische Verbindungen (z.B. Bleitetraethyl als „Klopfmittel“ im Benzin) werden auf Grund der hohen Fettlöslichkeit schnell durch die Haut und die Lunge aufgenommen und gelangen schließlich in das Gehirn. Sofortige Folgen sind Halluzinationen Erregungszustände und Krämpfe; Spätfolgen sind Parkinsonismus und Lähmungen [Eisenbrandt und Metzler, 1994].

Ökotoxizität

Gegenüber Algen, Wasserflöhen und Fischen wirken lösliche Bleiverbindungen in Konzentrationen ab 0,2 mg/l akut letal [ATV, 1999]. Die biochemische Oxidation organischer Substanzen wird bei Blei-Konzentrationen über 0,1 mg/l gehemmt.

Toxizität Cadmium

Humantoxizität

Eine orale Aufnahme von löslichem Cadmium verursacht Erbrechen, Leberschäden und Krämpfe [Falbe und Regitz, 1995]. Die Halbwertszeit von Cadmium in der Körperzelle beträgt ca. 10 Jahre. Die durch die Anreicherung im Körper entstandenen Schäden wurden als Itai-Itai-Krankheit bekannt, die sich z.B. in Skelettschrumpfung bemerkbar macht [Fellenberg, 1990]. Weitere Leiden nach chronischer Cadmiumaufnahme sind Schleimhautentzündungen („Cadmiumschnupfen“), Schäden der Lunge und Niere. Im Tierversuch sind Cadmiumverbindungen eindeutig krebserregend [Eisenbrandt und Metzler, 1994]. Die toxische Wirkung des Cadmium ist darauf zurückzuführen, dass es in zinkhaltigen Enzymen das Zink substituiert und damit die Enzyme unwirksam macht [Fellenberg, 1990].

Ökotoxizität

Schädliche Wirkungen auf Mikroorganismen treten bei Cadmium bereits ab 0,01 mg/l auf, gegenüber niederen Wasserorganismen ab 0,3 mg/l [Ahlers, 1993]. Die akute letale Konzentration von Cadmium gegenüber Fischen liegt zwischen 0,1 und 20 mg/l. Die Anwesenheit von Kupfer vervielfältigt die Giftwirkung [ATV, 1999].

Toxizität Nickel

Humantoxizität

Als chronische Wirkung von Nickel-Verbindungen ist insbesondere die Ausbildung von Asthma bei inhalativer Aufnahme anzuführen. Nach Inhalation sind einige Nickelverbindungen eindeutig krebserzeugend. Mutagene, teratogene und fetotoxische Wirkungen wurden an Versuchstieren, nicht aber am Menschen beobachtet. Eine bedeutende Folge von Hautkontakt mit metallischem Nickel ist die Entwicklung einer allergischen Dermatitis.

Ökotoxizität

Die Toxizität auf ausgewachsene Fische ist relativ gering. Die Reproduktion der meisten aquatischen Organismen wird von Nickelkonzentrationen <0,01 µg/l nicht signifikant beeinträchtigt. Konzentrationen über 0,1 mg/l können niedere Wasserorganismen schädigen. Höhere Wasserpflanzen und Moose reichern Nickel an.

Toxizität Quecksilber

Humantoxizität

Chronische Vergiftungen kommen wegen der Anreicherung von Quecksilber im Menschen häufiger vor als akute Vergiftungen. Typisch sind psychische Störungen insbesondere im emotionalen Bereich, Depressionen, Kopfschmerzen und Müdigkeit, weitere Symptome sind Gedächtnisverlust und Schlaflosigkeit.

Ökotoxikologie

Quecksilber hemmt über seine Wirkung auf Enzyme die Stoffwechselfähigkeit von Mikroorganismen. Es beeinträchtigt schon ab 0,018 mg/l die Selbstreinigungskraft von Gewässern. Auf Fische wirkt Quecksilber bereits ab einer Konzentration von weniger als 0,1 mg/l tödlich, die Wirksamkeit gegenüber Wasserflöhen und anderen Krustaceen ist bereits für 0,001–0,01 mg/l belegt.

2.19.3 Abbauewege

Schwermetalle sind prinzipiell nicht abbaubar. Die im Abwasser enthaltenen Schwermetalle werden auf dem Weg Kanal/Kläranlage/Vorfluter insbesondere an der Feststoffphase (Sielhaut, Klärschlamm, Sediment) angereichert [Hamel, 2002].

Die „erschreckenden“ Meldungen am Anfang der Siebziger Jahre zum Belastungszustand der Gewässer in Deutschland haben zu erheblichen Verbesserungen bezüglich des Schwermetalleintrags geführt [Haritopoulou, 1996]. Dies ist sowohl mit der verstärkten Einleiterüberwachung als auch mit der verbesserten Abscheidung durch den Ausbau von Kläranlagen (kommunale und industrielle) zu erklären.

Das Verhalten von Schwermetallen in der Kläranlage ist davon abhängig, in welcher Bindungsform (gelöst oder ungelöst) es vorliegt. Die Verteilung der Metalle hat sowohl Einfluss auf die Rückhaltung, als auch auf die toxische Wirkung auf die mikrobielle Mischzönosen der Abwasser- und Schlammbehandlung. Im gelösten Zustand ist die Toxizität der Metalle meist höher als im ungelösten. Metallorganische Verbindungen sind toxischer als Metallkationen [Hamel, 2002].

Das Ausmaß der Verteilung auf die gelöste und ungelöste Phase ist metallspezifisch und wird von der Metallkonzentration, der Abwassermatrix und den Milieubedingungen bestimmt. In der

Tab. 33 sind repräsentative Verteilungen einiger Schwermetalle im Kläranlagenzulauf aufgeführt.

Tab. 33: Typische Aufteilung der Schwermetalle in gelöste und partikuläre Anteile

[Kuhnle, 1985]

Schwermetall	Pb	Cd	Cu	Ni	Zn
Gelöster Anteil [%]	4	35	13	75	26
Partikulärer Anteil [%]	96	65	87	25	74

Vergleicht man die Daten aus Tabelle 33 mit den Eliminationsraten der Schwermetalle aus dem Abwasser in der Tab. 34, so fällt auf, dass bei den Metallen mit hohem partikulärem Anteil (z.B. Blei) auch die höchsten Eliminationsraten erzielt werden.

Tab. 34: Durchschnittliche Retentionsraten für Schwermetalle in Kläranlagen [ATV, 1999]

	Eliminationsrate %
Pb	80
Cd	50
Cr	60
Cu	50
Ni	40
Hg	80
Zn	50

Nach Untersuchungen von Firk [Firk, 1986] bewirkt die Sedimentation in der Vorklärung eine Schwermetallrückhaltung von 50 % der Gesamtrückhaltung.

Nach Untersuchungen von Stephenson u. a. [Stephenson, Lawson u.a., 1987] erhöht die Einleitung von Belebtschlamm in die Vorklärung die Metallrückhaltung durch Abtrennung von nicht absetzbaren partikulär gebundenen Fraktionen. Für Metalle mit hohen gelösten Anteilen (Cadmium, Nickel) erfolgte eine signifikante Abtrennung aus der gelösten Phase mit steigender Biomassekonzentration. Für überwiegend partikulär gebundene Metalle (Blei, Kupfer) war diese Abscheidung in Bezug auf die Gesamtrückhaltung in der Vorklärung von untergeordneter Bedeutung.

In der Belebung überlagern sich bei der Metallrückhaltung physikalische, chemische und biologische Prozesse. Neben der Sorption von gebundenen Metallen an Belebtschlamm werden auch gelöste Anteile in das Zellinnere aufgenommen. Die Stoffwechselaktivität der autotrophen Biomasse wird bereits bei geringen Gelöstkonzentrationen von essentiellen Schwermetallen wie Kupfer (0,005–0,5 mg/l) und Zink (0,08–23 mg/l) gehemmt. Die heterotrophe Biomasse reagiert weniger sensibel (Hemmung bei 1-20 mg/l Cu, 0,3–10 mg/l Zn) [Anthony und Breimhurst, 1981].

Neben der Metallanreicherung wurden in der Belebung auch Mobilisierung aus bereits gebundenen Metallfraktionen beobachtet. So stieg der gelöste Metallanteil nach Passage durch Belebung und Nachklärung für Chrom um 33 % und Zink um 35 % an [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].

Gängige Klärschlammbelastungen mit Schwermetallen und die Grenzwerte der Klärschlammverordnung sind in der Tab. 35 dargestellt.

Tab. 35: Schwermetallgehalte kommunaler Klärschlämme [ATV, 1999], Grenzwerte der AbfklärVO ergänzt durch aktuelle Überwachungsdaten des GWK Köln-Stammheim

Kenngröße	Durchschnittliche Klärschlammbelastung in mg/kg m _T			
	Bundesweit 1997	Brandenburg 1997	Ruhrverband 1997	Grenzwerte nach Klärschlammverord- nung vom 15.04.1992
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	1000	2500 / 2000 (je nach Boden)

2.19.4 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.

Cadmium und Nickel sind überwiegend industrieller Herkunft. Kupfer und Zink resultieren vornehmlich aus häuslichem Abwasser [Gutekunst, 1986]. Im häuslichen Abwasser erwiesen sich Reinigungswässer (72–96 %) von dominierendem Einfluss [Univ. Erlangen 1999]. Der Eintrag aus menschlichen Ausscheidungen und vorbelastetem Leitungswasser ist häufig von untergeordneter Bedeutung. Je nach regionaler Gegebenheit kann der Leitungswassereintrag für Kupfer, Zink und Blei, bedingt durch Hausinstallationen einen entscheidenden Beitrag zur Gesamtbelastung darstellen [ATV, 1999].

Die aus Luftverunreinigungen und mitgerissenen Staubpartikeln resultierende Schwermetallbelastung von Niederschlägen ist vergleichsweise gering [Arpaci, 1995]. Die Belastung der Oberflächenabflüsse kann die der häuslichen Abwässer erreichen [Geiger, 1985].

Die Schwermetallfracht aus gewerblichen Abwässern schwankt mit der Art und der Anzahl der angeschlossenen Betriebe. Der Metallfrachtanteil gewerblicher Betriebe ist infolge der gesetzlich vorgeschriebenen werkseitigen Vorbehandlung schwermetallhaltiger Abwässer [Wasserhaushaltsgesetz] und der Indirekteinleiterüberwachung innerhalb der letzten Dekade gesunken [ATV, 1999]. In der Tab. 36 sind ausgewählte Industriezweige und die Schwermetalle, die sie emittieren, aufgeführt.

Tab. 36: Einige Industriezweige, die Schwermetalle emittieren [Fellenberg, 1990]

Industriezweig	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zn
Papierchemie	-	+	+	+	+	+	-
Petrochemie	+	+	-	+	+	-	+
Chlorkaliproduktion	+	+	-	+	+	-	+
Düngemittelindustrie	+	+	+	+	+	+	+
Stahlwerke	+	+	+	+	+	+	+

Die Emission in die deutschen Gewässer ist mengenmäßig in der Tab. 37 aufgezeigt.

Tab. 37: Emissionen in die dt. Gewässer nach [Verband der chemischen Industrie e.V., 1997]

Metall	1995	1996
Cd	450 kg	427 kg
Cr	21 t	17 t
Cu	28 t	31 t
Hg	294 kg	223 kg
Pb	19 t	15 t
Ni	24 t	21 t
Zn	123 t	117 t

In der Tab. 38 werden gemessenen Gesamtkonzentrationen für Schwermetalle in deutschen Flüssen dargestellt.

Tab. 38: Mittlere Hintergrundkonzentration für Oberflächengewässer sowie in Rhein, Ruhr und Weser gemessenen Konzentrationen (nach [ATV, 1999])

Kenngröße	Mittlere Hintergrund-gesamtkonzentration µg/l	Schwankungsbreite der gemessenen Gesamtkonzentrationen µg/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

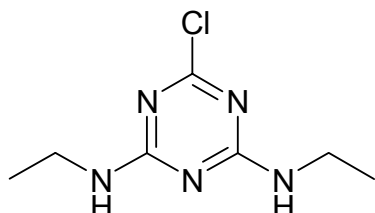
2.20 Simazin

Simazin ist wie Atrazin ein wichtiger Vertreter der PSM auf Triazin-Basis und zählt damit zu den selektiven systemischen Herbiziden, welche die Photosynthese von Unkräutern und Ungräsern hemmen. Nach seiner Einführung Ende der 50er Jahre durch Ciba-Geigy fand Simazin steigende Verwendung, z.B. im Maisanbau. In der BRD ist Simazin im Gegensatz zu anderen Ländern der EU und den USA nicht mehr zugelassen.

2.20.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Simazin, mit der IUPAC-Bezeichnung 6-Chloro-*N*²,*N*⁴-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamin, ist ein weißer kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 225-227°C.

Strukturformel



Molmasse	201,7 g/mol
Summenformel	C ₇ H ₁₂ ClN ₅
CAS	122-34-9

Der log P_{OW}-Wert für Simazin beträgt 2,18 und die Wasserlöslichkeit 6,2 mg/l bei 22 °C.

2.20.2 Toxizität

Die akute Toxizität von Simazin ist sehr gering. Der orale LD₅₀-Wert für technisches Simazin bei Ratten und Mäusen beträgt > 5 g/kg. Simazin ist von der EU als gesundheitsschädlich eingestuft und es besteht der Verdacht auf eine krebserregende Wirkung beim Menschen (Richtlinie 67/548/EWG, Kategorie K3). Simazin reichert sich in der Nahrungskette des Menschen an, vor allem in Öl und Früchten. Die Europäische Kommission hat Simazin den Stoffen zugeordnet, bei denen aus experimentellen Studien (in vitro) eine potenzielle Wirkung und somit ein dringender Verdacht einer hormonellen Wirksamkeit in Organismen abgeleitet werden kann (damit Einordnung in Kategorie 2) [European Commission, 2000]. Bei aquatischen Lebewesen ist die akute Toxizität von Simazin ebenfalls sehr gering. Simazin ist in der Wassergefährdungsklasse 2 eingestuft.

2.20.3 Abbauwege

Simazin ist ein Herbizid von mittlerer Persistenz. In schwach saurem Boden entstehen die Umwandlungsprodukte Desethylsimazin und Hydroxysimazin hauptsächlich durch abiotische Reaktionen (oxidative Desalkylierung und hydrolytische Dechlorierung). Bei schwach basischem pH ist Simazin gegenüber abiotischem Abbau, besonders der Hydrolyse, relativ stabil. Der weitere Abbau bis zum Kohlendioxid erfolgt fast ausschließlich durch biotische Reaktionen [Schuphan und Schäfer, 2001]. Die durchschnittliche Halbwertszeit im Boden beträgt 60 Tage [EXTOXNET]. Im Wasser wird Simazin nur schwer biologisch abgebaut.

2.20.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Simazin gehört zu den am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen PDSM-Wirkstoffen. 1999 wurde Simazin im Grundwasser in 14 Bundesländern insgesamt an 4579 Messstellen untersucht. Davon konnte an 4393 Prüfstellen Simazin nicht nachgewiesen werden. An 168 Beprobungsorten 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 [Umweltdaten Deutschland 2002]. Tab. 39 stellt diese Ergebnisse den Werten aus den Jahren zuvor gegenüber. Die relative Häufigkeit der Grenzwertüberschreitungen hat sich in den genannten vier 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 > 0,1 µg/l befindet sich Simazin in den Jahren 1996 und 1997 auf Platz 5 und fällt in den nachfolgenden Jahren auf die achte bzw. neunte Stelle [Umweltbundesamt A, 2002].

Tab. 39: Simazinbefunde im Grundwasser in der BRD [Umweltbundesamt A, 2002]

Jahr	Anzahl Länder*	Anzahl der Messstellen				
		insgesamt untersucht	höchster Messwert je Messstelle			
			nicht nachgewiesen	nachgewiesen ≤ 0,1 µg/l	nachgewiesen > 0,1 µg/l	relative Häufigkeit
1996	12	8393	7981	374	38	0,5%
1997	15	5138	4909	200	29	0,6%
1998	13	3904	3732	158	14	0,4%
1999	14	4579	4393	168	18	0,4%

* Anzahl der Bundesländer, die Untersuchungen auf Simazin im Grundwasser vorgenommen haben

Die Grundwasserbelastung durch Simazin in NRW gibt Tab. 40 wieder. In den genannten Zeiträumen ist Simazin in der Rangfolge der PDSM mit den häufigsten positiven Befunden jeweils an vierter 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 Messstellen zunahm. Allerdings stieg die Zahl der Grenzwertüberschreitungen (> 0,1 µg/l, TVO). Messwerte größer 1 µg/l wurden nicht festgestellt [Grundwasserbericht NRW, 2002].

Tab. 40: Simazinbefunde im Grundwasser in NRW [Grundwasserbericht NRW, 2002].

Zeitraum	Anzahl der Messstellen	< BG	> BG ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l ≤ 1 µg/l	> 1 µg/l	% positiver Befunde
1990 - 1995	911	869	32	10	0	4,6
1993 - 1999	1220	1181	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 2580 Messstellen nachgewiesen werden [Grundwasserschutz 16, 2001]. Der Maximalwert lag bei 0,38 µg/l, der Median < 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 (Tab. 41). Die 90-Perzentile lagen unter der Zielvorgabe der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins [Gütebericht 2000, 2001].

Tab. 41: 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

* Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

2.21 Organozinnverbindungen - Tributylzinn

Zu der Gruppe der Organozinnverbindungen gehören 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 Organozinnkation gehörige Anion darstellt (z.B. Cl⁻, F⁻, OH⁻).

Die Tetraorganozinnverbindungen sind Ausgangsstoffe für die Herstellung der Mono-, Di- und Triorganozinnverbindungen. In Abhängigkeit von der Anzahl der Organosubstituenten verändern sich die chemischen Eigenschaften der Verbindungen. So nimmt z. B. die Wasserlöslichkeit mit der Anzahl der gebundenen Substituenten R ab, wenn X für ein Halogen steht ($RSnX_3 > R_2SnX_2 > R_3SnX$) und die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nimmt zu.

Monoorganozinnverbindungen werden als Thermo- und/oder UV-Stabilisatoren bei fast allen PVC-Verarbeitungsverfahren eingesetzt, vorwiegend Monoalkylzinnverbindungen in Kombination mit Dialkylzinnverbindungen. In Deutschland liegt der Verbrauch bei etwa 5.000 t/a (1999) [Umweltbundesamt B, 2000.] Des Weiteren finden sie Verwendung in Vergütungsmitteln für Glasoberflächen und als Katalysatoren für Veresterungen und Umesterungen.

Diorganozinnverbindungen werden entsprechend den Monoorganozinnverbindungen eingesetzt. Zudem dienen sie noch als Härter für Silikonkautschuk [BG Chemie, 1987].

Triorganozinnverbindungen werden als Biozide eingesetzt. Nicht eingesetzt werden auf Grund der hohen Toxizität die Methyl- und Ethylzinnverbindungen.

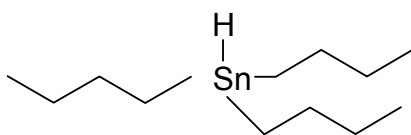
Tributylzinn (TBT) gehört zu der Gruppe der Trialkylorganozinnverbindungen. Der Biozideinsatz richtet sich gegen die verschiedensten Mikroorganismen. So finden die Verbindungen Einsatz als Holzschutzmittel gegen holzerstörende Pilze, im Textilschutz, zur Konservierung von Dispersionsfarben, als Fungizid und Moluskizid (Bekämpfung der Bilharziose) und als Antifouling-Anstrich im Schiffsbau, dem Haupteinsatzgebiet von Tributylzinn. Diese nicht faulenden Farben verhindern den Bewuchs der Schiffe durch Muscheln, Seepocken und Algen, da beim Kontakt mit der giftigen Farbe diese Lebewesen abgetötet werden. Das aus den Anstrichen freigesetzte, schwer abbaubare TBT belastet heute viele Flüsse und Meere. Durch seine Wirkung als Umwelthormon sterben in weiten Meeresgebieten Muscheln und Meeresschnecken aus.

Die Produktion von Tributylzinnoxid (TBTO) lag in der EU 1996 bei 3000 t/a. Seit 1993 ist das Inverkehrbringen von zinnorganischen Verbindungen und Zubereitungen für den Einsatz als Desinfektionsmittel, Textilhilfsmittel und im beschränkten Umfang als Antifoulingfarbe verboten (ChemVerbotsV).

2.21.1 Chemische und physikalische Eigenschaften von Tributylzinn

Strukturformel

Tributylzinnhydrid (TBT)



Molmasse	291,0 g/mol
Summenformel	C ₁₂ H ₂₈ Sn
CAS	688-73-3

2.21.2 Toxizität

Triorganozinnverbindungen wirken auf Wasserorganismen schon in sehr geringen Konzentrationen toxisch. So wurde für Regenbogenforellen ein 28-d-NOEC von 2-4 µg/l ermittelt. Tributylzinn verursacht schon in geringsten Konzentrationen endokrine Funktionsstörungen in Schnecken und Muscheln. Dies führt u. a. zur Sterilität von ganzen Schneckenpopulationen. Die niedrigste Wirkungsschwelle wurde mit 1,2 ng/l TBT für Purpurschnecken gemessen. Entsprechend hat die Europäische Kommission TBT den Stoffen zugeordnet, deren hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen nachgewiesen ist (Einordnung in Kategorie 1) [European Commission, 2000].

2.21.3 Abbauwege

Organozinnverbindungen werden unter Umwelteinflüssen wie Licht, Sauerstoff und bestimmten Mikroorganismen schnell zu anorganischen Zinnverbindungen abgebaut. Im Boden erfolgt der Abbau hauptsächlich durch Mikroorganismen. Dagegen spielt im Wasser der Abbau durch Einwirkung von UV-Licht eine größere Rolle.

2.21.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

TBT wird bei der Abwasserreinigung fast vollständig am Klärschlamm adsorbiert [Fent und Müller, 1991]. Wird eine durchschnittliche Konzentration von 0,3 mg/kg TBT in der Trockenmasse 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 schwanken extrem. 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 1000 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 und im Sediment 1 - 5 mg/kg TS [Umweltbundesamt B].

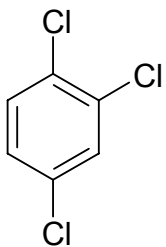
2.22 Trichlorbenzole

Trichlorbenzole werden durch Chlorierung von Benzol über die Stufen von Mono- und Dichlorbenzolen hergestellt. Hauptprodukt bei den Trichlorbenzolen ist das 1,2,4-Trichlorbenzol; 1,2,3-Trichlorbenzol fällt zu einem Anteil von etwa 15 % an. 1,2,4-Trichlorbenzol wird hauptsächlich als Edukt in der chemischen Industrie verwendet sowie zu geringen Anteilen als Carrier in der Textilindustrie und als Löse- und Extraktionsmittel eingesetzt. 1981 lag die Produktionsmenge an Trichlorbenzolen bei 7400 t in Deutschland [BUA-Stoffbericht 17, 1987].

2.22.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Trichlorbenzol ist unter Normalbedingungen eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 213,5 °C. Aufgrund der Henrykonstante von 108,4 Pa m³/mol, die aus dem gemessenen Dampfdruck und der Wasserlöslichkeit ermittelt wurde, zählt Trichlorbenzol zu den flüchtigen Substanzen.

Strukturformel *1,2,4-Trichlorbenzol*



Molmasse	181,5 g/mol
Summenformel	C ₆ H ₃ Cl ₃
CAS	120-82-1

2.22.2 Toxizität

1,2,4-Trichlorbenzol ist als mindergiftig eingestuft. In-vitro-Untersuchungen ergaben keinen Hinweis auf eine mutagene Wirkung. Ebenfalls konnte im Tierversuch mit Ratten keine teratogene Wirkung festgestellt werden [BUA-Stoffbericht 17, 1987].

2.22.3 Abbauewege

1,2,4-Trichlorbenzol kann biologisch unter aeroben Bedingungen abgebaut werden, wenn eine Adaptation der Mikroorganismen erfolgt. Untersuchungen in Kläranlagen haben gezeigt, dass es bei einem Einlaufwert von 0,6 µg/l zu einer 83 %igen Reduktion kommt und bei einem Anfangswert von 285 µg/l um eine Reduktion von > 67 %.

Unter den in der Umwelt gegebenen Bedingungen ist 1,2,4-Trichlorbenzol nicht hydrolyisierbar. Durch Reaktion mit photochemisch gebildeten OH-Radikalen kommt es in der Atmosphäre zu einem Abbau, wobei die Halbwertszeit 30 Tage beträgt [BUA-Stoffbericht 17, 1987].

2.22.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

Während Verunreinigungen in Sedimenten Indikatoren für Kontaminationen über einen längeren Zeitraum darstellen, können an Hand von Klärschlammkonzentrationen kurzfristige Veränderungen erkannt werden. So zeigt Tab. 42 eine deutliche Abnahme von 1,2,4-Trichlorbenzol im kommunalen Klärschlamm im Zeitraum von 1985–1988 in Hessen. 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 < 5 und 20 µg/kg Trockensubstanz.

Tab. 42: Konzentrationen von 1,2,4-Trichlorbenzol in Klärschlamm und Abwasser in Hessen [Kröber und Häckl, 1990]

	1985	1987	1988
Klärschlamm [µg/kg TS]			
Limburg	16300	67	8
Bad Hersfeld	17900	4600	20
Abwasser (Bad Hersfeld) [ng/l]			
Zulauf		2000	≤ 500
Ablauf		70	20

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 µg/kg Trockensubstanz wird aber im Jahr 1998 nicht mehr überschritten. Im Zeitraum 1992/93 wurde an zwei von 29 Messstellen Werte von 1480 bzw. 1800 µg/kg TS erreicht [Gewässergütebericht Hamburg, 1999].

Das Qualitätsziel für Trichlorbenzol wurde in der RL 86/280/EWG mit 0,4 µg/l festgelegt.

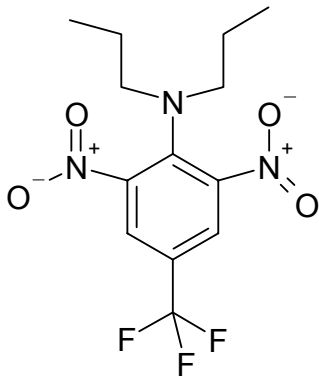
2.23 Trifluralin

Trifluralin ist ein selektives Herbizid der Dinitroanilin-Gruppe. Eingesetzt wird Trifluralin vorwiegend im Gemüse-, Nuss-, Baumwoll-, Soja-, Sonnenblumen- und Getreideanbau. Bevor die Nutzpflanzen keimen, wird es auf den Boden aufgetragen. Trifluralin ist in Deutschland zugelassen. Handelsbezeichnungen sind z.B. Triflurex, Scirocco und Mamba.

2.23.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Trifluralin hat die chemische Bezeichnung α,α,α -Trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidin und ist eine geruchlose, gelb-orange, kristalline Substanz. Der Schmelzpunkt von Trifluralin liegt zwischen 48,5 °C und 49 °C.

Strukturformel



Molmasse	335,3 g/mol
Summenformel	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄
CAS	1582-09-8

Der log P_{ow}-Wert für Trifluralin beträgt 5,07 und die Wasserlöslichkeit 0,184 mg/l bei 25°C.

2.23.2 Toxizität

Reines Trifluralin ist im Tierversuch akut praktisch nicht toxisch bei oraler, dermalen oder inhalativer Aufnahme [EXTOXNET]. Zu berücksichtigen ist aber, dass die Toxizität bei technischem Trifluralin oder bei den Handelsprodukten aufgrund von Verunreinigungen bzw. weiteren Inhaltsstoffen zunimmt. In Tierstudien zur chronischen Toxizität von Trifluralin bei oraler Exposition zeigten sich Beeinträchtigungen der Leber- und Nierenfunktionen. Trifluralin ist schädlich für Wasserlebewesen und Bienen. Bei den Wasserorganismen treten Langzeitschäden auf. In der Nahrungskette des Menschen, vor allem in Fischen, reichert sich Trifluralin an. Zudem besteht der Verdacht einer reproduktionsschädigenden (endokrinen) Wirkung [Greenpeace-Studie, 1996].

2.23.3 Abbauwege

Trifluralin ist im Boden in Abhängigkeit von den vorherrschenden Bedingungen mäßig bis sehr beständig. Es wird durch Bodenmikroorganismen abgebaut. Rückstände von Trifluralin an der Bodenoberfläche werden durch UV-Licht zersetzt oder sublimieren. Die dokumentierten Halbwertszeiten im Boden variieren zwischen 45-60 Tagen bis zu 6-8 Monaten [EXTOXNET]. Nach 6-12 Monaten sind 80-90 % der Wirksamkeit von Trifluralin verloren. Trifluralin ist fast unlöslich in Wasser. Rückstände, die in Gewässern gefunden werden, sind an Sedimente oder Partikel gebunden.

2.23.4 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 Tab. 43 wieder. An der Wupper-Mündung wurde 1990 ein Messwert von 1 µg/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 µg/l bzw. 0,48 µg/l) auch in der Vergangenheit über der Bestimmungsgrenze gelegen hätten. In den folgenden Jahren wurde, bei stark abgenommener Probenanzahl, kein Trifluralin nachgewiesen.

Tab. 43: Analysenergebnisse von Trifluralin an den Mündungen der Sieg und Wupper
[Gewässergütebericht 1997, 1999]

Jahr	Mündung	Anzahl der Proben	< 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		

2.24 Phosphororganische Flammschutzmittel (Organophosphate)

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 <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 < 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-methylethyl)-phosphat (TCPP, MW 2,29 µg/l) und Tris(2-chloro-1-(chloromethyl)-ethyl)-phosphat (TDCP, 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].

2.24.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

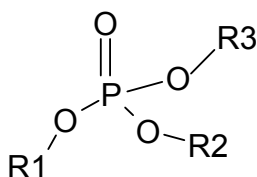


Abb. 9: Allgemeine Strukturformel für die organisch substituierten Trisphosphate

- Tri-n-butylphosphat (TBP)

R1, R2, R3 - C₄H₉

- Triphenylphosphat (TPP)	R1, R2, R3	- C ₆ H ₅
- Tris (2-butoxyethyl)-phosphat (TBEP)	R1, R2, R3	- CH ₂ CH ₂ O(CH ₂) ₃ CH ₃
- Tris (2-chlorethyl)-phosphat (TCEP)	R1, R2, R3	- CH ₂ CH ₂ Cl
- Tris (1,3-dichlorisopropyl)-phosphat (TDCP)	R1, R2, R3	- CH(CH ₂ Cl)CH ₂ Cl
- Tris (2-chlorisopropyl)-phosphat (TCPP)	R1, R2, R3	- CHCH ₂ ClCH ₃

In Tab. 44 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. Der berechnete log P_{OW}-Wert stellt ein Maß für die mögliche Bioakkumulation dar.

TBP wird als Lackbestandteil und ebenso wie TPP als Weichmacher von plastischen Massen eingesetzt. TCEP wurde vor allem als Weichmacher und Viskositätsregulator mit flammhemmenden Eigenschaften eingesetzt (Produktblatt Hoechst Reg.-Nr. 6.2). Zu über 80 % wird es als Weichmacher mit flammhemmenden Eigenschaften in Polyurethanen eingesetzt, ebenso wie TDCP.

Heute wird TCEP, welches in Verdacht steht neurotoxisch zu wirken, weitestgehend durch TCPP ersetzt. Polyurethanschaum findet in der Textil-, Bau- und Möbelindustrie und im Innenausbau der Automobilindustrie Verwendung.

TBEP wird nicht als Flammschutzmittel eingesetzt, sondern findet Verwendung als Weichmacher.

Tab. 44: 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]

2.24.2 Ökotoxikologische Daten phosphororganischer Flammschutzmittel

Organisch substituierte Trisphosphate wirken teilweise schon in geringen Konzentrationen auf aquatische Organismen toxisch [Kuhlmann, 1991]. Dies spiegelt sich in der Einstufung in die Wassergefährdungsklassen wider, z.B. ist Tris(2-chlorethyl)-phosphat (TCEP) in der Klasse 2 - wassergefährdend - eingestuft [BIA-Report, 1998]. TCEP wird mit 4000 - 5000 t pro Jahr in Deutschland produziert [Weißer u. a., 1992]. TCEP ist besonders problematisch, da es eine hohe Langzeitstabilität aufweist.

Zur Wirkung von TCEP auf den Menschen liegen noch keine gesicherten Ergebnisse vor. Die Aufnahme der Trisphosphate nach Emission aus Primärquellen kann sowohl inhalativ, oral als auch resorptiv erfolgen. Im Tierexperiment mit Ratten konnten eine krebserzeugende Wirkung und Neurotoxizität von TCEP festgestellt werden [Industrie B.d.c., 1995]. In der Gefahrstoffliste 1998 vom Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA) wird TCEP inzwischen als ein Stoff mit möglicher krebserregender Wirkung und als ein Stoff, der wegen möglicher Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit des Menschen zur Besorgnis Anlass gibt, aufgeführt [BIA-Report, 1998]. Eine toxikologische Bewertung von TCEP liegt als Programm zur Verhütung von Gesundheitsschädigungen durch Arbeitsstoffe von der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie vor [Industrie B.d.c., 1995]. Im Februar 1998 wurde von der SPD im Bundestag ein Antrag (13/10853) gestellt, der das Verbot von TCEP auf EU-Ebene in verbrauchsnahen Produkten fordert.

Für TCEP den Ersatzstoff für TCEP besteht inzwischen auch ein Kanzerogenitätsverdacht [UBA-Forschungsbericht 29744542, 2000].

Triphenylphosphat (TPP) kann zu Atembeschwerden führen und wird als hochgiftig für im Wasser und im Boden lebende Organismen angesehen. TPP wirkt bereits in Konzentrationen, die unterhalb der Wasserlöslichkeit liegen, toxisch. Bereits ab Konzentrationen von 1 mg wirkt TPP tödlich auf Goldfische [Ahrens, 1978].

Auch Trikresylphosphat (TCP) wirkt auf Algen und Phytoplankton inhibierend, wobei das ortho-Isomer die stärkste Wirkung zeigt.

2.25 Pharmazeutika

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 µg/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]. Allein in Deutschland sind etwa 3000 verschiedene Arzneimittelwirkstoffe in über 9000 Präparaten erhältlich. Humanpharmaka und Tierarzneimittel werden nach der therapeutischen Anwendung in metabolisierter oder in unveränderter Form ausgeschieden und gelangen über das kommunale Abwasser bzw. über die landwirtschaftliche Verwendung der Gülle in das aquatische System. Daneben stellt sicherlich auch die unsachgemäße Entsorgung von Medikamenten über die Toilette einen potenziellen Eintragspfad über die Kläranlage dar.

Die Elimination vieler Pharmaka im Körper erfolgt vorrangig durch Biotransformation [Mutschler, 1991]. Hauptmetabolite sind in der Regel gut wasserlösliche Verbindungen, die renal ausgeschieden werden. Die Konjugate werden teilweise im Abwasser wieder hydrolytisch gespalten. Aufgrund des Anwendungsbereichs der Pharmaka handelt es sich bei diesen Stoffen um verhältnismäßig stabile Verbindungen.

Während Pharmaka zu den toxikologisch am besten untersuchten Verbindungen überhaupt zählen, besteht zur Klärung des ökotoxikologischen Verhaltens, welches für die Zulassung von Humanpharmaka bisher nicht berücksichtigt wird, noch erheblicher Forschungsbedarf. Die Prüfanforderungen für Tierarzneimittel beinhalten dagegen zum größten Teil Ökotoxizitätsuntersuchungen [Richtlinie 92/18/EWG, 1992]. Zweck der Ökotoxizitätsprüfungen ist die Beurteilung von potenziell schädlichen Wirkungen, die sich durch Anwendung der Pharmaka für die Umwelt ergeben können sowie die Feststellung gegebenenfalls erforderlicher Vorsichtsmaßnahmen zur Herabsetzung solcher Risiken. Da es entsprechende Untersuchungen für die zahlreichen Humanpharmaka in Europa bisher nicht gibt, bleibt die Frage offen, welchen Einfluss der permanente Eintrag von geringen Konzentrationen an Arzneimitteln auf das Ökosystem hat.

Ein in den USA bestehendes Umwelt-Risk Assessment für die Neuzulassung von Arzneimitteln hat allerdings ergeben, dass der Nutzen nicht in einem angemessenem Verhältnis zu den Kosten steht. Die Anforderungen wurden daher in den USA 1997 stark reduziert. Grundsätzlich wird heute in den USA davon ausgegangen, dass eine Substanz für die Umwelt keine Gefahr darstellt, wenn Wirkstoff-Konzentrationen im Kläranlagenablauf voraussichtlich unter 1 µg/l (entsprechend 0,1 µg/l im Gewässer) liegen. Auch hochwirksame Stoffe sind davon nicht ausgenommen [Food and Drug Administration, 1997]. Tab. 45 listet nachgewiesene Pharmakakonzentrationen in Kläranlagenabläufen in der BRD auf. Hieraus wird ersichtlich, dass viele der Einzelsubstanzen entsprechend dem Umwelt-Risk Assessment geprüft werden müssten.

Tab. 45: 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	≤ 95620	[Hignite, 1977]
		290	[Ruhrverband, 1995]
		< 50 - 1510	[Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Betaxolol	β-Rezeptorblocker	< 25 - 190	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Bezafibrat	Lipidsenker	3320	[Ruhrverband, 1995]
		< 250 - 4560	[Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Bisoprolol	β-Rezeptorblocker	< 25 - 370	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Carazolol	β-Rezeptorblocker	< 25 - 120	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Carbamazepin	Antiepileptikum	≤ 1760	[Möhle, Hilbert u. a., 1996]
		5000 - 46000	[Sacher, 1998]
		≤ 1760	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Clenbuterol	Broncholytikum	< 25 - 180	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Clofibrinsäure	Lipidsenker	2540 - 9740	[Hignite, 1977]
		≤ 4550	[Heberer, 1997]
		250 - 2050	[Heberer, Schmidt-Bäumler u. a., 1998]
		460 - 1030	[Ruhrverband, 1995]
		< 50 - 1560	[Sacher, 1998]
Crotamiton	Antipruriginosum	≤ 130	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Cyclophosphamid	Zytostatikum	146	[Steger-Hartmann, 1996]
Diclofenac	Analgetikum	1000	[Ruhrverband, 1995]
		> 5 - 1590	[Stumpf, Ternes u. a., 1996]
		≤ 6220	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Dihydrocodein	Antitussivum	≤ 4060	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Fenofibrinsäure	Lipidsenker	680	[Ruhrverband, 1995]
		< 50 - 1190	[Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Fenoprofen		< 50	[Ruhrverband, 1995]
Fenoterol	Broncholytikum	< 25 - 70	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Gemfibrozil	Lipidsenker	1320	[Ruhrverband, 1995]
		< 50 - 1460	[Stumpf, Ternes u. a., 1996]

Wirkstoff bzw. Metabolit	Indikationsgruppe	Konzentrationen	
		im Abwasser [ng/l]	Literaturquelle
Hydrocodon	Antitussivum	≤ 1940	[Möhle, Horvath u. a., 1999a]
Ibuprofen	Antirheumatikum	3350	[Ruhrverband, 1995]
		< 50 - 3350	[Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Ifosfamid	Zytostatikum	24	[Steger-Hartmann, 1996]
Indometacin	Antirheumatikum	290	[Ruhrverband, 1995]
		> 50 - 520	[Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Ketoprofen	Antirheumatikum	< 50	[Ruhrverband, 1995]
		< 50 - 380	[Stumpf, Ternes u. a., 1996]
Metoprolol	β-Rezeptorblocker	< 25 - 2200	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Nadolol	β-Rezeptorblocker	< 25 - 290	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Pentoxifyllin	Vasodilator	≤ 230	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Pheneturid	Antiepileptikum	qualifiziert	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Primidon	Antiepileptikum	≤ 670	[Möhle, Horvath u. a., 1999]
Propranolol	β-Rezeptorblocker	< 25 - 290	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]
Propyphenazon	Analgetikum	≤ 1900	[Heberer, Schmidt-Bäumler u. a., 1998]
		≤ 420	[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-Rezeptorblocker	< 25 - 70	[Hirsch, Ternes u. a., 1996]

2.25.1 Antibiotika

Innerhalb der Pharmaka bilden die Antibiotika eine hervorzuhebende Untergruppe. Die Antibiotika sind von besonderem Interesse, da von dieser Gruppe eine mögliche zusätzliche Gefahr für die Umwelt ausgeht. Es stellt sich die Frage, ob der permanente diffuse Eintrag von Antibiotika in die Umwelt für die aufkommenden Resistenzen pathogener Keime verantwortlich ist und inwieweit das Auftreten von Antibiotika bei der biologischen Abwasserreinigung diese beeinträchtigen können. Antibiotika werden im großem Umfang sowohl in der Humanmedizin als auch in der Veterinärmedizin eingesetzt. Die Produktionsmengen liegen in Deutschland lt. dem statistischen Bundesamt bei etwa 2000 t/a, wobei der Hauptanteil Penicilline sind.

In der Tierproduktion werden die Antibiotika oftmals als Leistungsförderer permanent dem Futter beigemischt. Der Eintrag in die Umwelt erfolgt bei der Tiermast nicht über die Kläranlage sondern direkt mit der Gülle auf die Felder. Als Futtermittelzusatzstoffe sind bis 2006 noch Monesin-Natirum, Salinomycin-Natrium, Flavophospholipol und Avilamycin zugelassen [Verbraucherministerium, 2002].

Tab. 46: Nachgewiesene Antibiotika in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Deutschland; Ergebnisse der Jahre 1996-1998; Konzentrationen in µg/L [Ternes, Hirsch u.a., 1999]

Substanz	BG in µg/l	Anzahl KA	n>BG	Median in µg/l	90-Perzentil in µg/l	Maximum in µg/l
<i>Makrolidantibiotika</i>						
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
<i>Sulfonamidantibiotika</i>						
Sulfamethoxazol	0,020	10	10	0,40	0,90	2,00
Sulfamethazin	0,020	10	0	<BG	<BG	<BG
<i>Tetracyclinantibiotika</i>						
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
<i>Penicillinantibiotika</i>						
Methicillin	0,020	4	0	<BG	<BG	<BG
Benzympenicillin	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

Zu den Antibiotika gehören Verbindungen aus der Gruppe der β -Lactame, Makrolide, Tetracycline, Fluorochinolone und Sulfonamide. Die β -Lactame, zu denen die Penicilline und Ampicilline gehören, werden relativ rasch chemisch abgebaut. In Tab. 46 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 in Rahmen dieses Untersuchungsprogramms nicht oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachgewiesen werden [Ternes, Hirsch u.a., 1999].

2.26 Moschusduftstoffe

Synthetische Moschusverbindungen finden in großen Umfang als Duftzusatzstoffe in Kosmetika, Waschmitteln, Seifen, Lotionen etc. Verwendung.

Die synthetischen Moschusverbindungen lassen sich in zwei chemische Gruppen unterteilen, die Nitromoschusverbindungen (NM) und die polycyclischen Verbindungen (PCM). Aufgrund der geringen biologischen und chemischen Abbaubarkeit und des hohen lipophilen Charakters ($\log P_{ow} > 4,3$) reichern sie sich in der Umwelt an und sind ubiquitär nachweisbar.

In der Abb. 10 sind die chemischen Strukturformeln der wichtigsten Vertreter der synthetischen Moschusduftstoffe dargestellt.

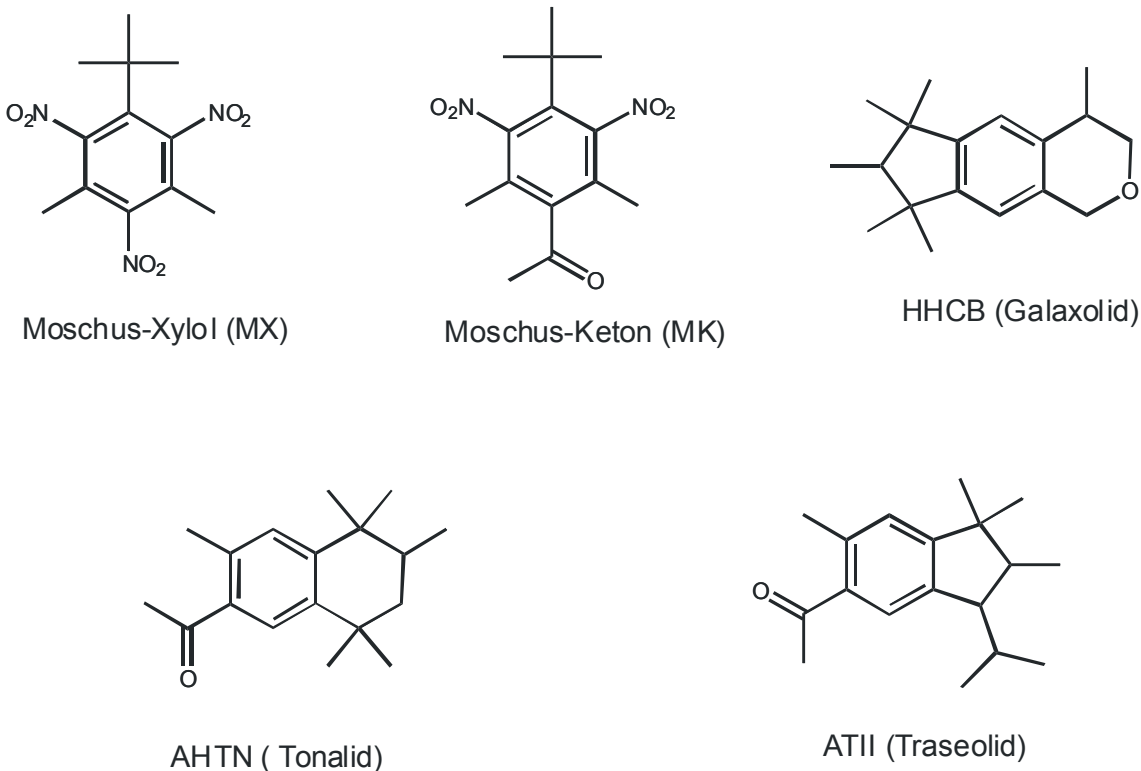


Abb. 10: Strukturformeln der wichtigsten synthetischen Moschusduftstoffe

Ende der 80iger Jahre wurde die weltweite Produktion der Nitromoschusverbindungen auf 2500 Tonnen geschätzt. Bei den Nitromoschusverbindungen handelt es sich um mehrfach substituierte Nitroaromaten. Die wichtigsten Vertreter sind Moschus-Keton und Moschus-Xylol. Die akute Toxizität der Verbindungen tritt erst bei Konzentrationen auf, die über der Wasserlöslichkeit der Verbindungen liegen [Schramm, Kaune u.a., 1996]. Jedoch kommt es aufgrund der hohen Lipophilie zur Bioakkumulation, wodurch auch geringe Konzentrationen im Wasser chronische Toxizitäten verursachen können. Die lipophilen Verbindungen belasten bei der kommunalen Abwasserreinigung vor allem den Klärschlamm und reichern sich dort an. Bei der anaeroben Schlammstabilisierung kommt es zur partiellen Reduktion der Nitrogruppen. Die entstehenden Aminoverbindungen weisen eine wesentlich erhöhte Toxizität auf [Behecti, Schramm u. a., 1998]. Diese Nachteile der Nitromoschusverbindungen führte dazu, dass der Marktanteil der Nitromoschusverbindungen auf 12 % zurückging. 1996 wurden weltweit ca. 5000 Tonnen polycyclische Moschusverbindungen produziert [Rebmann, 1997]. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind AHTN (6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin) und HHCB (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -benzopyran). Der Verbrauch AHTN und HHCB beträgt 95 % am Gesamtverbrauch der PCM's in der EU.

Wie Tab. 47 zeigt nimmt auch für AHTN und HHCB die Verbrauchsmenge inzwischen ab, da auch diese Verbindungen inzwischen als prioritäre Stoffe eingestuft werden aufgrund der oben aufgeführten Eigenschaften.

Tab. 47: Verbrauch in Europa in Tonnen [Balk, 2001]

	1992	1995	1998
<i>Nitromoschusverbindungen</i>			
Moschus-Keton	124	61	40
Moschus-Xylol	174	110	86
<i>Polycyclischen Moschusverbindungen</i>			
AHTN	885	585	385
HHCB	2400	1482	1473

In der Kläranlage werden beide Verbindungsklassen nicht vollständig eliminiert. Die Eliminationsraten liegen für die Nitromoschusverbindungen mit geschätzten 60 – 80 % höher als für die PCM's mit 40 – 60 %.

Im Ablauf der Kläranlagen liegen die Konzentrationen der Nitromoschusverbindungen im unteren ng/l Bereich, während die polycyclischen Verbindungen im μ g/l Bereich nachweisbar sind [Heberer, 2001]. Entsprechend sind die Werte der Nitromoschusverbindungen im Schlamm

geringer als die der polycyclischen Verbindungen. Neben den Nitromoschusverbindungen findet man im Klärschlamm auch die Amino-Metabolite der Nitroverbindungen. HHCB baut sich am Klärschlamm ab zu dem entsprechenden Lacton und der Hydroxysäure [Balk, 2001]. Die Konzentrationen an HHCB und AHTN, zwei polycyclische Moschusverbindungen, im Klärschlamm liegen zwischen 12 - 24 mg/kg TS [Fooker, 1997].

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

Aufgrund der hohen $\log P_{ow}$ Werte kommt es zur Bioakkumulation in den aquatischen Lebewesen. Die Konzentrationen liegen teilweise im mg/kg Bereich. Fischttests zeigen jedoch für Moschus-Keton, AHTN und HHCB, dass diese im Organismus zu polareren Verbindungen metabolisieren und anschließend ausgeschieden werden. Die Halbwertszeit liegt bei maximal 3 Tagen. Somit liegt keine Biomagnifikation vor.

Umwelt-Risiko-Einschätzungen ergeben für die 4 häufigsten synthetischen Moschusverbindungen bei allen untersuchten relevanten Organismen EC/PNEC-Werte deutlich < 1 . Somit kann bei den vorliegenden Umweltkonzentrationen, trotz der hohen Lipophilie der Einzelsubstanzen, von einem geringen Risiko für die Umwelt nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse ausgegangen werden [Balk, 2001].

2.27 Desinfektionsmittel

Auch die Anwendung von Desinfektionsmitteln stellt eine mögliche Gefahrenquelle für die aquatische Umwelt dar. Ein besonders hohes Aufkommen an Desinfektionsmitteln kann in Krankenhausabwässern auftreten. Die Desinfektionsmittel können aufgrund der mikrobiziden Wirkung auch die biologische Stufe der Kläranlage beeinträchtigen und somit die gesamte Reinigungsleistung der Kläranlage in Frage stellen.

Unterschiedliche Desinfektionsmittel werden zur Desinfektion der Haut, speziell der Hände, zur Desinfektion von Flächen und Instrumenten und zur Desinfektion der Wäsche eingesetzt. So werden im Wiener Krankenanstaltenverbund jährlich über 100 verschiedene Desinfektionsmittel in einer Gesamtmenge von 280 t/a eingesetzt [WUA, 2000]. In Deutschland wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes die Umweltverträglichkeit von Desinfektionsmitteln in Krankenhausabwässern untersucht [Gartiser, 2000]. Des Weiteren sind Desinfektionsmittel Bestandteile von Deodorantien, Seifen, Zahnpasten und Duschgels. Auch zur Konservierung von Textilien werden Desinfektionsmittel eingesetzt [Römpp, 2000].

Je nach Anwendungsgebiet unterscheiden sich die Desinfektionsmittel. Neben Alkohol (Ethanol, Isopropylalkohol) werden quartäre Ammoniumverbindungen (kationische Tenside), Aldehyde (Formaldehyd, Glyoxal, Glutaraldehyd), Phenolderivate (2-Biphenylol) und chlororganische Verbindungen wie z.B. Triclosan, 4-Chloro-m-cresol, Chloramin-T, Dichlorphen und Hexachlorophen eingesetzt [Kümmerer, 2001; Wezel, 2001].

Während die Alkohole und Aldehyde in der biologischen Abwasserreinigung leicht biologisch abbaubar sind, trifft dies für die quartären Ammoniumverbindungen und chlororganischen Verbindungen nicht zu.

2.28 Hormonell aktive Substanzen

Eine weitere Substanzgruppe, die für die aquatische Umwelt von Bedeutung ist und zurzeit wissenschaftlich viel diskutiert wird, ist die Gruppe der hormonell aktiven Substanzen, die auf den Hormonhaushalt der verschiedenen Lebewesen einschließlich des Menschen Einfluss nehmen können. Diese Substanzklasse ist eine Schnittstelle all der bisher erwähnten Substanzgruppen und darüber hinaus, da sich hier die unterschiedlichsten Verbindungen sowohl von der chemischen Struktur als auch von der ursprünglichen Anwendung wiederfinden.

Die Gruppe der hormonell aktiven Substanzen wird unterteilt in die natürlichen und synthetischen Estrogene, die Phyto- und Mykoestrogene (pflanzlichen Ursprungs bzw. Pilzen erzeugt) und die Xenoestrogene (anthropogene Chemikalien). Das größte estrogene Potenzial besitzen die natürlichen und synthetischen Estrogene, doch auch verschiedene Xenoestrogene können erheblich zum estrogenen Potenzial beitragen, da diese Stoffe in wesentlich höheren Konzentrationen in der aquatischen Umwelt nachweisbar sind.

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

Die Aufstellung zeigt jedoch schon, dass das Substanz- und Anwendungsspektrum sehr breit gefächert ist. Viele der aufgeführten Substanzen sind in ihrer Anwendung in Deutschland, u.a. aufgrund der hormonell aktiven Wirkung, nicht mehr zugelassen. Die Zahl der Substanzen, deren potenziell estrogene Wirkung erkannt wird, ist aufgrund verbesserter Testsysteme und der Zunahme der Substanzen, die auf eine mögliche potenzielle Wirkung getestet werden, steigend.

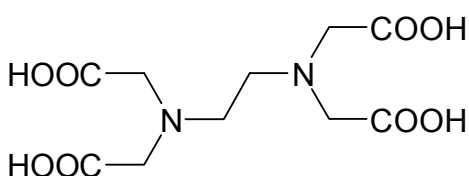
Die natürlichen und synthetischen Estrogene konnten in zahlreichen Kläranlagenabläufen im Bereich weniger ng/l nachgewiesen werden. Einige der Xenoestrogene werden dagegen in Konzentrationen, die um den Faktor 1000 höher liegen, nachgewiesen (z. B. die Abbauprodukte der Nonylphenolpolyethoxylate). In der Arbeit von Spengler konnte mit Hilfe von biologischen Wirkungstest 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].

2.29 Komplexbildner

Komplexbildner sind anorganische oder organische Verbindungen, die Metallionen binden, so dass sich deren Verhalten (z.B. Reaktions- und Lösungseigenschaften) verändert. Dadurch wird es möglich Metalle in Lösung zu bringen. Außerdem gibt es Anwendungsfelder z.B. in der Enthärtung von Wasser oder der Polymerchemie.

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

Strukturformel EDTA



Summenformel: C₁₀H₁₆N₂O₈
Molmasse: 292,24 g/mol

Dieser synthetische Komplexbildner EDTA wird sowohl in Industrie als auch im privaten Haushalt vielfältig eingesetzt. Einsatzgebiete sind u. a. Metallverarbeitung, Wasch- und Reinigungsmittel, Photoindustrie, Textilindustrie sowie Papierverarbeitung. Aus diesem Grunde wird EDTA in teilweise erheblichen Mengen über das Abwasser in unterschiedliche Bereiche der aquatischen Umwelt eingetragen.

EDTA bildet mit Metallionen beliebiger Wertigkeit sehr stabile und gut wasserlösliche 1:1 Chelatkomplexe (siehe Abb. 11) [Twachmann, Petrick u.a., 1998]

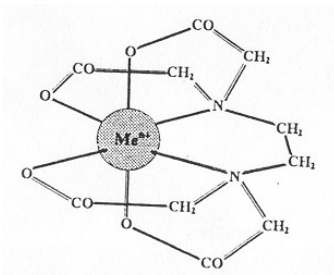


Abb. 11: Struktur eines EDTA-Metallkomplexes

In der Tab. 48 sind die Einsatzgebiete des Komplexbildners EDTA nach ihrem Anteil an der Gesamtanwendungsmenge aufgeführt.

Tab. 48: Anteile an der Gesamtanwendungsmenge an EDTA [Twachmann, Petrick u.a., 1998]

Anwendung	Anteil in %
Metallverarbeitung	30
Wasch- und Reinigungsmittel	20
Photoindustrie	20
Textilindustrie	10
Papierverarbeitung	5
Andere:	15
Kosmetische Industrie	
Medizin	
Lebensmittelindustrie	
Pflanzenernährung	
Analytische Chemie	

EDTA ist humantoxikologisch relativ unbedenklich - das Calciumnatriumsalz des EDTA ist bis zu 2,5 mg pro kg Körpergewicht unschädlich. Die Toxizität des EDTA wird aber noch kontrovers diskutiert und ist zur Zeit Gegenstand weiterer Untersuchungen. EDTA stimuliert bereits ab 20 µg/l die Algenproduktion in aquatischen Ökosystemen und führt dadurch zu Artenverschiebungen [Fooker, Gehr u.a., 1997].

Da EDTA und seine Metallkomplexe biologisch nur schwer abbaubar sind, d. h. biochemisch vornehmlich persistent sind, und eine Sorption an Partikeln vernachlässigbar ist (<0,1 %), passieren sie die Kläranlage weitgehend ungehindert. Die einzige schnelle natürliche Senke für EDTA ist der photochemische Abbau nach Bildung eines Eisen (III)-EDTA-Komplexes.

In der Vorflut kann es dadurch zur Freisetzung der Metallionen an der Wasseroberfläche kommen. Dies ist besonders dann problematisch, wenn es sich um toxische Schwermetalle handelt. EDTA wird weiterhin weder bei der Uferfiltration eliminiert noch an Aktivkohle zurückgehalten. Es ist somit wasserwerksrelevant und trinkwassergängig [Twachmann, Gühr u.a., 1998].

Für EDTA wurde zwischen der Industrie, den staatlichen Dienststellen und der Wasserversorgung eine Übereinkunft getroffen, die Konzentrationen in den Gewässern vom Stand 1990 bis zum Jahr 2000 zu halbieren. Auch wenn dieses Ziel nicht ganz erreicht wurde, ergab sich eine Verminderung der EDTA-Konzentrationen in den Gewässern [Umweltbundesamt, 1999].

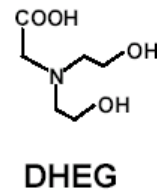
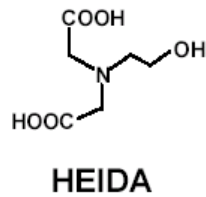
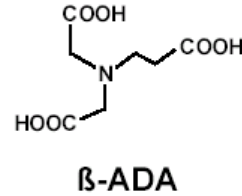
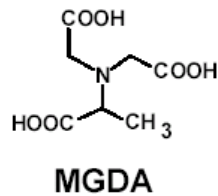
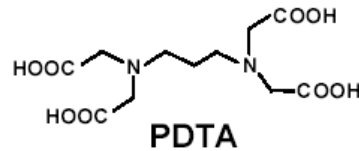
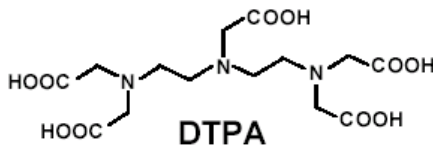
Es geraten aber weitere sogenannte „harte“ synthetische Komplexbildner in die Diskussion. So besitzt das DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure) für viele Industriebetriebe, wie beispielsweise die Papierindustrie, noch deutlich bessere verfahrenstechnische Eigenschaften als die anderen Komplexbildner.

Bei diesen Komplexbildnern, deren Produktionsmengen, Vertriebsmengen und Einsatzmengen sowie aktuellen Konzentrationen in Gewässern im Rahmen eines F+E-Vorhabens des Umweltbundesamtes abgeschätzt werden sollen, handelt es sich um eine Auswahl von Aminopolycarbonsäuren, Hydroxyaminopolycarbonsäuren und Aminophosphonsäuren. Im Einzelnen sind es die folgenden Stoffe [Umweltbundesamt, 1999], (Strukturformeln s. Abb. 12):

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

Da sich für viele dieser Stoffe die Analysenmethoden noch in der Entwicklung befinden, ist eine detaillierte Untersuchung dieser Komplexbildner zum jetzigen Zeitpunkt nur schwer realisierbar. Des Weiteren wurde im Rahmen eines Forschungsvorhabens der Universität Stuttgart in

Versuchen in Modellkläranlagen festgestellt, dass die Komplexierung und Remobilisierung von Schwermetallen durch EDTA so gering ist, dass die Umweltrelevanz des EDTA bezüglich des Remobilisierungsaspekts als geringfügig einzuschätzen ist [Umweltbundesamt, 1999] [Twachmann, Petrick u.a., 1998]. Eine Betrachtung der Komplexbildner im Rahmen dieses Forschungsprojektes wird daher nur auf Basis der vorhandenen Analysedaten des KW Düsseldorf-Süd erfolgen.



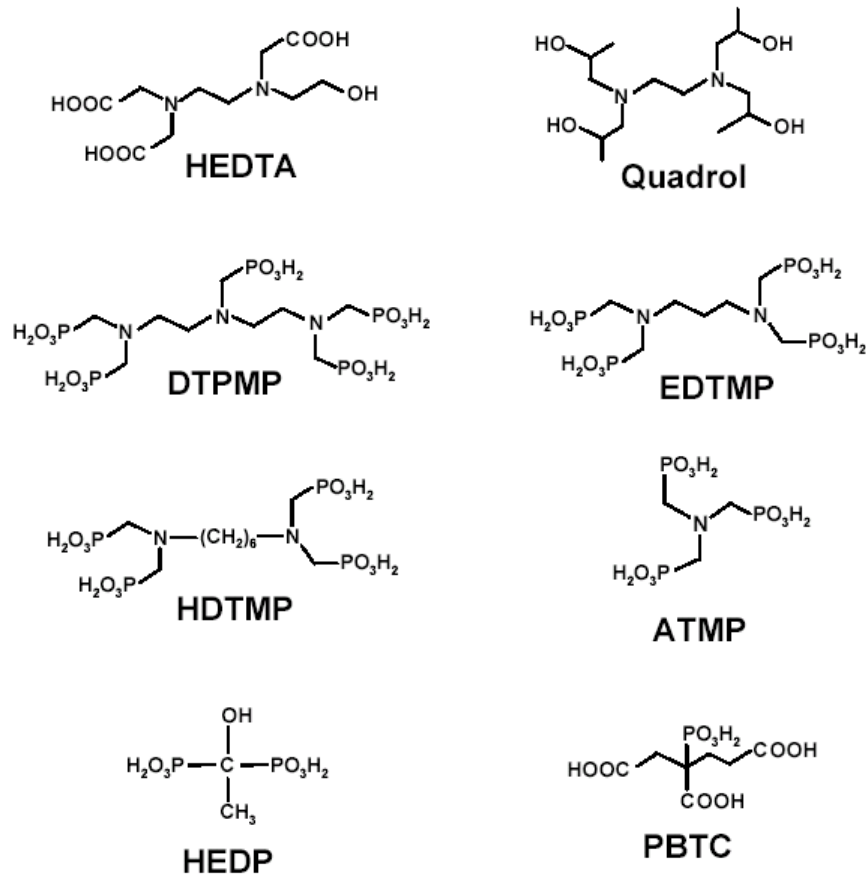


Abb. 12: Strukturformeln der unterschiedlichen Komplexbildner

In einem Messprogramm durchgeführt im Klärwerk Düsseldorf-Süd vom 08. – 16.10 2000, wurden jeweils sieben 24 h-Mischproben vom Ablauf des Sandfang und Ablauf der Filtration entnommen. Die Probenahmestellen entsprechen somit denen, die auch in Teil 1 des Forschungsvorhabens mit Dauerprobenehmern ausgestattet waren. Es handelt sich dabei um die Probenahmestellen 1c und 4. Die Ermittlung der Reduzierung der Stoffkonzentrationen über die Kläranlage auf Basis der vorhandenen Daten kann also zwischen denselben Punkten erfolgen wie bei den Messwerten, die während des Prescreenings ermittelt wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

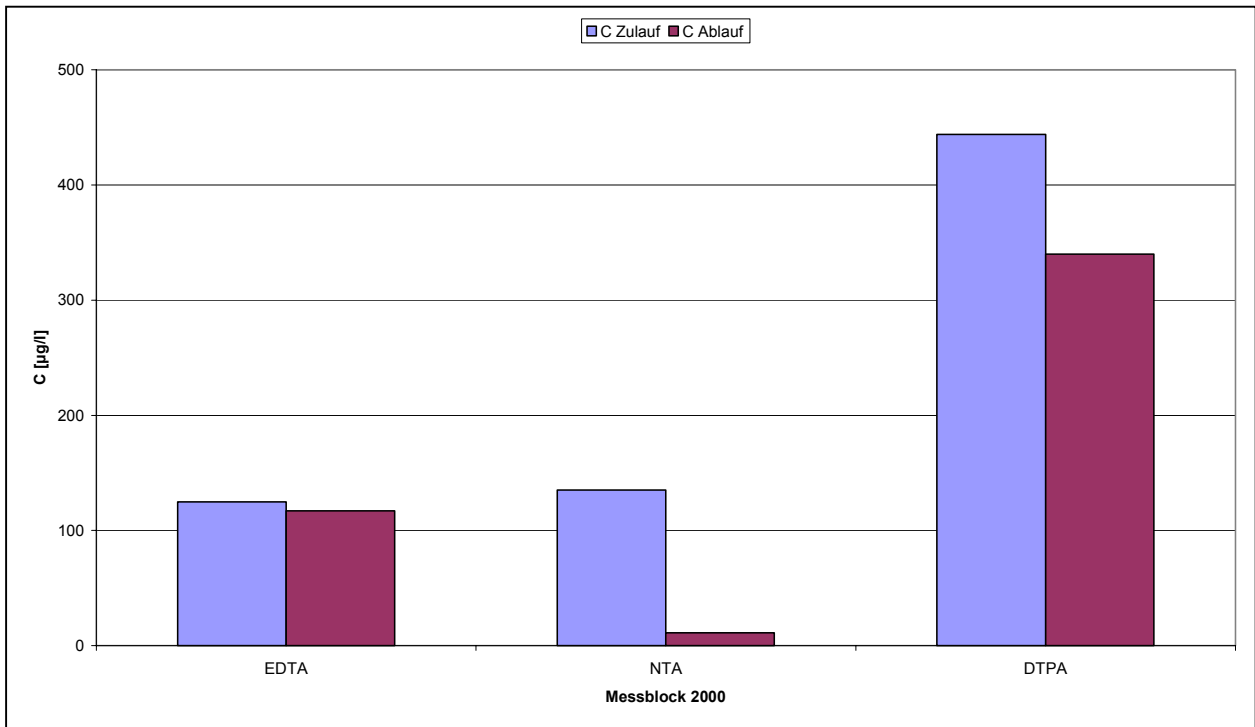


Abb. 13: Konzentration der Komplexbildner im Zu- und Ablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd im Jahr 2000.

Es wird deutlich, dass die Konzentration an DTPA im Zulauf der Kläranlage 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 < 11 µg/l lässt sich eine Reduzierung von mehr als 91,9 % ermitteln.

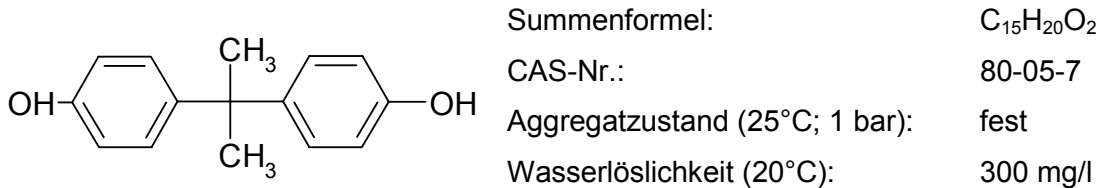
2.30 Bisphenol A

Bisphenol A gehört zu den weltweit am meisten produzierten Chemikalien (in Deutschland 1995: 210.000 t). Es wird überwiegend bei der Herstellung von Polycarbonaten und Epoxid- und Phenolharzen (z. B. für die Beschichtung in Konservendosen) verwendet; daneben dient es als Grundsubstanz für die Herstellung von Flammschutzmitteln und als farbentwickelndes Additiv auf Thermopapieren. In seiner ursprünglichen Form gelangt es aus chemischen Prozessen oder nach der thermischen Depolymerisation aus Kunststoffen in das Abwasser [Schröder, 2002], [BUND, 2001].

2.30.1 Chemische und Physikalische Eigenschaften

Bisphenol A wird durch Kondensation von Phenol mit Aceton gewonnen. Bisphenol A ist wenig flüchtig und mäßig wasserlöslich. Es liegt im aquatischen System stark an Partikel gebunden vor und zeigt geringe Tendenz zur Bioakkumulation [Fromme et. al, 1998].

Strukturformel



2.30.2 Toxizität

Bisphenol A gehört zu den Umweltchemikalien, die in der Umwelt hormonelle Wirkungen entfalten. Sie können somit negativ auf das Wachstum und die embryonale Entwicklung des Organismus und die zur Fortpflanzung notwendigen Organfunktionen wirken. Neuere Untersuchungen beschreiben Bisphenol A als endokrin wirksame Substanz, deren ökotoxizität höher als bisher bekannt war. Danach könnte Bisphenol A bereits bei Konzentrationen oberhalb von 1 µg/l endokrine Effekte hervorrufen [Weltin, Gehring u.a., 2002]. Diese Werte werden nach Weltin auch im Ablauf von kommunalen Kläranlagen gemessen.

Nach [EU,2002] werden zwei PNEC Werte für die aquatische Umwelt diskutiert, die je nach Berücksichtigung unterschiedlicher toxikologischer Untersuchungen 1,6 µg/l oder 0,1 µg/l betragen.

2.30.3 Abbauwege

Bisphenol A wird mit Halbwertszeiten von bis zu drei Tagen im Wesentlichen biologisch abgebaut. In einer Untersuchung der Abbaubarkeit von Bisphenol A an der technischen Universität Dresden in zwei Laborkläranlagen konnte eine Elimination von bis zu 98 % zwischen Zulauf und Ablauf erreicht werden (von 10 µg/l auf 0,22 µg/l). Es konnte aber auch eine Desorption in der Nachklärung beobachtet werden.

2.30.4 Vorkommen in der aquatischen Umwelt

In einer Untersuchung vom österreichischen Umweltbundesamt wurden die folgenden Bisphenol A Konzentrationen im Zu- und Ablauf einer Kläranlage nachgewiesen [Umweltbundesamt Österreich B,2000].

Tab. 49: Bisphenol A im Kläranlagenzu- und -ablauf [Umweltbundesamt Österreich B, 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 Median-Wert 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. 50: 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. 51 sind die Maximalwerte verschiedener Messungen in deutschen Oberflächengewässern aufgelistet.

Tab. 51: 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

2.31 Dioxine / Furane

Polychlorierte Dibenz-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF), vereinfachend häufig „Dioxine“ genannt, sind Verbindungen überwiegend anthropogenen Ursprungs. Sie werden als unerwünschte und manchmal unvermeidbare Verunreinigungen im Spurenbereich bei einer Vielzahl industrieller und thermischer Prozesse gebildet und wurden im Gegensatz zu anderen Chlororganika wie beispielsweise PCB, DDT oder PCP nicht im technischen Maßstab hergestellt. Die Chlorchemie ist derzeit nur noch im geringen Maß an Neueinträgen in die Umwelt beteiligt. Heute tragen vor allem unvollständige Verbrennungen in Anwesenheit von Chlorquellen zur Belastung der Umwelt bei. Wichtige Primärquellen des PCDD/F Eintrags in die Luft sind die Metallerzeugung und –verarbeitung (Anteil ca. 80 %), die Abfallverbrennung, die Industrie- und Gewerbebefehung und die Hausbrandfeuerstätten. Über die Immission werden die PCDD ubiquitär in der Umwelt verbreitet. Aus umweltmedizinischer Sicht ist die Anreicherung über die fetthaltige Nahrungskette, besonders in Milch, Fleisch, Eiern und Fischen sowie daraus hergestellten Produkten, von größerer Bedeutung.

Umweltpolitische Maßnahmen (z.B. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung, Verbot chlor- bzw. bromhaltiger Zusatzstoffe zum Benzin, Herstellungsverbote für PCP und PCB) bewirkten in den letzten Jahren einen deutlichen Rückgang der PCDD/PCDF-Einträge in die Umwelt. Das Umweltbundesamt erwartete im Vergleich zu 1994/95 für 1999/2000 eine Verminderung der Gesamt-PCDD/F-Emissionen insbesondere bei industriellen Anlagen um ca. 75%.

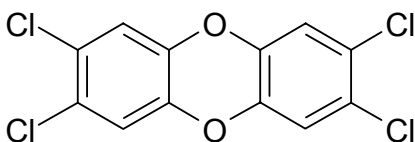
PCDD/F gehören zur Klasse tricyclischer, chlorierter, aromatischer Ether, d.h. sauerstoffverknüpfter Phenylringe. Insgesamt existieren 75 PCDD- und 135 PCDF-Einzelverbindungen. Molekülcharakterisierend ist die Anzahl der Chloratome sowie ihre Stellung zueinander. Toxikologisch relevant sind die 2,3,7,8-chlorsubstituierten Isomere, deren

bekanntester Vertreter das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin ist, das im Jahre 1976 durch einen Chemieunfall als sogenanntes „Seveso-Gift“ bekannt wurde.

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.

Je nach den verschiedenen Chlorsubstitutionsmustern zeigen die PCDD/F stark unterschiedliches toxisches Verhalten. Für die Menschen sind besonders die Kongenere relevant, die in den Stellungen 2,3,7 und 8 chlorsubstituiert sind, da sie das größte toxische Potenzial besitzen und sich im menschlichen Körper, insbesondere in fettreichem Gewebe, anreichern können.

Von allen PCDD/F-Kongeneren ist das 2,3,7,8-TCDD die toxikologisch am besten untersuchte Verbindung. Reproduktionstoxische Wirkungen sind tierexperimentell belegt, beim Menschen liegen vereinzelte fragliche Hinweise vor. Weiterhin sprechen tierexperimentelle Daten und epidemiologische Beobachtungen beim Menschen für eine krebserzeugende Wirkung von 2,3,7,8-TCDD. Des weiteren wurden tierexperimentell Leberschäden und Immuntoxizität beobachtet.



Strukturformel des 2,3,7,8-TCDD

Bezüglich des Abbaus von PCDD/F wurde im Labor ein mikrobieller Abbau von PCDD/F beobachtet, wobei eine Halbwertszeit von einem Jahr gemessen wurde. Im Freilandversuch wurde jedoch keine nennenswerte Abnahme der Konzentration über einen Zeitraum von 10 Jahren erreicht. Für den photochemischen Abbau mittels Oxidation mit OH-Radikalen in der Troposphäre wurde eine Halbwertszeit von ca. 50 Tagen ermittelt. Bei einem direkten photochemischen Abbau unter Abspaltung eines Chloratoms ergab sich im Sommer eine Halbwertszeit von 1-2 Tagen, im Winter eine rein rechnerische Halbwertszeit von mehr als 100.000 Tagen [Ruhr-Universität Bochum, 1999], [Wissenschaftsladen Dortmund, 1999].

In kommunalen Kläranlagen ist von einer Adsorption an den Schlamm von annähernd 100 % auszugehen.

In den Abb. 14 und Abb. 15 werden die Messdaten für den Schlammaustrag aus der Faulung aus dem Jahr 2001 aus Beprobungen durch das Landsumweltamt NRW für das Klärwerk Düsseldorf-Süd und das GWK Köln-Stammheim dargestellt. Dabei wurden die ermittelten PCDD/F Konzentrationen gemäß Klärschlammverordnung [AbfKlärV] in Toxizitätsäquivalente umgerechnet.

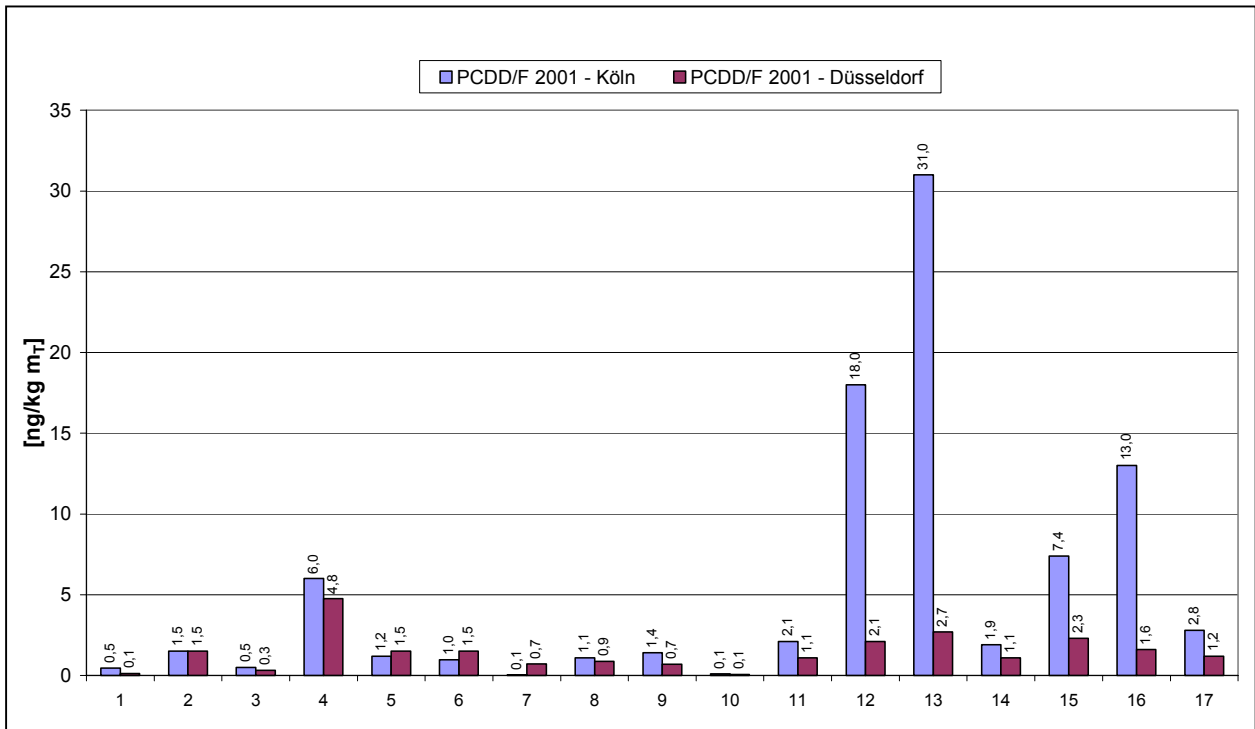


Abb. 14: Toxizitätsäquivalente der PCDD/F nach AbfKlärV KA Düsseldorf und KA Köln

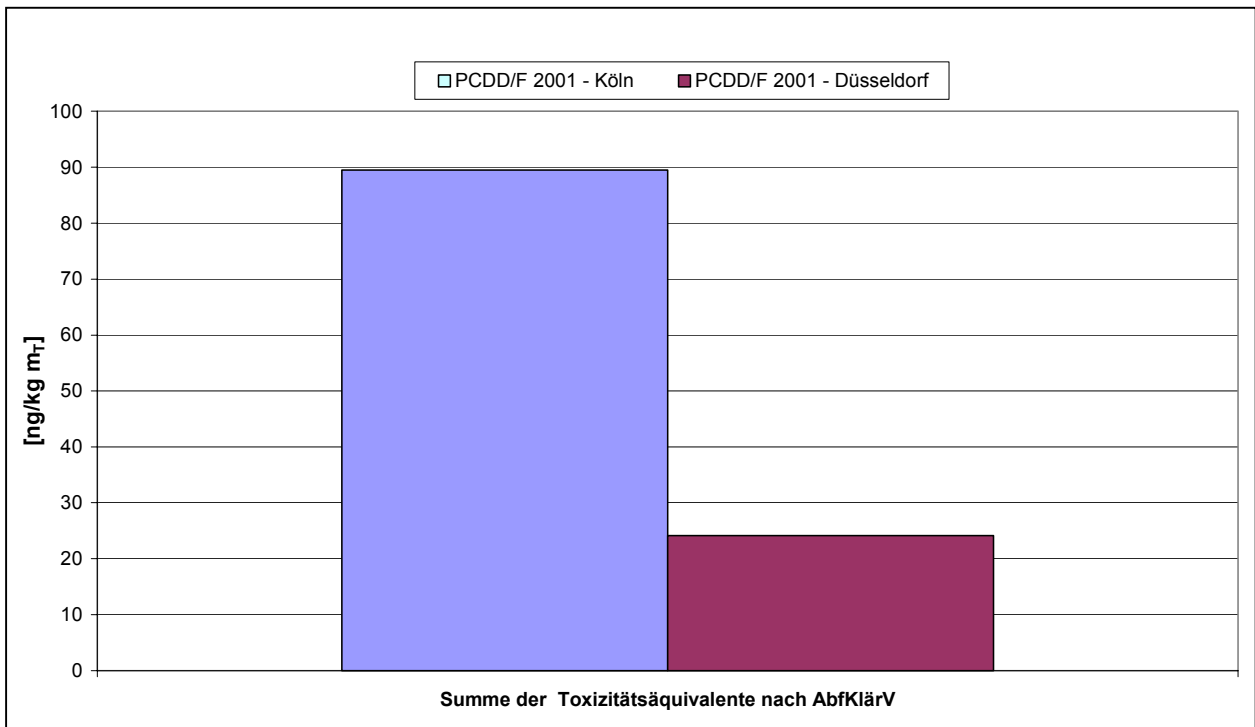


Abb. 15: Summen der Toxizitätsäquivalente der PCDD/F nach AbfKlärV KA Düsseldorf und KA Köln

Die Proben von 2001 liegen mit ihren Toxizitätsäquivalenten bereits unterhalb des Grenzwertes der AbfKlärV von 100 ng/kgm_T, der für die Aufbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden einzuhalten ist.

Nach Aussagen des Landesumweltamtes wird ein Trend zu rückläufigen PCDD/F Klärschlammkonzentrationen durch weitere Proben von Klärschlämmen bestätigt. Wegen des potenziell öffentlichen Interesses an anderen Substanzen werden die Dioxine und Furane deshalb nicht weiter in diesem Forschungsvorhaben betrachtet.

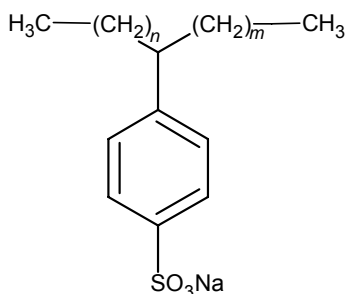
2.32 Lineare Alkylbenzolsulfonate

Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) gehören zur Gruppe der anionischen Tenside. LAS sind seit über 30 Jahren wesentlicher Bestandteil in Wasch- und Reinigungsmitteln für Haushalt und Industrie und werden in großem Umfang eingesetzt. Der Verbrauch an LAS in Westeuropa betrug 338.000 Tonnen im Jahr 2000 [SASOL 2002], in Deutschland lag der Verbrauch 1995 bei knapp 40.000 Tonnen. Bedingt durch die hauptsächliche Anwendung als Waschmitteltensid gelangen LAS überwiegend über den Abwasserpfad (kommunale Abwässer) in die Umwelt. Das Abbauverhalten in Kläranlagen ist daher für die Umweltrelevanz von LAS von entscheidender Bedeutung. Aufgrund der großen Verbrauchsmengen und der entsprechenden

Abwasserbelastung sind LAS seit vielen Jahren Gegenstand intensiver Forschung hinsichtlich des Umweltverhaltens. Es gibt zahlreiche Publikationen zur biologischen Abbaubarkeit und zum ökotoxikologischen Verhalten, sowohl in der aquatischen als auch in der terrestrischen Umwelt. LAS gilt in dieser Hinsicht als die am intensivsten erforschte Chemikalie überhaupt. In den letzten Jahren wurden LAS zunehmend kritisch betrachtet, da sie in hohen Konzentrationen im Faulschlamm auftreten können, welcher in großem Umfang als Dünger in der Landwirtschaft Verwendung findet. Die teilweise erheblichen LAS-Konzentrationen im Faulschlamm von oft > 10g/kg Trockensubstanz resultieren aus der mangelnden biologischen Abbaubarkeit von LAS unter anaeroben Bedingungen. Unter aeroben Bedingungen, z.B. in oberen Bodenschichten nach Auftragung von Klärschlamm, werden LAS dagegen rasch abgebaut, so dass eine Anreicherung von LAS im Boden bislang nicht festgestellt wurde. Dennoch gibt es auf europäischer Ebene Bestrebungen, den LAS-Gehalt in Klärschlamm zu begrenzen durch Einführung eines entsprechenden Grenzwertes in der geplanten Novelle der Klärschlamm-Richtlinie. In Dänemark wurde bereits ein solcher Grenzwert eingeführt, zur Zeit beträgt er für LAS 2600 mg/kg Trockensubstanz.

2.32.1 Chemisch und physikalische Eigenschaften

Allgemeine Strukturformel der LAS



$$n + m = 7 - 10$$

Der Alkyl-Rest besteht in der Regel aus C_8 - C_{12} Einheiten. Bedingt durch den Herstellungsprozess des Vorprodukts Alkylbenzol ist der Phenyl-Rest längs der Paraffinkette verteilt, so dass sich eine antennenartige Struktur ergibt [Römpp 2002].

2.32.2 Abbauewege

LAS sind gemäß den Kriterien nach OECD als leicht biologisch abbaubar „ready biodegradable“ einzustufen. Nachgewiesen wird dieses Verhalten in standardisierten Testverfahren wie OECD 301 A-F. Bei diesen Testverfahren wird der vollständige biologische Abbau (Mineralisation)

unter aeroben Bedingungen geprüft. Der biologische Abbau beginnt mit einer ω -Oxidation der terminalen Methyl-Gruppe der Alkylkette zur Carboxyl-Gruppe. Beim weiteren Abbau wird die Alkylkette schrittweise durch eine β -Oxidation um jeweils eine C_2 -Gruppe verkürzt bis zur kurzkettigen Sulfophenyl-Carbonsäure. Die aromatische Ringstruktur wird hydroxyliert zu einer Dihydroxy-Benzol-Struktur, welche anschließend geöffnet wird. Zum Schluss erfolgt die Desulfonierung der sulfonierten Dicarbonsäure. Der weitere Abbau der Zwischenprodukte erfolgt über die üblichen mikrobiellen Stoffwechselwege. Sowohl die ω -Oxidation als auch die Hydroxylierung des aromatischen Rings erfolgt nur in Gegenwart von molekularem Sauerstoff, d.h. unter aeroben Bedingungen.

Unter anaeroben Bedingungen dagegen hat sich LAS als biologisch nicht abbaubar erwiesen. Dieses haben Prüfungen mit standardisierten Testverfahren (z.B. ISO 11734), aber auch Felduntersuchungen in anaeroben Kompartimenten (z.B. Faulturm) gezeigt. Die Abhängigkeit der biologischen Abbaubarkeit der LAS vom Sauerstoffgehalt der Umgebung wirkt sich auch in großem Maße auf das Umweltverhalten aus. Während unter aeroben Bedingungen ein rascher und vollständiger Abbau erfolgt (Oberflächengewässer, obere Bodenschichten, Belebungsbecken der Kläranlagen), wurde unter anaeroben Bedingungen eine Anreicherung von LAS festgestellt, vor allem in Faultürmen von Kläranlagen.

2.32.3 Toxizität

Die LAS weisen nur eine geringe akute aquatische Toxizität auf, die LC_{50} -Werte liegen für aquatische Organismen bei > 1 mg/l. Auf der Basis von zahlreichen Ergebnissen zu LC-Werten und NOEC-Werten wurde ein PNEC-Wert von 250 μ g/l kalkuliert, der in Oberflächengewässern meist weit unterschritten wird [HERA-LAS 2002]. Im terrestrischen Milieu sind LAS weitgehend an Feststoffen adsorbiert, wodurch die Bioverfügbarkeit und damit auch die Toxizität verringert ist. Im Rahmen eines Risk Assessment für LAS in Böden wurde ein PNEC von knapp 5 mg/kg Trockensubstanz berechnet [HERA-LAS 2002]. Dieser Wert wird nur nach frischer Auftragung von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Böden überschritten, nach erfolgtem biologischem Abbau liegt der übliche Wert für LAS im Boden unterhalb des PNEC.

2.32.4 Konzentration in der Umwelt

In Deutschland wurden LAS in der aquatischen Umwelt in den in Tab. 52 aufgeführten Konzentrationen gefunden:

Tab. 52: LAS-Konzentrationen in der aquatischen Umwelt

Oberflächenwasser	5 – 50 µg/l	[WHO 1996]
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]

Die Konzentrationen von LAS in Oberflächengewässern sind gering und ökotoxikologisch nicht bedenklich. Im Bereich von Vorflutern von Kläranlagen werden kaum höhere LAS-Konzentrationen gefunden als in unbelasteten Flusswasserbereichen; dies zeigt die hohen Eliminationsraten für LAS in Kläranlagen.

Tab. 53: 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	1000 – 10000 mg/kg TS	[HERA-LAS 2002]

Die Eliminationsraten für LAS in gut arbeitenden Kläranlagen betragen > 99 %. Die Elimination besteht nur zum Teil aus biologischem Abbau, ein erheblicher Teil des LAS wird an Feststoff adsorbiert und zum Teil schon mit dem Primärschlamm aus der Vorklärung vom Behandlungsprozess separiert. Bei aerober Stabilisierung der Schlämme, z.B. bei aerob-simultaner Schlammstabilisierung in kleineren Kläranlagen bis 20.000 EW, wird auch LAS im Feststoff biologisch abgebaut, die LAS-Konzentration im resultierenden Klärschlamm ist entsprechend niedrig. Bei anaerober Stabilisierung der Schlämme im Faultrum findet dagegen kein biologischer Abbau von LAS statt, die Faulschlämme sind teilweise stark angereichert mit LAS. Bei einer aeroben Nachbehandlung der Faulschlämme, z.B. mittels Kompostierung, wird LAS zu > 90 % abgebaut.

Da LAS-beladene Faulschlämme als Dünger in der Landwirtschaft Verwendung finden, wurden zahlreiche Untersuchungen zu LAS-Gehalten in Böden durchgeführt. Laborversuche haben gezeigt, dass LAS im Boden unter aeroben Bedingungen vollständig mineralisiert werden. In Felduntersuchungen unter realen Bedingungen wurden diese Ergebnisse bestätigt:

Tab. 54: LAS-Konzentrationen im Boden [HERA-LAS 2002, Cavalli et al. 1999]

Durchschnittliche Konzentration im Boden	< 1,0 mg/kg TS
Nach Auftragung von Klärschlamm	16 – 27 mg/kg TS
Ca. 1 Jahr nach Klärschlammauftragung	0,19 – 0,44 mg/kg TS

2.33 AOX - Summenparameter versus Einzelanalytik

Ein Ziel des Wasserhaushaltsgesetz (WHG) ist die Verminderung der Gewässerbelastung durch gefährliche Stoffe. Kommt es zur Einleitung von Abwasser in Gewässer, sind Abgaben gemäß dem Abwasserabgabengesetz (AbwAG) zu entrichten, deren Höhe sich nach der Schädlichkeit des Abwassers richtet. Die Schädlichkeit des Abwassers wird durch die Bestimmung der oxidierbaren Stoffe, des Phosphors, des Stickstoffs, der organischen Halogenverbindungen, der Metalle Quecksilber, Cadmium, Chrom, Nickel, Blei, Kupfer und ihrer Verbindungen sowie der Giftigkeit des Abwassers gegenüber Fischen ermittelt.

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

In der Wasser/Abwasser- sowie Klärschlamm/Sediment-Analytik wird unter „OX“ die Summe der organisch gebundenen Halogene Chlor, Brom, und Jod verstanden; organisch gebundenes Fluor kann verfahrensbedingt nicht erfasst werden [ATV Arbeitsgruppe 2.1.3, 1993]. Das „A“ vor „AOX“ steht für adsorbierbar. Die Einzelstoffe in der flüssigen Probe werden unter festgelegten Bedingungen an Aktivkohle adsorbiert. Bei unfiltrierten Proben wie z.B. Schlämmen ist der AOX ein Maß für die Summe der organisch gebundenen Halogenverbindungen, die sich an oder in den ungelösten Stoffen befinden (DIN EN 1485).

Tab. 55 zeigt den Versuch, den AOX-Wert in einer Gewässerprobe durch die Einzelstoffanalytik von halogenorganischen Verbindungen (HOV) zu erklären. Es konnte allerdings stets nur ein kleiner Teil der HOV identifiziert werden. Beispielhaft werden hier Untersuchungen im Rhein und im Niederrhein vorgestellt (Tab. 56).

Tab. 55: Anteil der in einer Rheinwasserprobe identifiziert HOV am gefundenen AOX-Wert [Schulze-Rettmer, 2001]

<u>Leicht flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe</u>	
2% CHCl ₃	
1% andere Trichlormethane	
6 % andere leicht flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe	
als leichtflüchtig identifiziert: 9 %	
<u>Schwer und nicht flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe</u>	
0,5 % Chlorphenole	
0,01 % polychlorierte Biphenyle	
0,01 % Chlorpestizide	
insgesamt identifiziert : rd. 10 %	
Somit nicht identifiziert: rd. 90 %	

Tab. 56: Untersuchung auf Einzelstoffe im Niederrhein (Januar 1985) [ATV Arbeitsgruppe 2.1.3, 1993]

Effektiver AOX Gehalt der Probe: ca. 50 Mikrogramm AOX /l. Davon:		
Substanz	Mikrogramm/l	Cl-Anteil Mikrogramm/l
Trichlormethan	0,85	0,76
1,1,1-Trichlorethan	0,14	0,11
Tetrachlormethan	0,12	0,11
Trichlorethen	1,1	0,88
Tetrachlorethen	0,44	0,38
1,1,2,2-Tetrachlorethan	0,02	0,02
Chlorbenzol	0,02	0,01
Chlortoluol	0,1	0,03
1,2-Dichlorbenzol	0,38	0,18
1,3-Dichlorbenzol	0,07	0,03
1,4-Dichlorbenzol	0,15	0,07
1,2,4-Trichlorbenzol	0,06	0,04
Summe	3,45	2,62 (rd. 5 % des AOX)

2.33.1 Toxizität

Aus der Definition der AOX ist abzuleiten, dass es grundsätzlich nicht möglich ist, unmittelbare Wirkungsbeziehungen zwischen AOX und einem Ökosystem herzustellen [ATV Arbeitsgruppe 2.1.3, 1993].

Die Stoffe, die mit der Bezeichnung AOX erfasst werden, sind nicht grundsätzlich dadurch gefährlich, dass sie organisch gebundenes Halogen enthalten [Schulze-Rettmer, 2001]. Trotzdem sind manche HOV schädlich für die Umwelt, den Menschen und die Tiere einzustufen, und zwar sowohl industriell als auch biogen erzeugte.

Die toxischen Effekte verschiedener AOX-Werte (die angegebenen Werte sind aus der Strukturformel errechnet) ausgewählter Stoffe wurde anhand von Bakterien-, Algen-, Daphnien- und Fischtests untersucht. Bei den untersuchten Stoffen handelte es sich um:

2-Chloranilin	(AOX = 278 mg Cl/g)
4-Chloranilin	(AOX = 278 mg Cl/g)
1,2-Dichlorethan	(AOX = 715 mg Cl/g)
Hexachlorbenzol	(AOX = 747 mg Cl/g)
1,1,1-Trichlorethan	(AOX = 797 mg Cl/g)
Hexachlorbutadien	(AOX = 818 mg Cl/g)
Dichlormethan	(AOX = 834 mg Cl/g)
Tetrachlormethan	(AOX = 855 mg Cl/g)
Trichlormethan	(AOX = 891 mg Cl/g)

Aus diesen Untersuchungen ergab sich das folgende Fazit:

Die angeführten AOX-verursachenden Substanzen sind toxisch	Zwischen AOX und Toxizität lässt sich keine Korrelation erkennen
---	---

Außerdem können bestimmte Einzelstoffe unterhalb der AOX-Nachweisgrenze bereits erhebliche toxische Wirkungen entfalten. Damit entfällt ein Grundkriterium für eine Prognose über die Umweltgefährlichkeit von AOX [ATV Arbeitsgruppe 2.1.3, 1993].

Eine Probe kann bei gleichem AOX-Wert toxische Stoffe nur in Spuren bei gleichzeitig höherem Anteil ungefährlicher Halogenverbindungen besitzen, eine andere Probe die toxischen Stoffe in höheren Konzentrationen aufweisen, bei geringerem Anteil ungefährlicher Halogenverbindungen [Kalbfuß, 1988].

Bezüglich der originären stofflichen Quellen kann man zwischen halogenhaltigen Naturstoffen, die von Bakterien, Pflanzen und Tieren gebildet werden (z.B. Thyroxin, Methylchlorid, Chloromycitin, Chloramphenicol) und den anthropogenen Halogenverbindungen, die gezielt synthetisiert werden, wie z.B. Tetrachlorethen als Lösemittel und die chlorhaltigen Pestizide, sowie die dabei unbeabsichtigt entstehenden halogenhaltigen Neben- und Abfallprodukte wie z.B. Hexachlorhexan und Dichlorbenzol unterscheiden.

Außerdem existiert die große Gruppe von halogenhaltigen Reaktionsprodukten, die bei der Einwirkung von Chlor und Salzsäure auf organische natürliche und künstliche Stoffe entstehen, zum Beispiel bei der Desinfektion von Wässern mittels Hypochlorid.

In einem Bericht des LAWA/BMI/ATV/DVGM-Arbeitskreises (von 1986) wurde festgestellt, dass in der Bundesrepublik pro Jahr 2 Mio. t organischer Lösungsmittel eingesetzt werden. In vielen Haushaltsreinigern und Waschmitteln lassen sich AOX-Konzentrationen nachweisen.

In die Oberflächengewässer gelangen Schadstoffe wie die AOX vor allem über Einleitung von kommunalen und industriellen Abwässern aus Abwasserbehandlungsanlagen, Entlastungen von kommunalem Abwasser über Regenüberläufe der Mischkanalisation, Einleitung von verschmutztem Niederschlag über Trennkanalisation, Einfließen oder Einsickern von oberflächennahem Grundwasser, das noch deutlich von Schadstoffen aus der Luft belastet ist, 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].

Für die Ruhr wurde versuchsweise eine Bilanzierung dieser verschiedenen Einträge vorgenommen, deren Ergebnisse die Tab. 57 in gekürzter Form wider gibt.

Tab. 57: Versuch einer Bilanzierung der AOX-Frachten der Ruhr nach Herkunft

[ATV Arbeitsgruppe 2.1.3, 1993]

Herkunft	Jahresfracht 1986	
Direkteinleitende Industrie	26 t/a	33 %
Ablauf Ruhrverbandskläranlagen	17 t/a	21 %
Regenüberläufe aus Misch- und Trennkanalisation	6 t/a	8 %
Grundbelastung aus Quellen, oberflächennahem Grundwasser und unmittelbarer Eintrag über trockene und nasse Deposition	30 t/a	38 %
Gesamt	79 t/a	100 %

2.33.2 Abbauwege

Obwohl die biologischen Kläranlagen nicht für die Elimination der verschiedenartigen AOX-verursachenden Inhaltsstoffe konzipiert sind, wird bei der üblichen mechanisch-biologischen Behandlung kommunalen Abwassers die AOX-Konzentration im Durchschnitt auf die Hälfte erniedrigt. Diese Elimination beruht zum Teil auf dem Strip-Effekt bezüglich der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen, auf der Sorption an Primärschlamm und Belebtschlamm und zum geringen Teil auf biologischem Abbau. Beim Belebungsverfahren lässt sich durch simultane Zugabe von Adsorptionsmitteln wie Aktivkohlepulver oder Braunkohlekoks in das Belebungsbecken der AOX-Gehalt weiter senken [ATV Arbeitsgruppe 2.1.3, 1993].

In Versuchen wurden die meisten niederen HOV durch Laborbelebungsanlagen um 70–99 % eliminiert, von Trichlorethan bis zu Hexachlorbenzol [Schulze-Rettmer, 2001].

Die oben erwähnten Eliminationsraten lassen sich auch anhand der Daten des GWK Köln-Stammheim belegen, die in Tab. 58 dargestellt sind.

Tab. 58: Vergleich der AOX Frachten im Zulauf und Ablauf Filterstufe des GWK Köln-Stammheim

Jahr	Fracht Zulauf [t/a]	Fracht Ablauf [t/a]	Zurückgehaltene Fracht [t/a]	Frachtelimination [%]
1996	11	3,5	7,5	69
1997	<12	3,9	>8,1	>68
1998	14	4,4	9,6	69
1999	13	4,6	8,4	66
2000	13	4,3	8,7	67

Da eine zentrale biologische Kläranlage in der Regel nicht gezielt AOX eliminieren kann, ist es erforderlich, AOX-haltige Teilströme vorzubehandeln. Die Alternative wäre die Nach- bzw. weitergehende Behandlung des Gesamtabwassers [ATV Arbeitsgruppe 2.1.3, 1993].

Als Vorbehandlungsmaßnahmen stehen prinzipiell die folgenden AOX Verfahren, in denen die den AOX verursachenden Substanzen abgebaut werden, zur Verfügung.

- Verbrennung, Nassoxidation
- Ozon- und H₂O₂-Behandlung
- Elektrochemische Verfahren
- Biologische Verfahren

AOX vermindernde Verfahren sind:

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

In der Praxis sind derartige Verfahrensschritte zur AOX-Entfernung oftmals miteinander kombiniert und eingebunden in ein Gesamtkonzept, das die Entsorgung der anfallenden Reststoffe und Nebenströme, wie Abgas und Schlämme, oder das Recycling gewonnener Wertprodukte beinhaltet.

2.33.3 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. 16 ist die deutliche Abnahme der AOX-Frachten seit 1975 bis in die 90er Jahre zu erkennen.

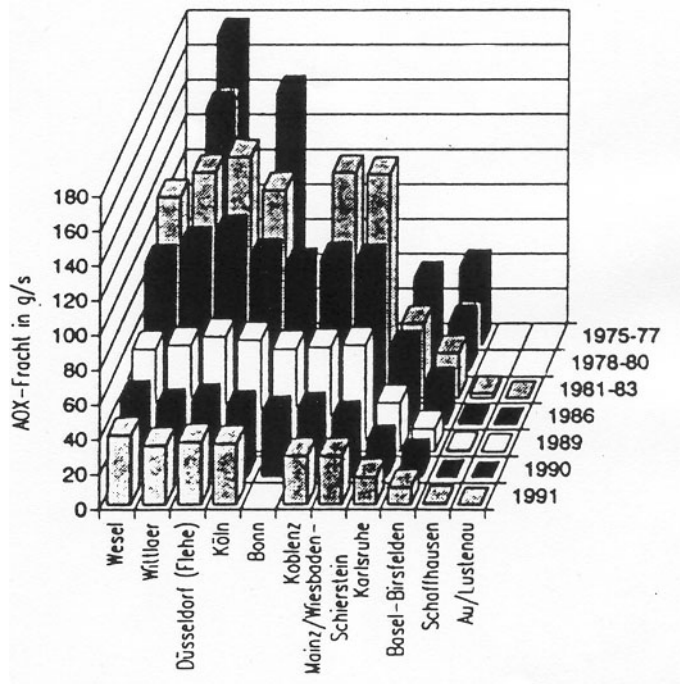


Abb. 16: AOX(AOCI)-Frachten des Rheins vom Alpenrhein (Au/Lustenau) bis zum Niederrhein (Wesel)

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 Grund der erfolgten Maßnahmen aufgrund der Aufnahme der AOX ins AbwAG zurückgeführt werden.

2.33.4 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 anthropogen 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 Konzentrationsbereichen gefordert, die, vorausgesetzt bei der Substanz handelt es sich um eine halogenorganische Verbindung, vom 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 Summenparameter 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.

2.34 Fazit der Literaturrecherche für die Projektentwicklung

Von der Europäischen Union wurde der europäischen Wasserrahmenrichtlinie 2001 eine Liste mit 33 prioritären Stoffen bzw. Stoffgruppen angefügt. Für diese ausgewählten Stoffe gilt, dass die Gewässer und Meere vor der Einleitung dieser Stoffe geschützt werden sollen. 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 soll, 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. Tab. 59 stellt dieses zusammenfassend dar. In der Tabelle sind Einzelstoffe der „33-Liste“ 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 der „33-Liste“ zusammenzuführen, sondern auch weitere Stoffe und Stoffgruppen vorzustellen, die über die kommunalen Kläranlagen in die Gewässer eingetragen werden. Dabei sind die Eintragungsmengen dieser Stoffgruppen teilweise weitaus größer als die heute in Deutschland noch zu erwartenden Mengen der Stoffe des Anhang 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 Anhang X der Wasserrahmenrichtlinie werden.

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

In dem vorliegenden Forschungsprojekt soll nach einem Prescreening eine Bilanzierung von Einzelstoffen in den verschiedenen mechanisch-biologischen Stufen der Kläranlage erfolgen, um die Abbauewege und das mögliche Optimierungspotenzial darzustellen.

In das Messprogramm des Prescreenings 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 im Prescreening 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 sie ökotoxikologisch nicht unbedenklich Substanzen berücksichtigt.

Tab. 59: Zulassungsstatus der Stoffe des Anhang 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 zugelassen.
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 Alkylpolyphenoxylaten.
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.

So wurden Vertreter der organisch substituierte Phosphorsäureester aufgenommen, die ebenfalls als Flammschutzmittel 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 Pharmazeutika werden die zwei synthetischen Estrogene 17α -Ethinylestradiol und Mestranol analysiert. Da im kommunalen Abwasser die estrogene Aktivität hauptsächlich durch 17α - und 17β -Ethinylestradiol erzeugt wird, soll hier auch das natürliche Estrogen 17β -Ethinylestradiol 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 polycyclischen 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.

3 Ergebnisse des Forschungsvorhabens

3.1 Lineare Alkylbenzolsulfonate

3.1.1 Darstellung der Ergebnisse

Vom Klärwerk Düsseldorf-Süd wurden insgesamt 14 24h-Mischproben und 4 Stichproben auf Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) analysiert. Bei den Mischproben handelt es sich um jeweils 7 Proben aus dem Zulauf (Ablauf Sandfang, siehe 1.3.3.2) und dem Ablauf (Ablauffiltration, siehe Kap. 1.3.3.2). Die Stichproben verteilen sich auf jeweils eine aus dem Hauptsammler Süd, dem Hauptsammler Mitte, dem Ablauf der Vorklärung und dem Ablauf der Nachklärung (siehe Kap. 1.3.3.2). Die Beprobung erfolgte vom 24.09 – 09.07.2002.

Vom Großklärwerk Köln-Stammheim wurden ebenfalls insgesamt 14 24h Mischproben und 4 Stichproben auf Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) analysiert. Die Mischproben wurden zu gleichen Teilen vom Gesamtzulauf und vom Ablauf der Filterstufe entnommen (siehe Kap. 1.3.3.1). Zusätzlich wurden jeweils 2 Stichproben aus dem Ablauf der Zwischenklärung und dem Ablauf der Nachklärung entnommen.

3.1.1.1 Messergebnisse im Zu- und Ablauf

Wie in den Abbildungen Abb. 17 und Abb. 18 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, unterschieden nach der Länge der Alkylkette, unterhalb der Bestimmungsgrenze von 5 µg/l. Einzige Ausnahme bildet das LAS C10 im Klärwerk Düsseldorf-Süd.

Die Zulaufkonzentrationen im Klärwerk Düsseldorf-Süd sind durchgehend höher als im Großklärwerk Köln-Stammheim. Da LAS Bestandteil in Wasch- und Reinigungsmitteln ist, könnte dieser Umstand durch spezielle Indirekteinleiter aus der Waschmittelindustrie im Einzugsgebiet des Klärwerks Düsseldorf bedingt sein.

Betrachtet man die Frachten der LAS im Zulauf beider Klärwerke, weicht die Zulaufbelastung des KW Düsseldorf-Süd geringer von der des GW 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 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 Großklärwerk 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.

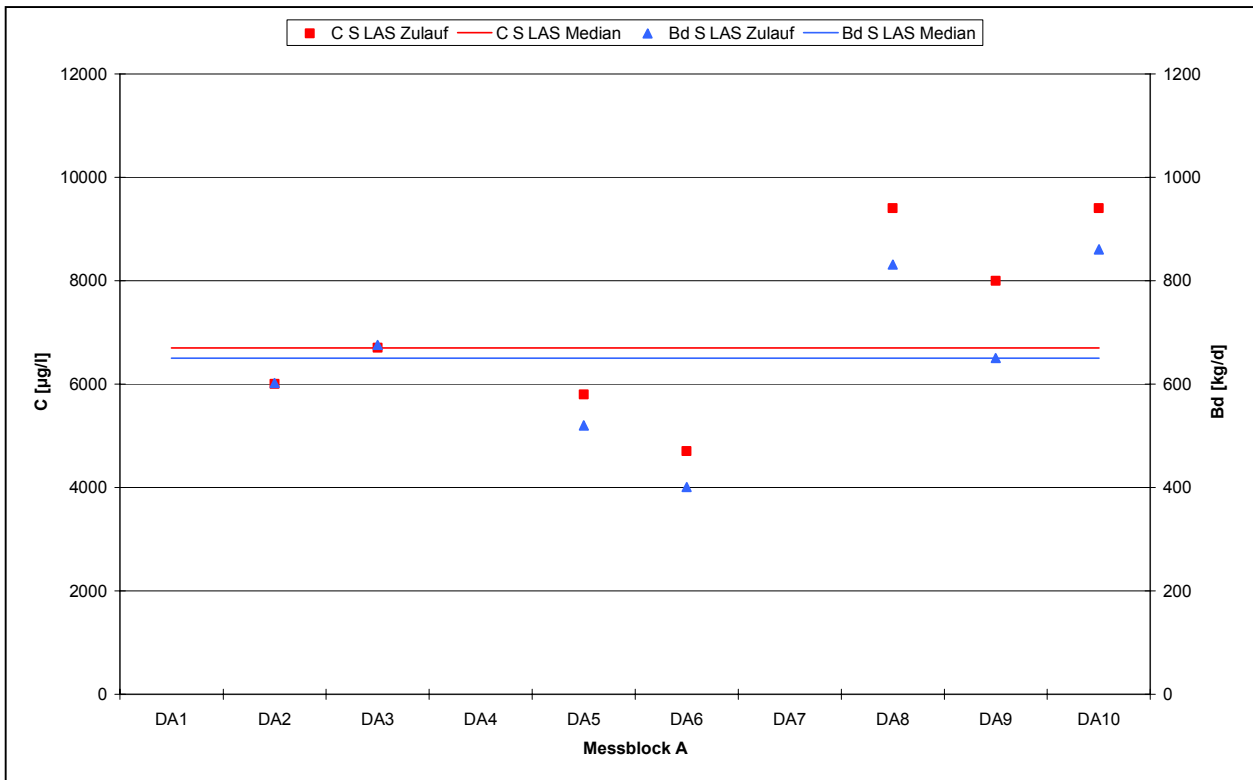


Abb. 17: LAS Konzentrationen und Frachten im Zulauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd

Bei der Betrachtung der einzeln analysierten LAS (siehe Abb. 19, Abb. 20) lassen sich unterschiedliche Konzentrationen je nach Länge der Alkylkette feststellen. Auch für die einzelnen LAS sind die Konzentrationen im Großklärwerk 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 Median-Werte 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.

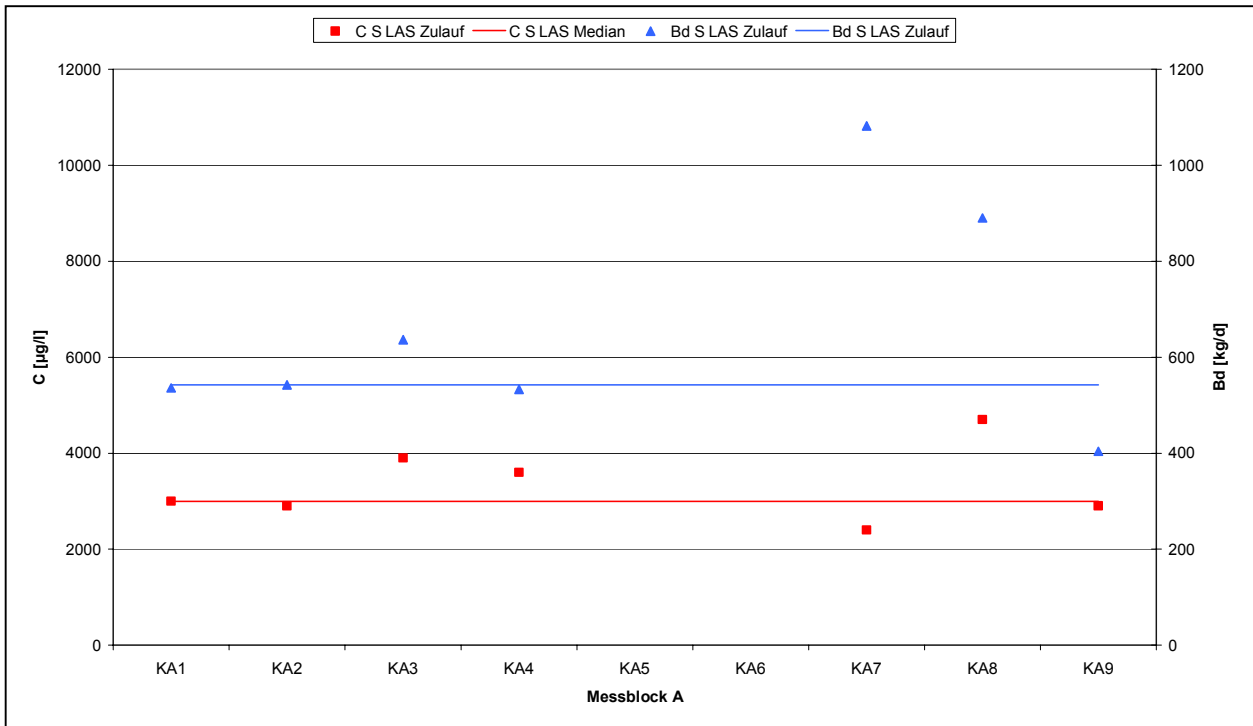


Abb. 18: LAS Konzentrationen und Frachten im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammh.

Tab. 60: Mediane der LAS Konzentrationen KW Düsseldorf-Süd

	LAS C10	LAS C11	LAS C12	LAS C13	Σ LAS
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
Median Zulauf (n = 7)	1300	2600	1700	1100	6700
Median Ablauf (n = 7)	12	<5	<5	<5	<25
Maximal Wert Zulauf	1600	3600	2700	1700	9500
Eliminationsrate	>99,1 %	>99,8 %	>99,7 %	>99,6 %	>99,6 %
Mediane					

Tab. 61: Mediane der LAS Frachten KW Düsseldorf-Süd

	LAS C10	LAS C11	LAS C12	LAS C13	Σ LAS
	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]
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	>99,3 %	>99,8 %	>99,7 %	>99,6 %	>99,7 %
Mediane					

Tab. 62: Mediane der LAS Konzentrationen GWK Köln-Stammheim

	LAS C10	LAS C11	LAS C12	LAS C13	Σ LAS
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
Median Zulauf (n = 7)	620	1100	790	520	3000
Median Ablauf (n = 7)	<5	<5	<5	<5	<25
Maximalwert Zulauf	930	1700	1300	840	4700
Eliminationsrate	>99,2 %	>99,6 %	>99,4 %	>99,0 %	>99,2 %
Mediane					

Tab. 63: Mediane der LAS Frachten GWK Köln-Stammheim

GWK Köln-Stammheim	LAS C10	LAS C11	LAS C12	LAS C13	Σ LAS
Messblock 1 07.08-25.08.03	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[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	1082
Eliminationsrate	>99,2 %	>99,6 %	>99,4 %	>99,0 %	>99,2 %

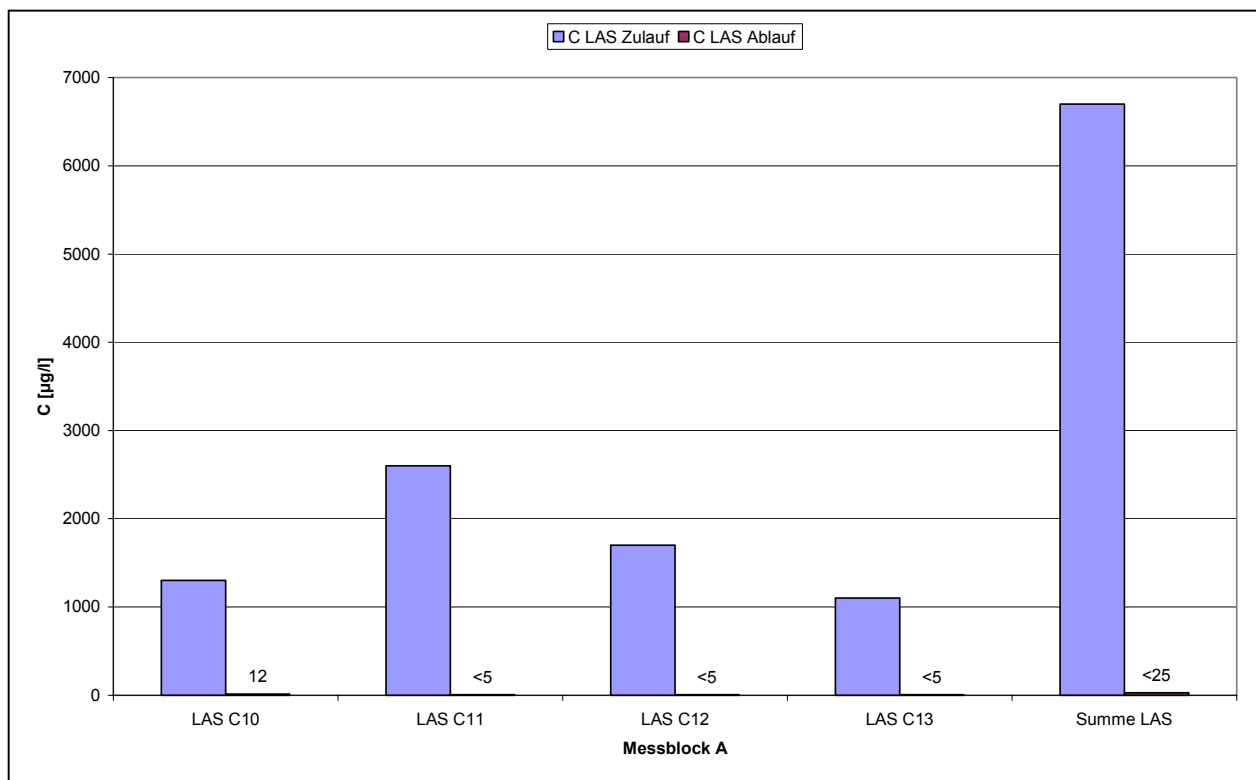


Abb. 19: Mediane der LAS Konzentrationen KW Düsseldorf-Süd

In der Abb. 21 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 %.

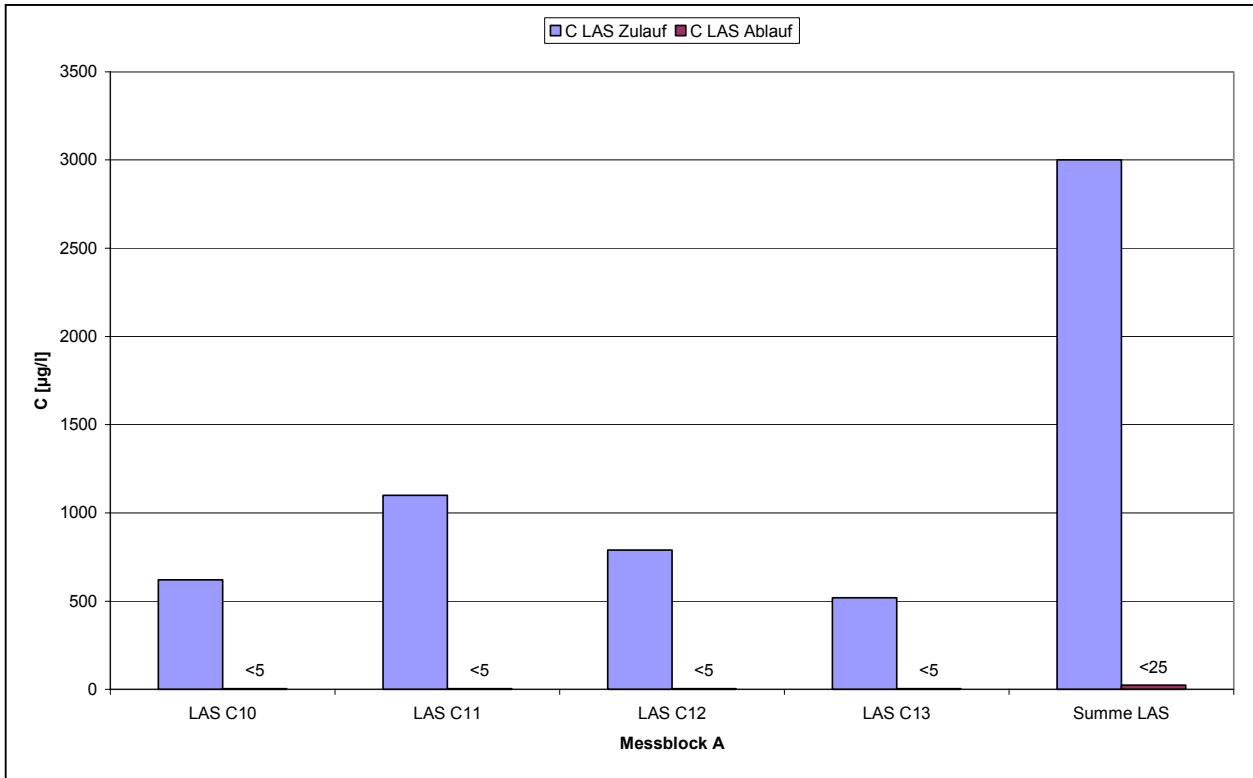


Abb. 20: Mediane der LAS Konzentrationen KW Köln-Stammheim

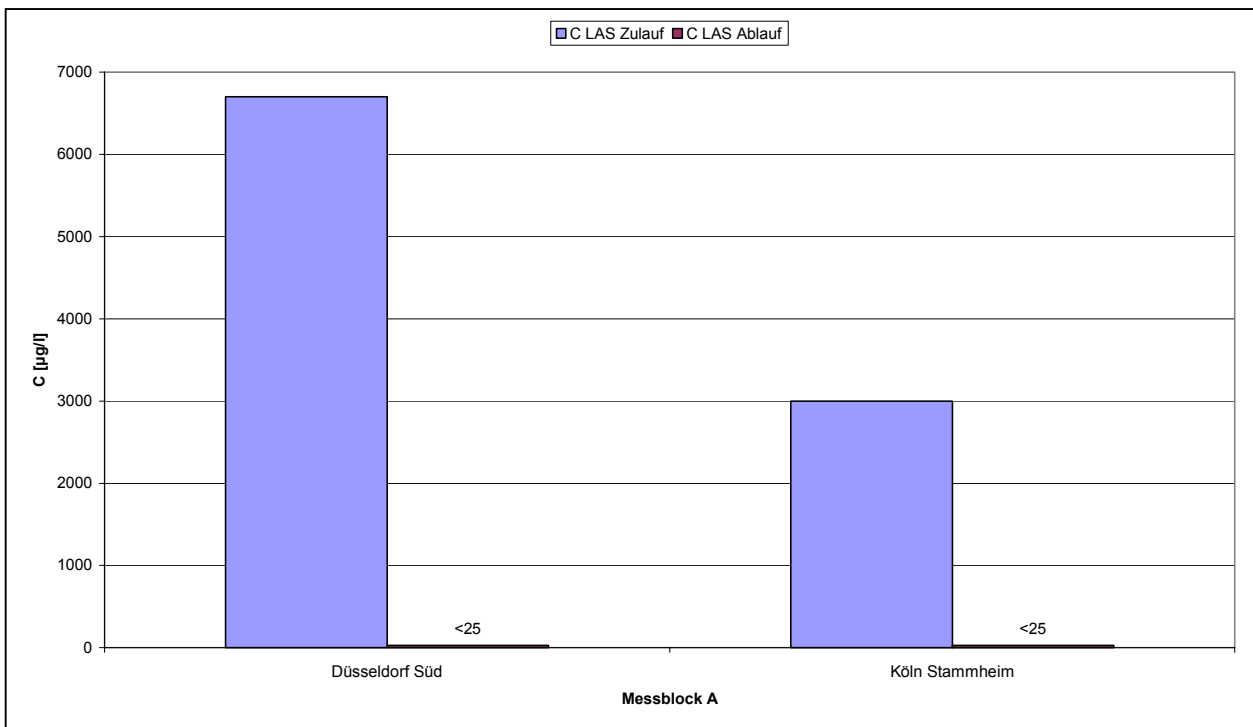


Abb. 21: Mediane der LAS Konzentrationen der Klärwerke im Vergleich

3.1.1.2 Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserweges

Die Ergebnisse der Stichproben, die an weiteren Stellen der Klärwerke entnommen wurden, sind in Tab. 64 zusammengestellt.

Die Konzentrationen an LAS in den Zulaufsammlern des Klärwerks 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 Klärwerk Düsseldorf eher auf spezielle industrielle Indirekteinleiter zurückzuführen, als auf einen generellen Unterschied der Eintragspfade.

Tab. 64: LAS Konzentrationen an weiteren Messstellen auf den Klärwerken

KW Düsseldorf-Süd Stichproben	Σ LAS	Σ LAS	GKW Köln- Stammheim Stichproben	Σ LAS	Σ LAS
	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]		[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]
Zulauf Sammler Mitte (häusliches Abwasser)	4000	-	-	-	-
Zulauf Sammler Süd (industrielles Abwasser)	5200	-	-	-	-
Ablauf Vorklärung	3900	6300	Abl. Zwischenklärung	3700	2700
Ablauf Nachklärung	<25	<25	Ablauf Nachklärung	<25	<25

Anhand der Konzentrationen im Ablauf der Vorklärung des Klärwerks 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 Großklärwerk 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. 65 sind die LAS Konzentrationen aus den Klärschlammuntersuchungen des LUA NRW auf dem Großklärwerk Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd zu entnehmen.

Tab. 65: Median der LAS Konzentrationen im Schlamm der Klärwerke.

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

Bei einem durchschnittlichem Faulschlammanfall von ca. 45 t TS /d auf dem Großklärwerk Köln-Stammheim lässt sich eine ungefähre Tagesfracht von 230 kg/d LAS im Faulschlamm ermitteln. Für das Klärwerk Düsseldorf-Süd ergibt sich bei einem durchschnittlichen Schlammanfall 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 Abwasserbeprobung 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. 66), zeigt sich auf beiden Klärwerke eine übliche Reduzierung der LAS von > 99 %. Die Zulaufkonzentration für das Klärwerk Düsseldorf liegt bei 3 der 7 Proben $\geq 8000 \mu\text{g/l}$, und somit höher als die üblichen Literaturdaten. Dieser Umstand könnte auf besondere industrielle Indirekteinleiter aus der Waschmittelindustrie zurückzuführen sein. Die Konzentrationen aus dem Klärwerk Köln liegen mit 3 der 7 Messwerte $\leq 3000 \mu\text{g/l}$ im unteren Bereich der gängigen Abwasserkonzentrationen.

Die Ablaufkonzentrationen beider Klärwerke liegen im Bereich der üblichen Werte. Die LAS Konzentrationen im ausgefaulten Klärschlamm auf dem Großklärwerk Köln-Stammheim entsprechen ebenfalls den Literaturdaten für anaerobe stabilisierte Klärschlämme.

Tab. 66: Vergleich der Messwerte mit Literaturwerten

	Σ LAS Düsseldorf	Σ LAS Köln	Σ LAS Literatur [s. Kapitel 2.32.4]
	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
Konzentration Zulauf	4700 -9400	2400 - 4700	500 - 8000
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)	-	-	≤ 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 Kläranlagen 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 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 Verhalten der LAS in den Kläranlagen werden die LAS auch Bestandteil des weiteren Forschungsvorhabens sein.

3.2 Pflanzenbehandlungs- und Pflanzenschutzmittel

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

3.2.1 Messergebnisse für das Großklärwerk Köln-Stammheim

In den Abwässern der Kläranlage Köln konnten die Pflanzenbehandlungsmittel Atrazin und Isoproturon in keiner der Proben nachgewiesen werden.

Es wurden insgesamt 14 zeitproportionale 24h-Mischproben und 4 Stichproben untersucht. Bei den 24h-Mischproben handelte es sich um 7 Proben des Gesamtzulaufs von der Kläranlage Köln und um 7 Proben des gereinigten Abwassers, welches in den Vorfluter geleitet wird. Die 4 Stichproben verteilen sich auf 2 Proben Ablauf Zwischenklärung und Ablauf Nachklärung (Messstelle 2 bzw. 3, s. Kap. 1.3.3.1). Beprobte wurde die Kläranlage im Zeitraum von 07.08. – 25.08.2002.

Diuron wurde nur in einer der insgesamt 18 Proben nachgewiesen. Die Konzentration 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 24-Mischprobe des Gesamtzulaufes 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 Probennahme für das Klärwerk Köln sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tab. 67: Nachweis von Atrazin in den Abwässern des Großklärwerks Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 68: Nachweis von Diuron in den Abwässern des Großklärwerks Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 69: Nachweis von Isoproturon in den Abwässern des Großklärwerks Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 70: Nachweis von Lindan in den Abwässern des Großklärwerks Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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 Klärwerk Düsseldorf-Süd

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

Es wurden insgesamt 14 zeitproportionale 24h-Mischproben und 6 Stichproben untersucht. Bei den 24h-Mischproben handelte es sich um 7 Zulaufproben (Ablauf Sandfang) von der Kläranlage Düsseldorf und um 7 Proben des gereinigten Abwassers, welches in den Vorfluter geleitet wird. Die 6 Stichproben verteilen sich auf 2 Proben „Ablauf Vorklärung“, 2 Proben „Ablauf Nachklärung“ (Messstelle 2 bzw. 3, s. Kap. 1.3.3.2) und jeweils 1 Probe aus den Hauptsammlern „Süd“ und „Mitte“ des Einzugsgebietes der Kläranlage Düsseldorf (Messstelle 1a bzw. 1b, s. Kap. 1.3.3.2). Beprobt wurde die Kläranlage im ersten Messblock in der Zeit vom 24.06. – 09.07.2002.

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 Probennahme für das Klärwerk Düsseldorf-Süd sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tab. 71: Nachweis von Atrazin in den Abwässern des Klärwerks Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 72: Nachweis von Diuron in den Abwässern des Klärwerks Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 73: Nachweis von Isoproturon in den Abwässern des Klärwerks Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 74: Nachweis von Lindan in den Abwässern des Klärwerks Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 2.3.4, 2.9.4, 2.14.4)

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 wieder. Das aus dem Verkehr gezogene Atrazin und Isoproturon, welches hauptsächlich im Getreideanbau angewendet wurde, konnte 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 Klärwerks Düsseldorf) Diuron analysiert werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Bestimmungsgrenze im Zulauf um bis zum Faktor 5 höher liegt als im Ablauf, so 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. 2.9.3)

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 Großklärwerks Köln Lindan nachgewiesen. Die Konzentrationen liegen mit einer Ausnahme unterhalb der Bestimmungsgrenze, die für die Messungen der Abwässer des Klärwerks 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 persistentere β -HCH aus der technischen Synthese werden sich im Faulschlamm der Kläranlage anreichern.

3.2.3.1 Weiterer Umgang mit den Pflanzenbehandlungsmitteln

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 zweiten Messblock der Phase 1 nicht weiter betrachtet. Eine weitere Betrachtung in diesem Forschungsvorhaben ist ebenfalls nicht vorgesehen.

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

3.3.1 Darstellung der Ergebnisse

Zur Analyse des Weichmachers DEHP wurden vom Klärwerk Düsseldorf-Süd insgesamt 16 zeitproportionale 24h-Mischproben und 20 Stichproben untersucht. Bei den 24h-Mischproben handelte es sich um 7 Zulaufproben (Ablauf Sandfang) aus dem ersten Messblock vom 24.06. – 09.07.2002, 5 Zulaufproben aus dem zweiten Messblock vom 20.10 – 30.10.2002 sowie je 2 Proben aus den Zulaufsammlern Süd und Mitte. Die Stichproben verteilen sich auf 7 Ablaufproben (Ablauf Filtration) aus dem ersten Messblock und 5 Ablaufproben aus dem zweiten Messblock, sowie zwei Proben Ablauf Vorklärung, 2 Proben Ablauf Nachklärung

(Messstelle 2 bzw. 3, s. Kap 1.3.3.2) und jeweils 2 Proben aus den Hauptsammlern „Süd“ und „Mitte“ des Einzugsgebietes der Kläranlage Düsseldorf (Messstelle 1a bzw. 1b, s. Kap. 1.3.3.2). Aus dem Klärwerk Köln-Stammheim wurden insgesamt 18 zeitproportionale 24h-Mischproben und 11 Stichproben auf den Weichmacher DEHP untersucht. Bei den 24h-Mischproben handelte es sich um einmal 7 und einmal 4 Proben des Gesamtzulaufs von der Kläranlage Köln-Stammheim aus zwei getrennten Messblöcken. Die 11 Stichproben verteilen sich auf 7 Ablaufproben und auf je 2 Proben Ablauf Zwischenklärung und Ablauf Nachklärung (Messstelle 2 bzw. 3, s. Kap. 1.3.3.1). Beprobte wurde die Kläranlage im Zeitraum von 07.08. – 25.08.2002 und vom 04.03 – 11.03.2003.

3.3.1.1 Messergebnisse im Zu- und Ablauf

In den Abbildungen Abb. 21 und Abb. 22 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 µg/l alle um ein Vielfaches niedriger und sind daher im Diagramm nicht explizit dargestellt.

Im Messblock C im März 2003 traten auf dem Großklärwerk 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 Klärwerks Düsseldorf-Süd liegen alle unterhalb 0,32 µg/l. Die Konzentrationen im Ablauf des Großklärwerk Köln-Stammheim liegen unterhalb von 2,75 µg/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 ubiquitären 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 µg/l [Brüll u.a., 2000]. Dementsprechend ist die DEHP-Ablaufkonzentration eher in dem Bereich zu erwarten, wie sie in KW Düsseldorf-Süd analysiert wurde. Zur endgültigen Einordnung der vorhandenen Messwerte beteiligen sich die beiden Laboratorien an einem Ringtest im Frühjahr 2003, dessen Ergebnisse zum Berichtszeitraum jedoch noch nicht vorlagen.

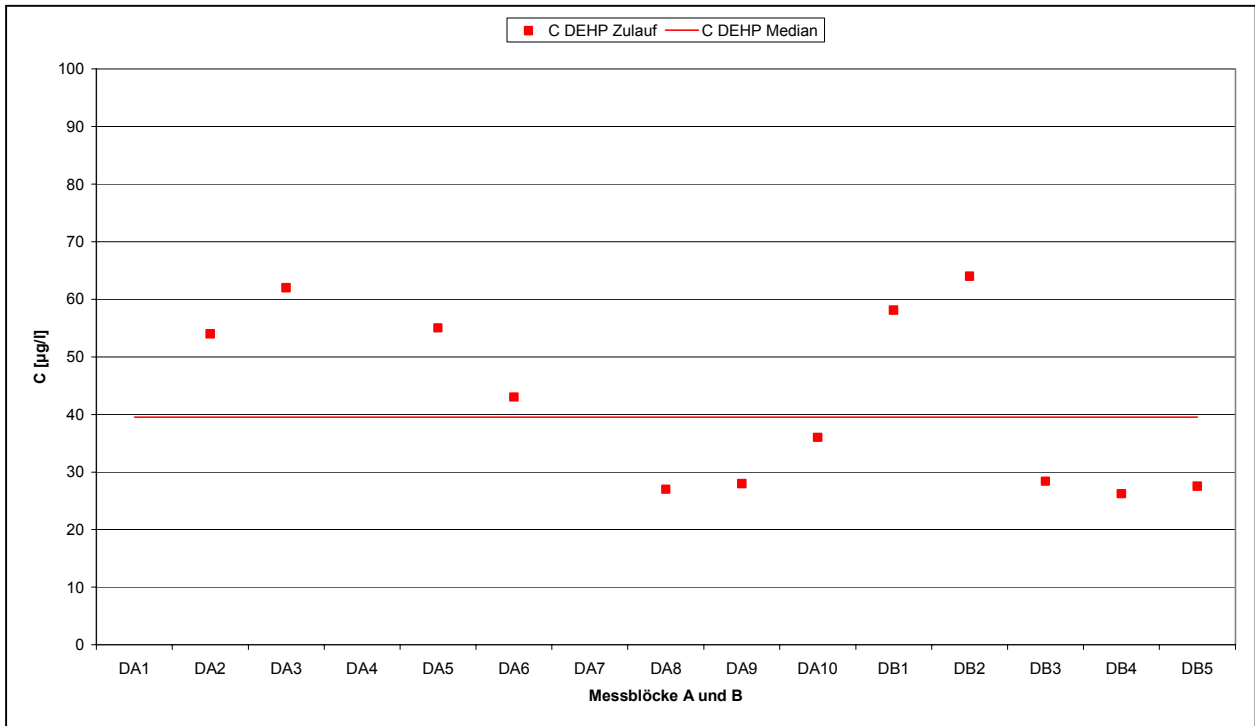


Abb. 22: DEHP Konzentrationen im Zulauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd

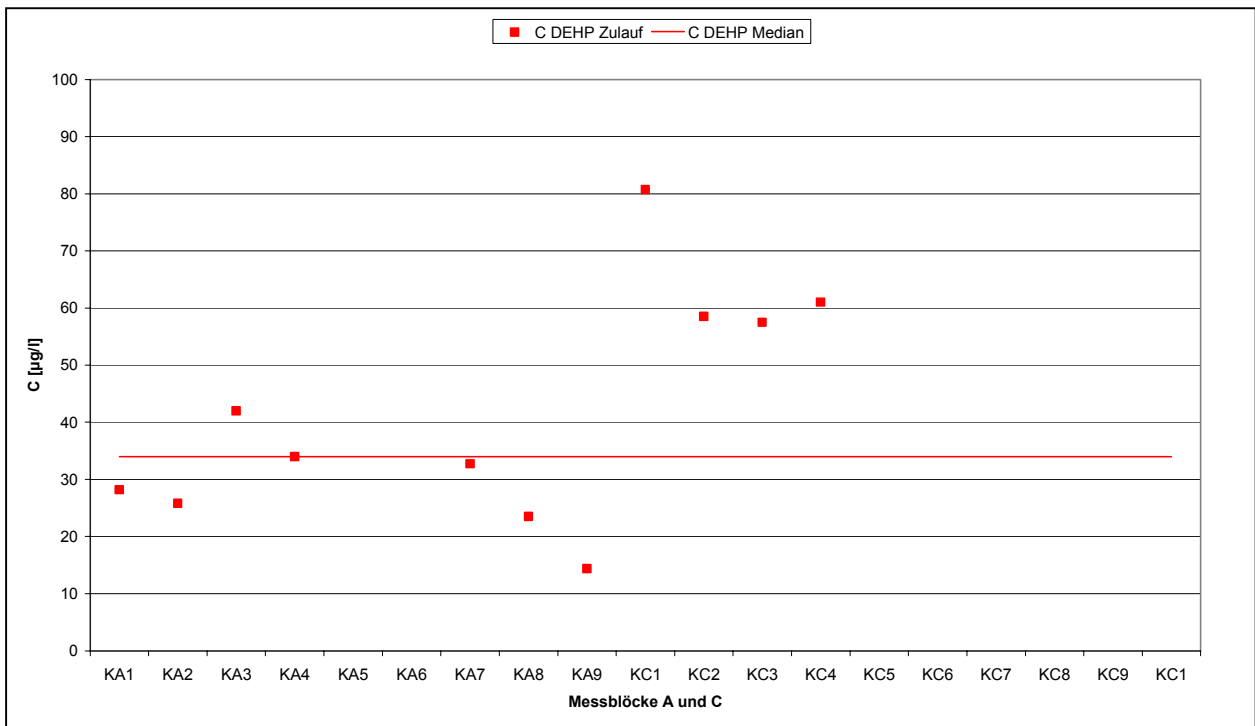


Abb. 23: DEHP Konzentrationen im Zulauf des Großklärwerks Köln-Stammheim

Tab. 75: Mediane der DEHP-Konzentrationen KW Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 76: Mediane der DEHP Konzentrationen GW Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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

In beiden Klärwerken lässt sich auch bei der vorhandenen Datenlage eine Reduzierung der DEHP-Konzentrationen von über 95 % feststellen. Die Median-Werte der Zu- und Ablaufkonzentrationen sind der Abb. 24 für beide Klärwerke vergleichend dargestellt.

Tab. 77: Mediane der DEHP-Frachten GW Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Maximal- wert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	6254	4059
Ablauf Filter	Stichprobe	29	16
Eliminationsrate aus Medianwerten			> 99 %

Ergänzend zu den Konzentrationen sind in Tab. 77 und Tab. 78 die errechneten Frachten der Messreihen angegeben.

Tab. 78: Mediane der DEHP-Frachten GWK Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Maximal- wert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	15295	6856
Ablauf Filter	Stichprobe	514	322
Eliminationsrate aus Medianwerten			> 95 %

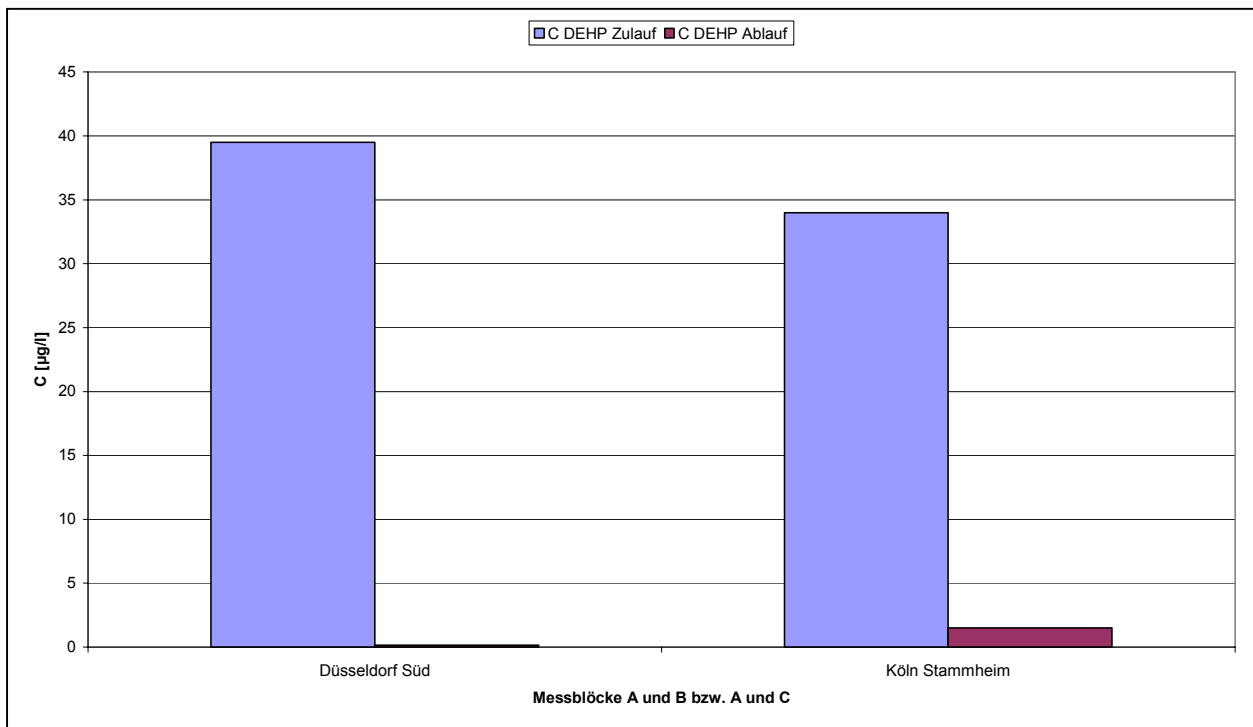


Abb. 24: Elimination von DEHP in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln

3.3.1.2 Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserweges

Die Ergebnisse der Stichproben, die an weiteren Stellen des Klärwerks Düsseldorf-Süd entnommen wurden sind in Tab. 79 zusammengestellt.

Tab. 79: DEHP-Konzentrationen an weiteren Messstellen des Klärwerks Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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

Die unterschiedliche Prägung der beiden Zulaufsammler des Klärwerks 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 vorhandene Daten somit nicht verifiziert werden.

Tab. 80: DEHP Konzentrationen an weiteren Messstellen des Großklärwerks Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]
Abi ZK	Stichprobe	2	2	0,05	58,9	31,0
Abi 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

Für das Klärwerk Köln-Stammheim unterscheiden sich die beiden Stichproben im Ablauf der Zwischenklärung (Ablauf A-Stufe) erheblich in ihren Konzentrationen. Die Konzentrationen 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 Stichprobennahme zurückführen. Die Konzentration von 3,07 µg/l in der Stichproben 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.

Unter Berücksichtigung des bereits erwähnten, ggf. zu hohen Blindwertes bei der Analytik der Proben aus dem Ablauf der Nachklärung und dem Ablauf des Filters des Klärwerks Köln-Stammheim lassen sich aus den gemessenen Konzentrationen im Ablauf der Zwischenklärung bezüglich der Leistungsfähigkeit der Filterstufe keinen Aussagen treffen.

3.3.1.3 Ergebnisse im Faulschlamm

In Tab. 81 sind die DEHP Konzentrationen aus den Klärschlammuntersuchungen des LUA NRW zusammengestellt.

Tab. 81: DEHP Konzentrationen im Schlamm der Kläranlagen

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

Unter Annahme eines mittleren täglichen Schlammanfalls auf dem Großklärwerk Köln-Stammheim über den Probenahmezeitraum von ca. 45 t TS/d ergibt sich eine DEHP-Fracht im ausgefaulten Schlamm von 3465 g/d. Für das Klärwerk Düsseldorf ergibt sich bei einem durchschnittlichen Schlammanfall von 23 t TS/d eine DEHP-Fracht im Schlamm von 1564 g/d. Wegen der zum Teil nur mäßigen Datenlage für die Schlammkonzentrationen und dem zeitlichen Versatz zwischen Abwasser- und Schlammbeprobung sind die einzelnen Frachten nur bedingt in Bezug zu einander zu setzen. Festhalten lässt sich aber, dass für DEHP sowohl ein biologischer Abbau als auch eine reine Adsorption an den Belebtschlamm auftritt.

3.3.1.4 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

In Tab. 82 sind die Messwerte des Forschungsvorhabens mit Literaturdaten vergleichend gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Zulaufkonzentrationen gut mit den Literaturdaten übereinstimmen. 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. 82: Vergleich der Messwerte mit Literaturdaten

	DEHP Düsseldorf	DEHP Köln	DEHP Literatur [s. Kapitel 2.8]
	[µg/l]	[µg/l]	[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 < 0,32 µg/l. Unter Berücksichtigung von Konzentrationen im Oberflächengewässern von bis zu 1,2 µg/l (siehe Kap. 2.8) 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. In wie weit 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 > 99 % zunächst unwahrscheinlich. Jedoch ist eine Betrachtung der möglichen Metabolite des DEHP und weiterer Weichmacher zu berücksichtigen.

3.4 Organische Zinnverbindungen

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

3.4.1 Darstellung der Ergebnisse

3.4.1.1 Ergebnisse für die Messstellen des Wasserweges

In den Abwässern der Kläranlage Köln konnten Positivbefunde nur für das Dibutyl- und das Monobutylzinnkation detektiert werden, die anderen 5 zinnorganischen Verbindungen lagen sowohl im Zulauf als auch im Ablauf unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,010 µg/l.

Es wurden insgesamt 14 zeitproportionale 24h-Mischproben und 4 Stichproben untersucht. Bei den 24h-Mischproben handelte es sich um 7 Proben des Gesamtzulaufs von der Kläranlage Köln und um 7 Proben des gereinigten Abwassers, welches in den Vorfluter geleitet wird. Die 4 Stichproben verteilen sich auf 2 Proben Ablauf „Zwischenklärung“ und Ablauf „Nachklärung“ (Messstelle 2 bzw. 3, s. Kap. 1.3.3.1). Beprobte wurde die Kläranlage im Zeitraum von 07.08. – 25.08.2002.

Dibutylzinn wurde in allen Zulaufproben nachgewiesen. Die Substanz konnte in den 24h-Mischproben mit einem Median-Wert von 480 ng/l gemessen werden, in den Abläufen vom selben Tag lagen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Die Konzentrationen von Monobutylzinn lagen im Zulauf um etwa die Hälfte niedriger als für das Dibutylzinn, im Ablauf konnten jedoch noch geringe Konzentrationen nachgewiesen werden.

Die Messwerte für Mono- und Dibutylzinn sind für das Klärwerk Köln in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tab. 83: Nachweis des Dibutylzinnkations in den Abwässern des Großklärwerks Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 84: Nachweis des Monobutylzinnkations in den Abwässern des Großklärwerks Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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 der Kläranlage Düsseldorf konnten von den untersuchten Organozinnverbindungen nur Di- und Monobutylzinn oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,010 µg/l nachgewiesen werden.

Es wurden insgesamt 14 zeitproportionale 24h-Mischproben und 6 Stichproben untersucht. Bei den 24h-Mischproben handelte es sich um 7 Ablaufproben nach der Sandfiltration von der Kläranlage Düsseldorf und um 7 Proben des gereinigten Abwassers, welches in den Vorfluter geleitet wird. Die 6 Stichproben verteilen sich auf 2 Proben Ablauf Vorklärung, 2 Proben Ablauf Nachklärung (Messstelle 2 bzw. 3, s. Kap. 1.3.3.2) und jeweils 1 Probe aus den Hauptsammlern Süd und Mitte des Einzugsgebietes der Kläranlage Düsseldorf (Messstelle 1a bzw. 1b, s. Kap. 1.3.3.2). Beprobte wurde die Kläranlage im ersten Messblock in der Zeit vom 24.06. – 09.07.2002.

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 Klärwerk Düsseldorf in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tab. 85: Nachweis des Dibutylzinnkations in den Abwässern des Klärwerks Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 86: Nachweis des Monobutylzinnkations in den Abwässern des Klärwerks Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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

In Abb. 25 ist die Elimination von Mono- und Dibutylzinn graphisch für die beiden untersuchten Kläranlagen dargestellt. Für Dibutylzinn findet man im Ablauf keine Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze; somit kann von einer Elimination bis zu > 99 % ausgegangen werden. Bei Monobutylzinn findet man in der Kläranlage 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 der Kläranlage Düsseldorf. Die Eliminationsrate war hier jedoch mit > 90 % wesentlich höher.

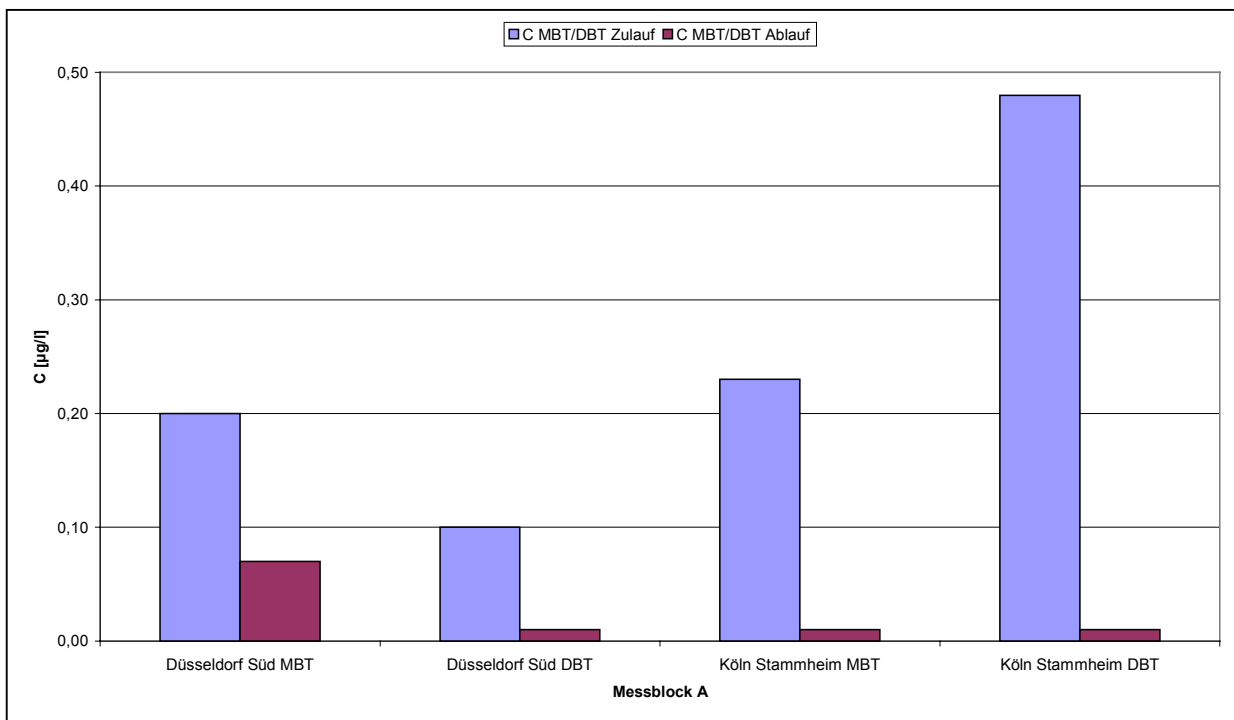


Abb. 25: Elimination von Mono- und Dibutylzinn in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln

3.4.1.2 Zinnorganische Verbindungen im Faulschlamm

Für das Klärwerk 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 Monoctylzinn mit in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Die Tab. 87 gibt den Medianwert aus den einzelnen Stichproben wieder. Für das Klärwerk 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.

Tab. 87: Belastungen des Faulschlammes mit Organozinnverbindungen

	Köln	C [$\mu\text{g}/\text{kg}$] Median	Bd [g/d] Median	Düsseldorf	C [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Bd [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
Monoöctylzinn	n =5	38	1,8	n =1	28	0,5
Diöctylzinn	n =5	29	1,4	n =1	< 5	< BG
Tricyclohexylz.	n =5	< 10	< BG	n =1	< 10	< BG

Der Vergleich mit Literaturwerten zeigt (Tab. 88), dass die gemessenen Werte in etwa in der gleichen Größenordnung liegen wie der Medianwert für 53 Faulschlammproben aus deutschen Kläranlagen. Für verschiedene hessische Kläranlagen konnte eine deutliche Abnahme der TBT-Konzentration von 1995 – 1998 festgestellt werden.

Tab. 88: Faulschlammproben, Vergleich mit Literaturdaten [Umweltbundesamt B, 2000]

	C [$\mu\text{g}/\text{kg}$] Median (n=5) Eigene Werte	C [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	
Tetrabutylzinn	< 5	< BG	
Tributylzinn	40	300 (1995) 44 (1998)	verschiedene hess. Kläranlagen
Dibutylzinn	379	630 Max-Werte von bis zu 3338	deutsche Kläranlagen (Median n = 53) Kläranlage in NRW
Monobutylzinn	151	380	deutsche Kläranlagen (Median n = 53)

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 am Klärschlamm gebunden [Umweltbundesamt B, 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 B, 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 steigender Anzahl der Halogenatome 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 das weitere Forschungsprojekt ist die Bilanzierung der Mono- und Diorganozinnverbindungen von besonderem Interesse, da sie einerseits hauptsächlich eingesetzt werden; weiterhin 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 Desinfektionsmittel Triclosan

3.5.1 Darstellung der Messergebnisse

Die Abwässer der Kläranlagen Köln und Düsseldorf wurden im zweiten und dritten Messblock 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 Gram-positive und Gram-negative 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.

Im Messblock B wurden insgesamt 10 zeitproportionale 24h-Mischproben und 4 Stichproben untersucht. Bei den 24h-Mischproben handelte es sich um 5 Proben des Gesamtzulaufs von der Kläranlage Köln und um 5 Proben des gereinigten Abwassers, welches in den Vorfluter geleitet wird. Die 4 Stichproben verteilen sich auf 2 Proben Ablauf „Zwischenklärung“ und Ablauf „Nachklärung“ (Messstelle 2 bzw. 3, s. Kap. 1.3.3.1). Die Beprobung des Messblocks B erfolgte im Zeitraum vom 16.02. – 05.03.2003.

Im Messblock C wurden insgesamt 14 zeitproportionale 24h-Mischproben und 8 Stichproben untersucht. Die Aufteilung auf Zu- und Ablauf erfolgte zu gleichen Teilen wie oben beschrieben bei Messblock B. Die Beprobung des Messblocks C wurde in Köln direkt in Anschluss an den Messblock B im Zeitraum vom 05.03. – 28.03.2003 durchgeführt.

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. Der Vergleich mit dem Mittelwert, der 7,3 µg/l beträgt, lässt vermuten, dass die Belastung der Kläranlage in Bezug auf Triclosan über einen Beprobungszeitraum von 6 Wochen verhältnismäßig konstant verläuft und es zu keinen extremen Konzentrationsschwankungen gekommen ist. Grafisch ist dieses nochmals in Abb. 26

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.

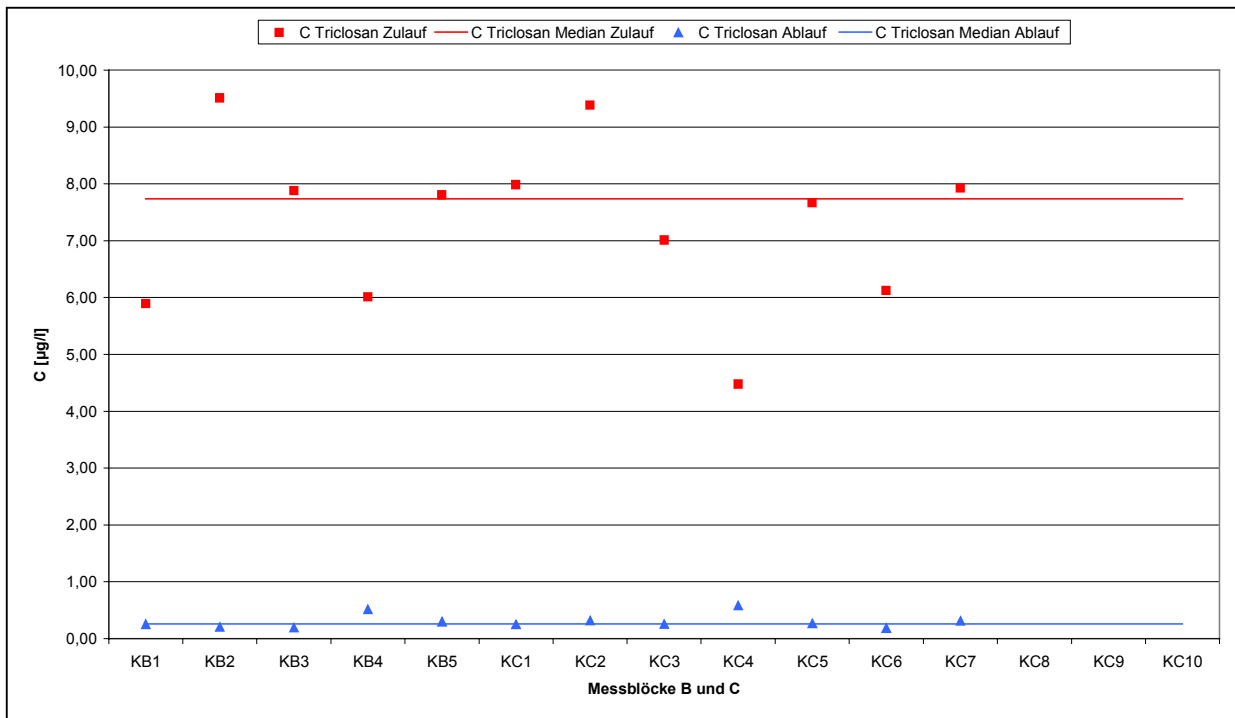


Abb. 26: Triclosan Konzentrationen des Zu- und Ablaufs des GWK Köln-Stammheim

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. 27). Auch zeigt sich, dass durch die biologische Filtrationsanlage nochmals eine Reduzierung der Triclosankonzentration in den Vorfluter erzielt wird (Abb. 28).

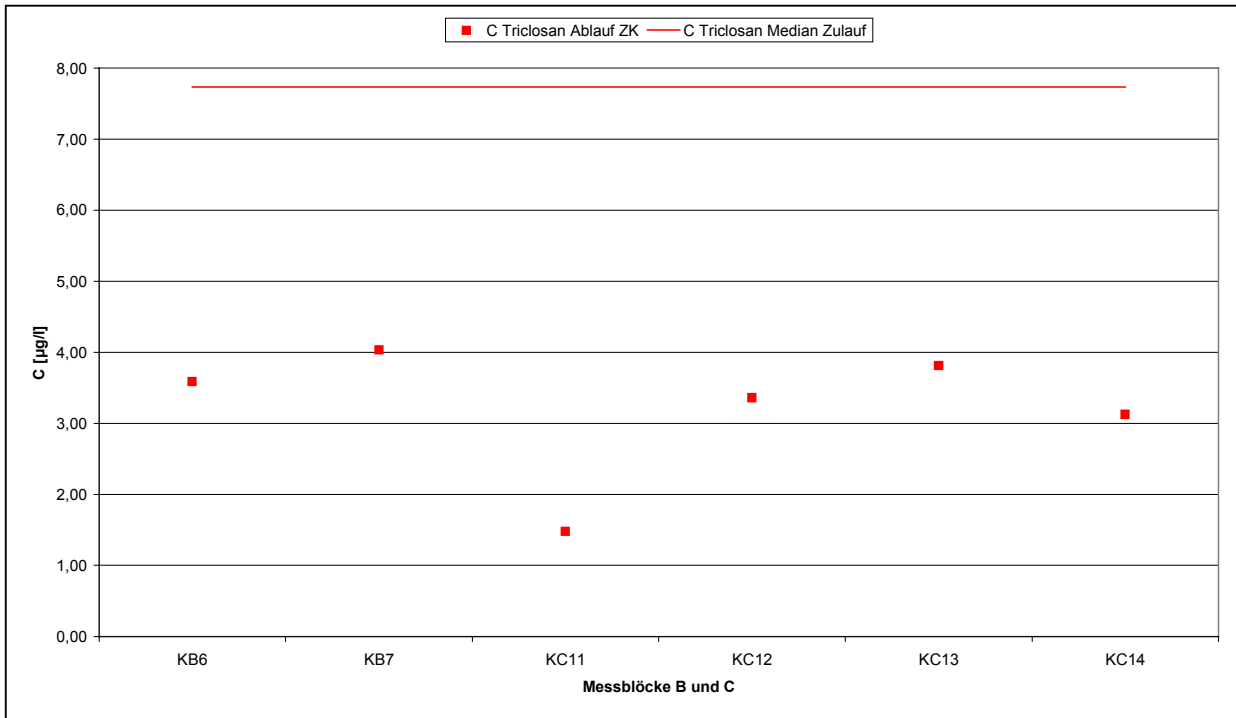


Abb. 27: Vergleich der Konzentrationen von Triclosan vor und nach der A-Stufe GWK Köln-Stammheim

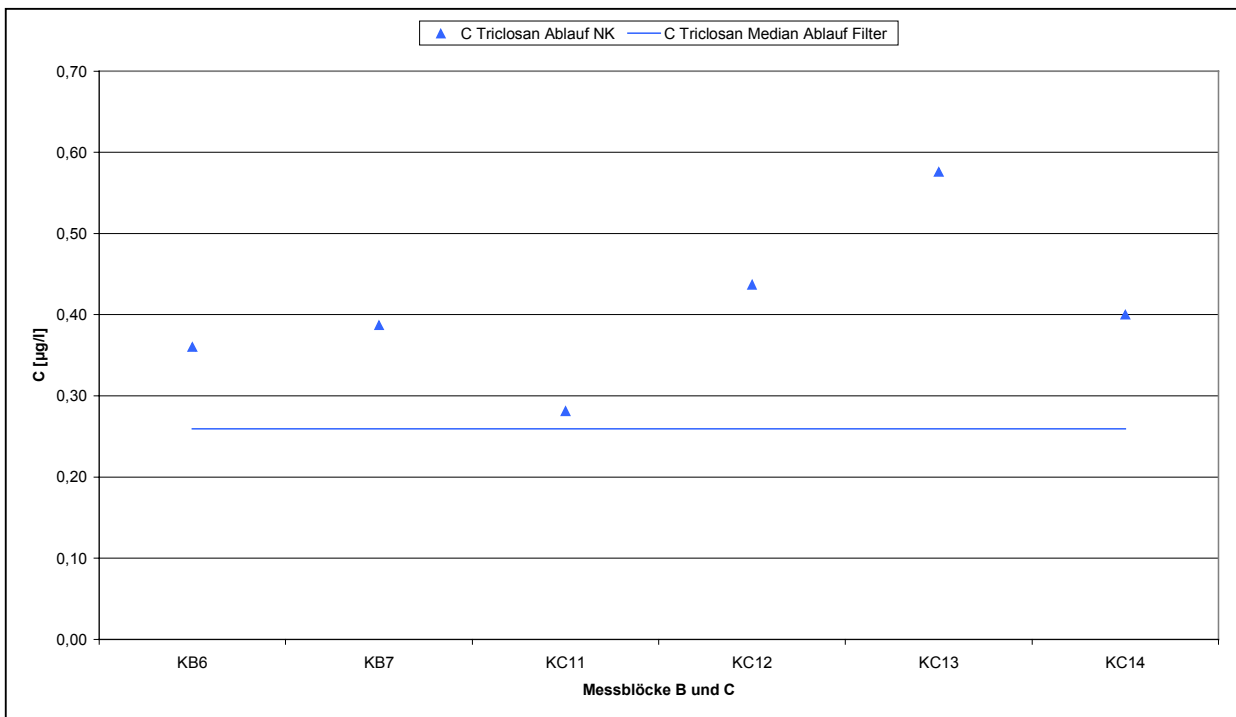


Abb. 28: Vergleich der Konzentrationen von Triclosan in den Stichproben Ablauf NK und dem Median-Wert der 24h-Mischproben Ablauf Filtration, GWK Köln-Stammheim

Auch in den Abwässern der Kläranlage Düsseldorf konnte in allen untersuchten Proben das Desinfektionsmittel Triclosan nachgewiesen werden. In Düsseldorf wurde die Beprobung in zwei zeitlich voneinander getrennten Messblöcke aufgeteilt. Die Beprobung für den Messblock B erfolgte in der Zeit vom 20.10. – 30.10.2002, für den Messblock C in der Zeit vom 23.02. – 26.03.2003.

Im Messblock B wurden insgesamt 10 zeitproportionale 24h-Mischproben und 3 Stichproben untersucht. Bei den 24h-Mischproben handelte es sich wiederum um 5 Ablaufproben nach der Sandfiltration der Kläranlage Düsseldorf und um 5 Proben des gereinigten Abwassers, welches in den Vorfluter geleitet wird. Die 3 Stichproben verteilen sich auf je 1 Probe Ablauf Nachklärung (Messstelle 3, s. Kap. 1.3.3.2), Hauptsammler „Süd“ und Hauptsammler „Mitte“ des Einzugsgebietes der Kläranlage Düsseldorf (Messstelle 1a bzw. 1b, s. Kap. 1.3.3.2).

Im Messblock C wurden insgesamt 22 zeitproportionale 24h-Mischproben und 8 Stichproben untersucht. Bei den 24h-Mischproben handelte es sich um 7 Ablaufproben nach der Sandfiltration und um 7 Proben des gereinigten Abwassers. Des Weiteren wurden jeweils 4 24h-Mischproben aus den Hauptsammlern „Süd“ und „Mitte“ entnommen. Bei den Stichproben wurde jeweils 4 x der Ablauf „Vorklärung“ und Ablauf „Nachklärung“ beprobt.

Die Triclosankonzentrationen im Zulauf der Kläranlage Düsseldorf 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. 29). Dies entspricht einem Anstieg um 300 %. Im Messblock C wurden jeweils 4 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 Triclosankonzentration 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.

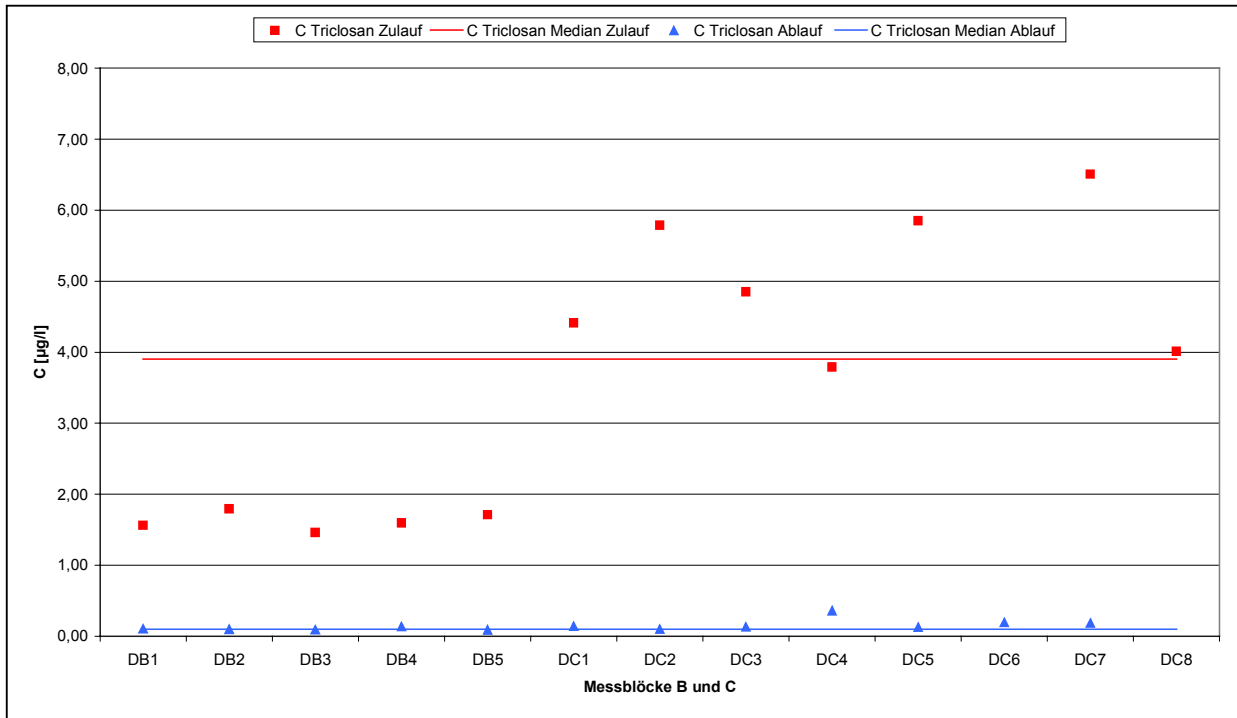


Abb. 29: Triclosankonzentrationen im Abwasser des Zu- und Ablaufs der Kläranlage Düsseldorf-Süd für den Messblock B und C

Die Eliminationsleistung für Triclosan der Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, bezogen auf den Median-Wert der 24h-Gesamtzu- und -ablaufproben, beträgt für beide Anlagen in etwa 97 % (Abb. 30).

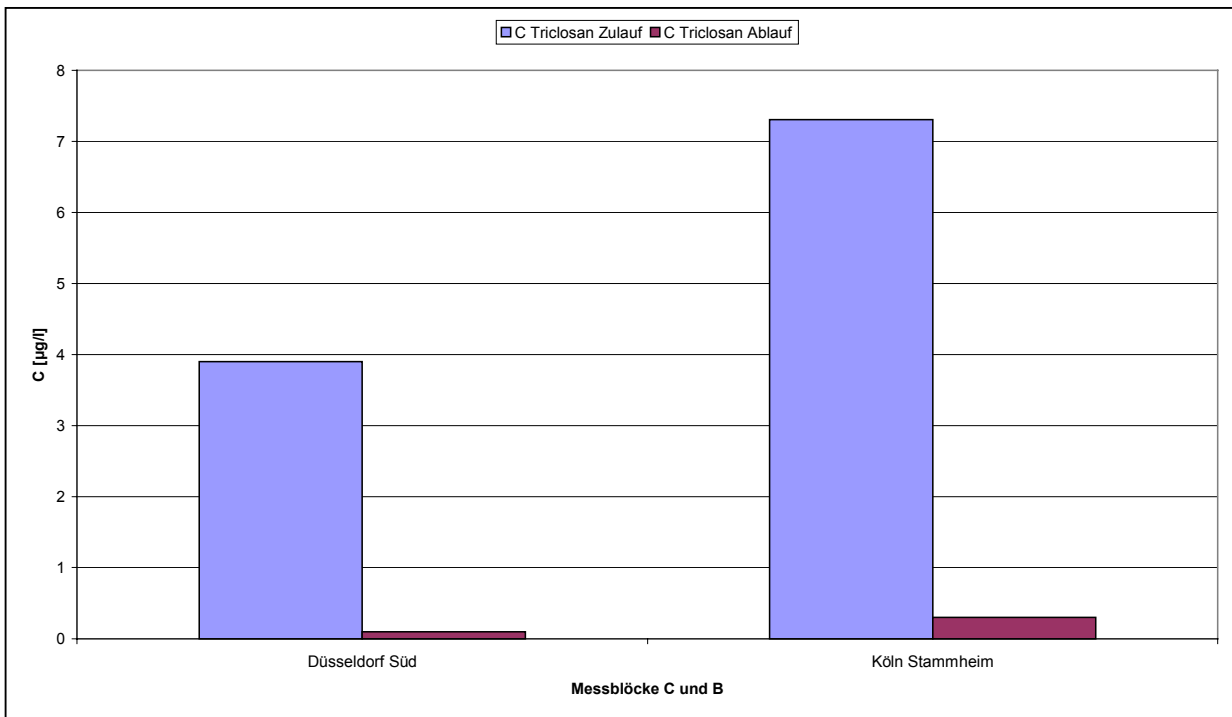


Abb. 30: Elimination von Triclosan in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln-Stammheim

3.5.1.1 Ergebnisse im Faulschlamm

Wie die Untersuchung einer Klärschlammprobe zeigt, wird Triclosan durch Adsorptionseffekte an den Schlamm eliminiert. Für das Klärwerk Köln-Stammheim konnte das LUA in einer Klärschlammprobe 8500 µg/kg Triclosan, bezogen auf TS, nachweisen. Dieses entspricht bei einer Schlammmenge von ca. 45 t/ TS d einer Triclosanfracht von ca. 380 g/d.

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. 89).

Tab. 89: 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 - 5070	8500

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 Aufnahme von Triclosan und auch weiterer Desinfektionsmittel in das Untersuchungsprogramm ist für das folgende Projekt 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 Moschusverbindungen

Die Untersuchung der synthetischen Moschusverbindungen in den Abwässern der Kläranlagen Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd erfolgte in dem zweiten und dritten Messblock.

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

3.6.1 Messergebnisse für die Messstellen des Wasserweges

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

Im Messblock B wurden insgesamt 10 zeitproportionale 24h-Mischproben und 4 Stichproben untersucht. Im Messblock C wurden 14 zeitproportionale 24h-Mischproben und 8 Stichproben untersucht. Die Probennahmezeit und die Aufteilung auf Gesamtzulauf und Ablauf „Filter“ bzw. auf Ablauf „Zwischenklärung“ und Ablauf „Nachklärung“ entspricht der Aufteilung, die bei dem Stoff Triclosan näher erläutert wird (Kap. 3.5)

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. 90 aufgeführt. Des Weiteren sind 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.

Tab. 90: Eliminationsraten der synthetischen Moschusverbindungen in der Kläranlage Köln-Stammh.

		Gesamt- zulauf 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

Auch in den Abwässern der Kläranlage Düsseldorf konnte in allen untersuchten Abwasserproben für die Messblöcke B und C die polycyclischen Moschusverbindungen AHTN und HHCB in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Dies gilt sowohl für die Zulauf als auch 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 2 ng/l.

Im Messblock B wurden insgesamt 10 zeitproportionale 24h-Mischproben und 3 Stichproben untersucht. Im Messblock C wurden 22 zeitproportionale 24h-Mischproben und 8 Stichproben untersucht. Die Probennahmezeit und die Aufteilung auf Gesamtzulauf und Ablauf Filter bzw. auf Ablauf Zwischenklärung und Ablauf Nachklärung entspricht der Aufteilung, die bei dem Stoff Triclosan näher erläutert wird (Kap. 3.5)

Für die Kläranlage 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 ≥ 75 % gefunden, für den Messblock C liegen sie mit ca. 60 % etwas niedriger.

Die NM-Verbindungen zeigen auf der Kläranlage 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 20 bzw. 34 ng/l jedoch ähnlich sind, resultieren daraus extrem unterschiedliche Eliminationsraten für diese Verbindung.

Tab. 91: Eliminationsraten der synthetischen Moschusverbindungen in der Kläranlage Düsseldorf-Süd

		Gesamt- Zulauf MBB Median (n =5)	Gesamt- Zulauf MBC Median (n =7)	Ablauf Filter MBB Median (n =5)	Ablauf Filter MBC Median (n =7)	Eliminierungsrate Gesamtzulauf – Ablauf NK 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

Werden die Ergebnisse aus beiden Messblöcken gemittelt, ergeben sich daraus die in Abb. 31 und Abb. 32 dargestellten synthetischen Moschuskonzentrationen für die Kläranlagen Düsseldorf und Köln. Die resultierenden Eliminationsraten zeigt Tab. 92 im nachfolgenden Kapitel.

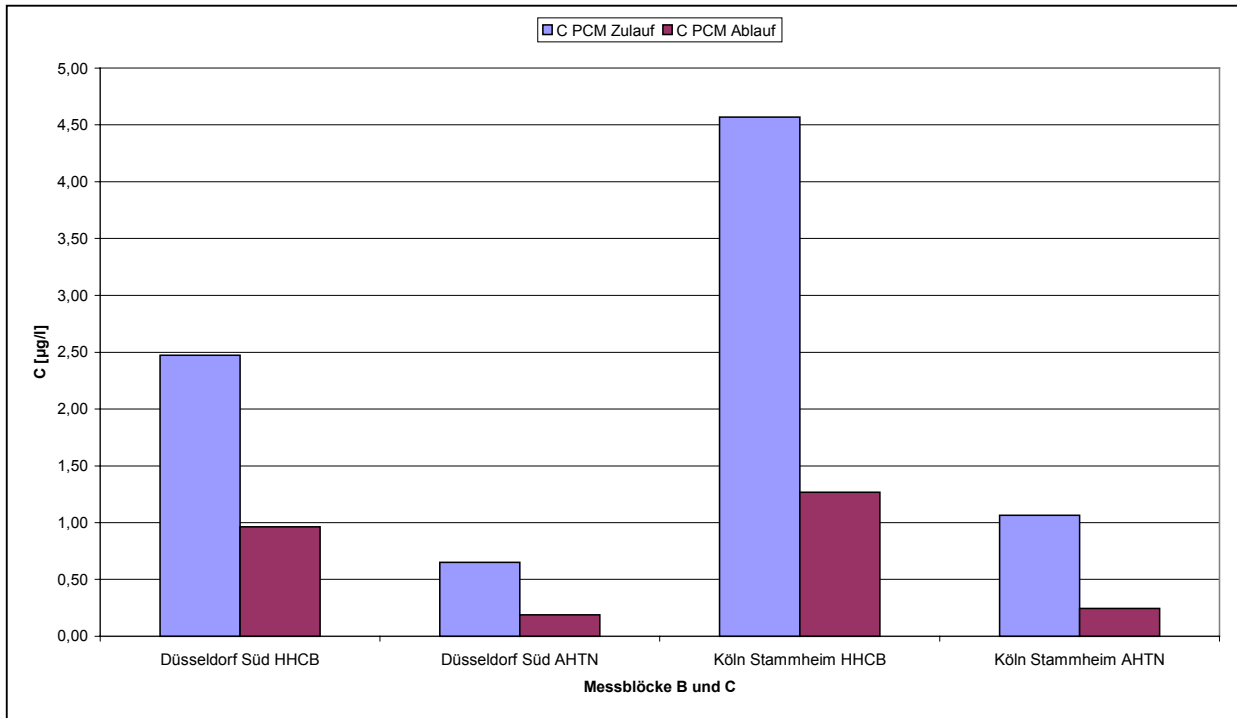


Abb. 31: PCM-Konzentrationen in den Abwässern des Zu- und Ablaufs der Kläranlagen Düsseldorf und Köln

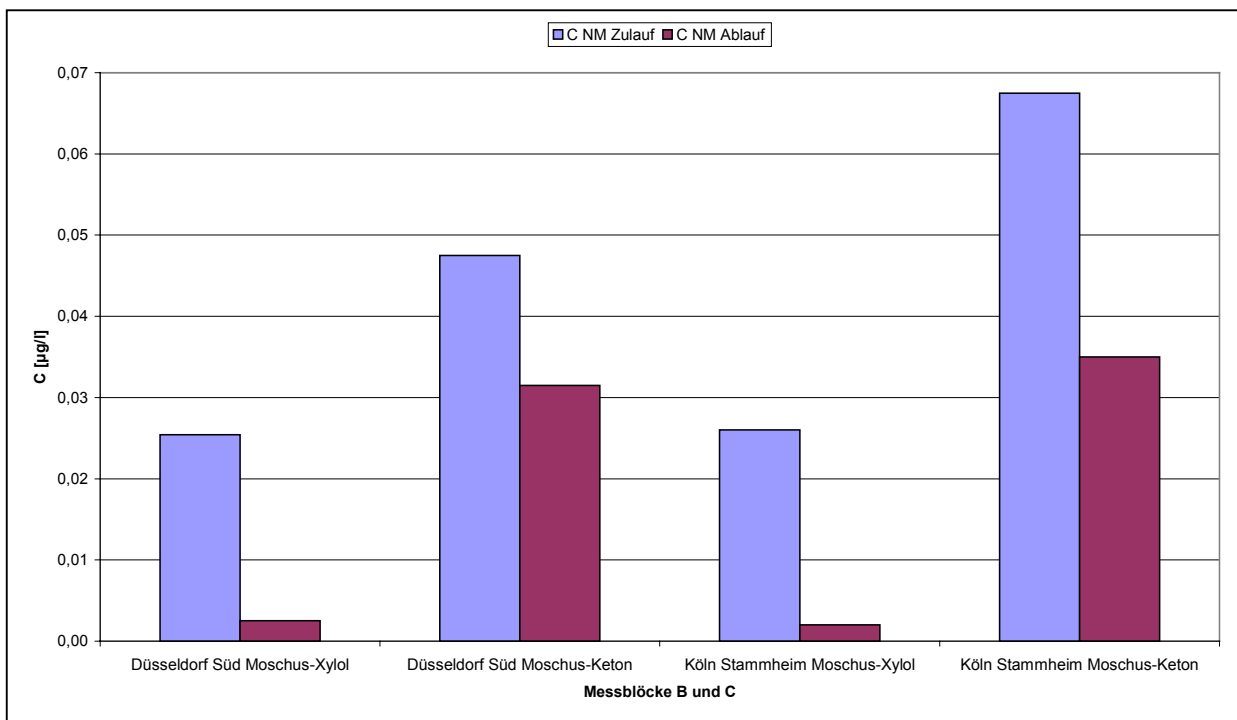


Abb. 32: NM-Konzentrationen in den Abwässern des Zu- und Ablaufs der Kläranlagen Düsseldorf und Köln

3.6.2 Bewertung der Ergebnisse

3.6.2.1 Bewertung der Elimination und der Konzentrationen

Die 4 im Messprogramm aufgenommenen Moschusverbindungen konnten mit Ausnahme von Moschus-Xylol in allen Abwasserproben sowohl des Zu- 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 polycyclische Moschusverbindung HHCB gefunden. Dies korreliert mit den Werten in Tab. 47, welche zeigt, dass die Verbrauchszahlen 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. 92). Die Eliminationsraten für HHCB liegen hier sogar noch niedriger. Bei Untersuchungen in den USA 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.

Tab. 92: Vergleich der Eliminationsraten der Kläranlagen Köln und Düsseldorf mit Literaturwerten

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

Die Eliminierung der synthetischen Moschusverbindungen erfolgt, wie schon in Kapitel 2.26 beschrieben, vorrangig über die Adsorption am Klärschlamm. In einer Klärschlammprobe aus dem Klärwerk 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 Schlammanfall 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 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 BG und 60 µg/kg [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 > 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. 90) konnte gezeigt werden, dass es zu einer Erhöhung der Konzentrationen innerhalb des Wasserweges kommt. Hier sollten im Rahmen der Bilanzierung mögliche Rückbelastungen wie z.B. Prozesswässer oder Schlammrückführungen untersucht werden.

Die Unterbindung des Eintrags von bioakkumulierenden Stoffen in die Umwelt sollte weiter unterbunden 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.

Die synthetischen Moschusduftstoffe werden deshalb auch im weiteren Verlauf des Forschungsvorhabens betrachtet.

3.7 Bisphenol A

3.7.1 Darstellung der Ergebnisse

Bisphenol A wurde auf dem Klärwerk Düsseldorf in insgesamt 32 24h-Mischproben analysiert. Die Proben verteilten sich auf 12 Proben vom Zulauf (Ablauf Sandfang, Messstelle 1c), 12 Proben vom Ablauf (Ablauf „Filtration“, Messstelle 4) und je 4 Proben aus den Hauptsammlern „Mitte“ und „Süd“ (Messstellen 1a und 1b). Zusätzlich wurden 11 Stichproben an weiteren Stellen des Wasserweges entnommen. Dabei wurden aus dem Ablauf der Vorklärung 4 Proben (Messstelle 2), aus dem Ablauf der Nachklärung 5 Proben (Messstelle 3) und jeweils eine aus den beiden Zulaufsammlern entnommen (Messstellen 1a und 1b). Die Lage der Probenahmestellen lässt sich Kapitel 1.3.3.2 entnehmen. Die Proben verteilen sich auf zwei Messblöcke aus dem Zeitraum 20.10. - 30.10.2002 und 23.02 - 26.03.03.

Auf dem Großklärwerk Köln-Stammheim wurden 24 24h-Mischproben analysiert, zu gleichen Teilen auf den Gesamtzulauf (Messstelle 1) und den Ablauf der Filterstufe (Messstelle 4) verteilt. Zusätzlich wurden 12 Stichproben analysiert, von denen je 6 aus dem Ablauf der Zwischenklärung (Messstelle 2) und dem Ablauf der Nachklärung (Messstelle 3) entnommen wurden. Die genaue Lage der Probenahmestellen ist im Kapitel 1.3.3.1 beschrieben. Das Großklärwerk Köln-Stammheim wurde im Zeitraum vom 16.02 - 27.03.03 beprobt.

3.7.1.1 Ergebnisse im Zu und Ablauf

In Abb. 33, Abb. 34 und Abb. 35 sind die Zulauf- und Ablaufkonzentrationen der beiden untersuchten Kläranlagen dargestellt. Dabei wurde in der Abb. 33 der gesamte Bereich der Messergebnisse im Zulauf des Klärwerks Düsseldorf abgebildet, in der Abb. 34 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 nachweisbar sind. Auf dem Klärwerk Düsseldorf lag der Median der Zulaufkonzentrationen insgesamt über dem des Großklärwerks 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.

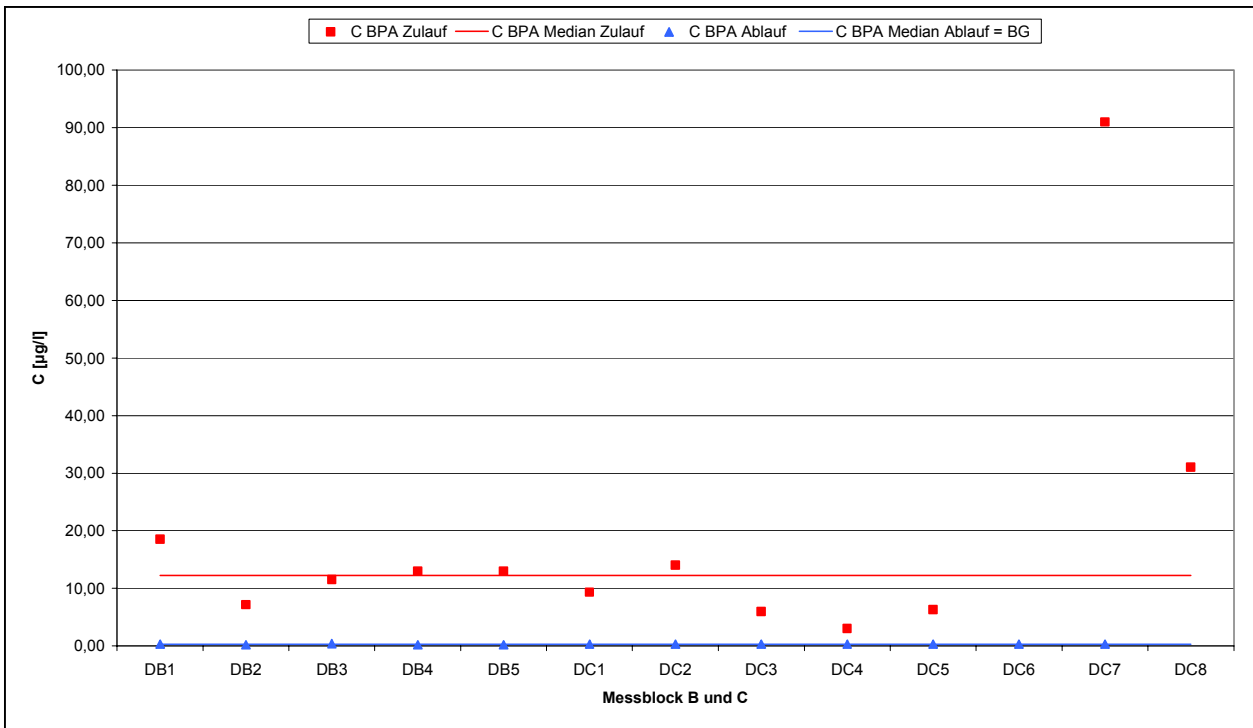


Abb. 33: Bisphenol A Konzentrationen im Zu- und Ablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd

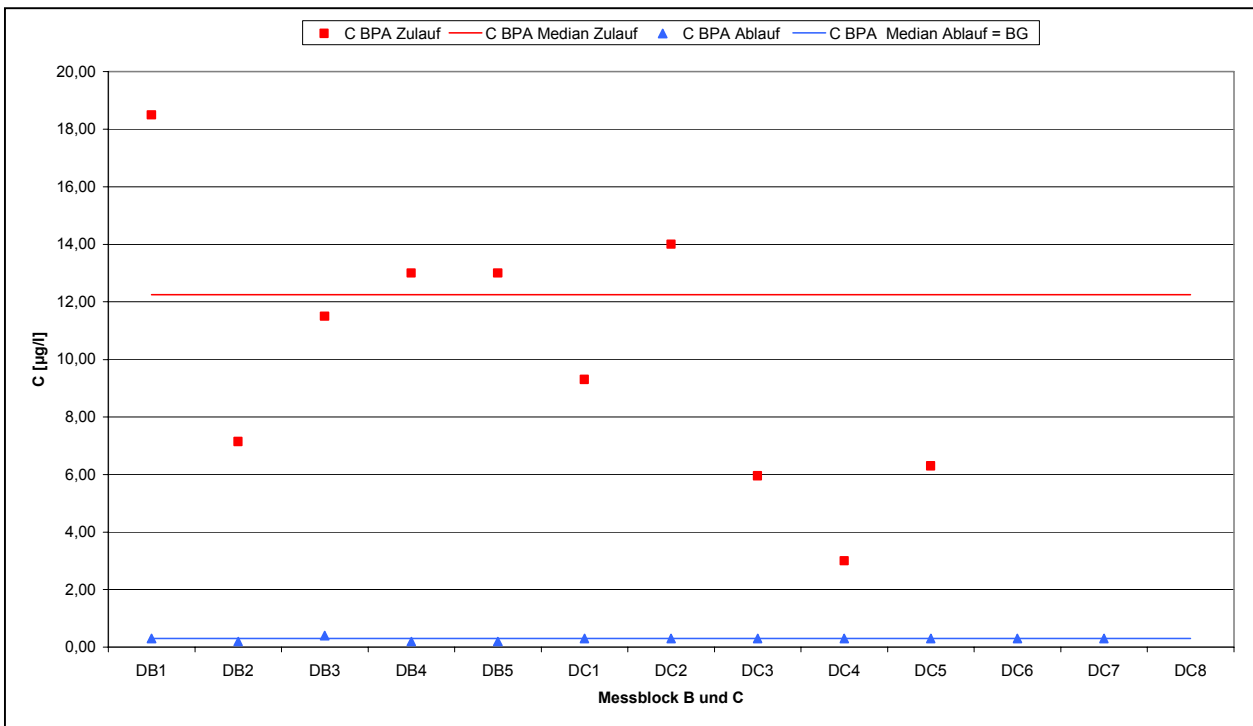


Abb. 34: Bisphenol A Konzentrationen im Zu- und Ablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd (bis 20 µg/l)

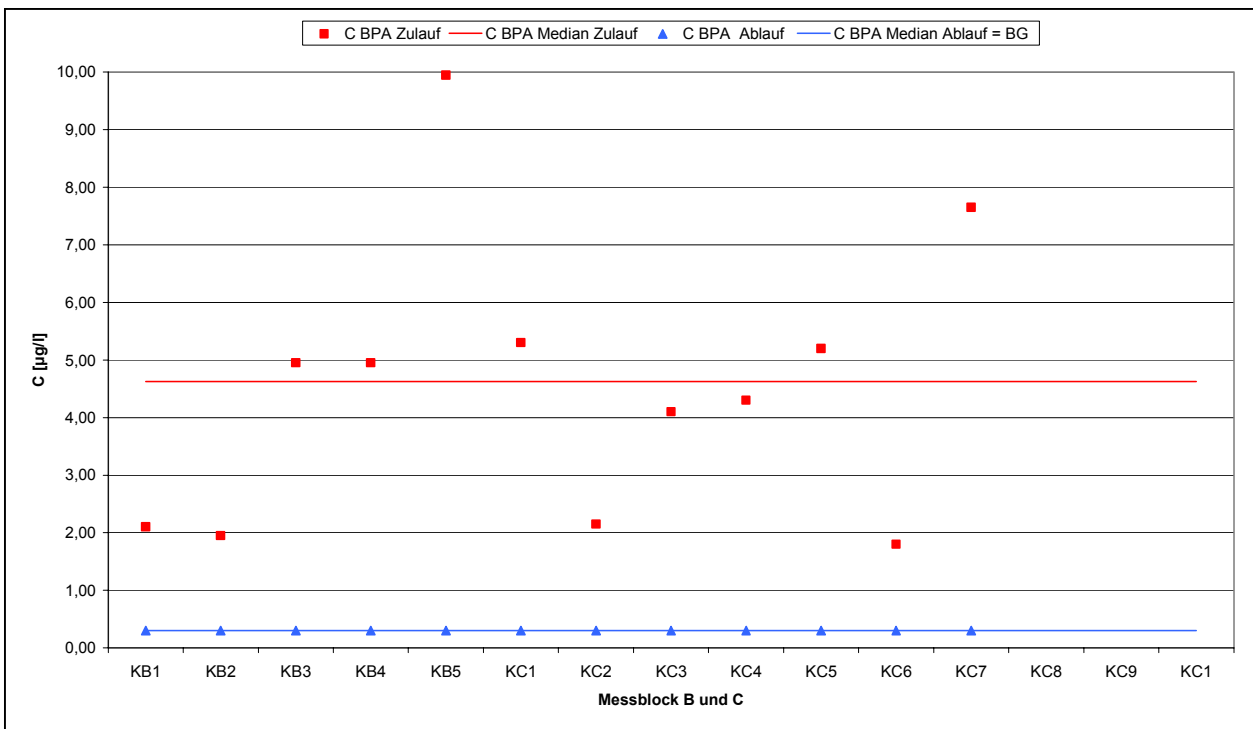


Abb. 35: Bisphenol A Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim

In Tab. 93, Tab. 94, Tab. 95 und Tab. 96 sind die Mediane und Maxima der Zu- und Ablaufmessungen der beiden Messreihen auf den Klärwerken zusammen gestellt.

Tab. 93: Mediane der Bisphenol A Zu- und Ablaufkonzentrationen KW Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 94: Mediane der Bisphenol A Zu- und Ablaufkonzentrationen GWK Köln-Stammh.

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 95: Mediane der Bisphenol A Frachten des KW Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7945	1162
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	66	<25
Eliminationsrate aus Medianwerten			>97 %

Tab. 96: Mediane der Bisphenol A Frachten des GWK Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	1854	864
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	109	<52
Eliminationsrate aus Medianwerten			>93 %

Für die Kläranlagen zeigt sich sowohl bei der konzentrationsmäßigen als auch bei der frachtmäßigen Betrachtung eine Elimination des Bisphenol A von 97 % bzw. 93 %. Die rechnerisch höhere Elimination auf dem Klärwerk Düsseldorf ist dabei nicht auf die besseren Ablaufwerte sondern auf die höheren Zulaufkonzentrationen zurückzuführen. In der Abb. 36 sind die Mediane der Zu- und Ablaufkonzentrationen der untersuchten Kläranlagen vergleichend zusammengestellt.

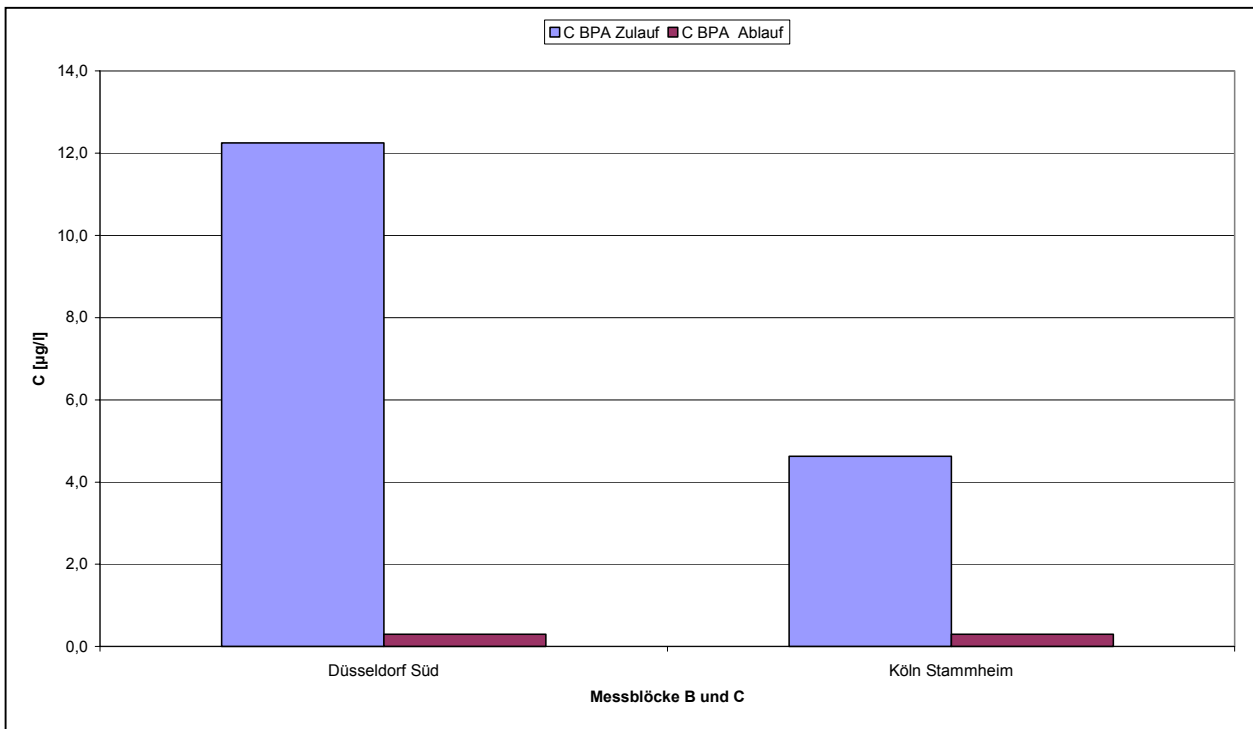


Abb. 36: Elimination von Bisphenol A in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln

3.7.1.2 Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserweges

In der Tab. 97 sind die Konzentrationen an den weiteren Messstellen des Klärwerks Düsseldorf-Süd zusammengefasst.

Tab. 97: Bisphenol A Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd

	Proben-nahmeart	Anzahl der Proben-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

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 aufgetreten. 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.

Tab. 98: Bisphenol A Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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

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. 99 ist die mittlere Schlammkonzentration im ausgefaulten entwässerten Klärschlamm des GWK Köln-Stammheim aufgeführt. Für das Klärwerk Düsseldorf-Süd lagen keine Konzentrationen im Faulschlamm vor.

Tab. 99: Bisphenol A Konzentrationen im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

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

Bei einem täglichen Schlammanfall von ca. 45 t TS/d auf dem GWK Köln-Stammheim errechnet sich daraus eine Bisphenol A Fracht von < 1,6 g/d im ausgefaulten Schlamm. Anhand dieser Messungen und dem Vergleich mit den Zulaufmengen kann eine signifikante Anreicherung im Belebtschlamm anscheinend 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.

3.7.1.4 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

In Tab. 100 sind die Messergebnisse des Forschungsvorhabens mit den Ergebnissen aus der Literaturrecherche vergleichend gegenübergestellt.

Tab. 100: Vergleich der Messwerte mit Literaturdaten

	Bisphenol A Düsseldorf	Bisphenol A Köln	Bisphenol A Literatur [siehe Kapitel 2.30]
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)

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 auf den Kläranlagen Köln und Düsseldorf erreicht werden.

Die vorliegenden Schlammkonzentrationen aus den Untersuchungen des LUA NRW im Jahre 2001 liegen erheblich unter den Literaturwerten.

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 < 0,3 µg/l auf. Beachtet man, dass im Ablauf der Kläranlage Düsseldorf und im Ablauf der Nachklärung des GWK Köln mit 0,4 µg/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 µg/l ist auch unter Berücksichtigung der überdurchschnittlichen Elimination in den beiden Untersuchungskläranlagen 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 µg/l oder 1,6 µg/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 µg/l gesenkt werden.

3.8 Alkylphenole

3.8.1 Darstellung der Ergebnisse

Die Alkylphenole Nonyl- und Octylphenol wurden auf dem Klärwerk Düsseldorf insgesamt in 28 24h-Mischproben und in 9 Stichproben analysiert. Die 24h-Mischproben verteilen sich auf 12 Zulaufproben (Ablauf „Sandfang“, Messstelle 1c) und 12 Ablaufproben (Ablauf „Filtration“, Messstelle 4), sowie jeweils 2 Proben aus den beiden Hauptsammler „Mitte“ und „Süd“ (Messstelle 1a und 1b). Die Stichproben verteilen sich auf 2 Proben aus dem Ablauf der Vorklärung (Messstelle 2), 3 Proben im Ablauf der Nachklärung (Messstelle 3) und je 2 Proben aus den Hauptsammlern „Mitte“ und „Süd“. Die genaue Lage der Probenahmestellen kann dem Kapitel 1.3.3.2 entnommen werden. Die Beprobung des Kläranlagen erfolgte in den Zeiträumen vom 24.06. – 09.07.02 , vom 20.10. – 30.10.02 sowie vom 24.03. – 26.03.03.

Auf dem Großklärwerk Köln-Stammheim wurden 22 24h-Mischproben und 6 Stichproben entnommen. Dabei entfallen auf den Gesamtzulauf (Messstelle 1) und den Ablauf der Filtration (Messstelle 4) jeweils 11 24h-Mischproben. Zusätzlich wurden im Ablauf der Zwischenklärung (Messstelle 2) und im Ablauf der Nachklärung (Messstelle 3) jeweils 3 Stichproben entnommen. Die Lage der Messstellen ist im Fließbild in Kapitel 1.3.3.1 entnommen werden. Die Beprobung des Großklärwerks Köln-Stammheim erfolgte in den Zeiträumen vom 07.08. – 26.08.02 und vom 04.03. - 14.03.03.

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 Landesumweltamt NRW ermittelt wurden.

- **Nonylphenol**

In Abb. 37, Abb. 38 und Abb. 39 werden die Zu- und Ablaufkonzentrationen für Nonylphenol in den Untersuchungskläranlagen dargestellt. Wegen der extremen Konzentrationen am Messtag DB1 (170 µg/l) werden zur deutlicheren Darstellung der übrigen Konzentrationen in Abb. 38 für das Klärwerk Düsseldorf-Süd nur die Konzentrationen bis 50 µg/l dargestellt.

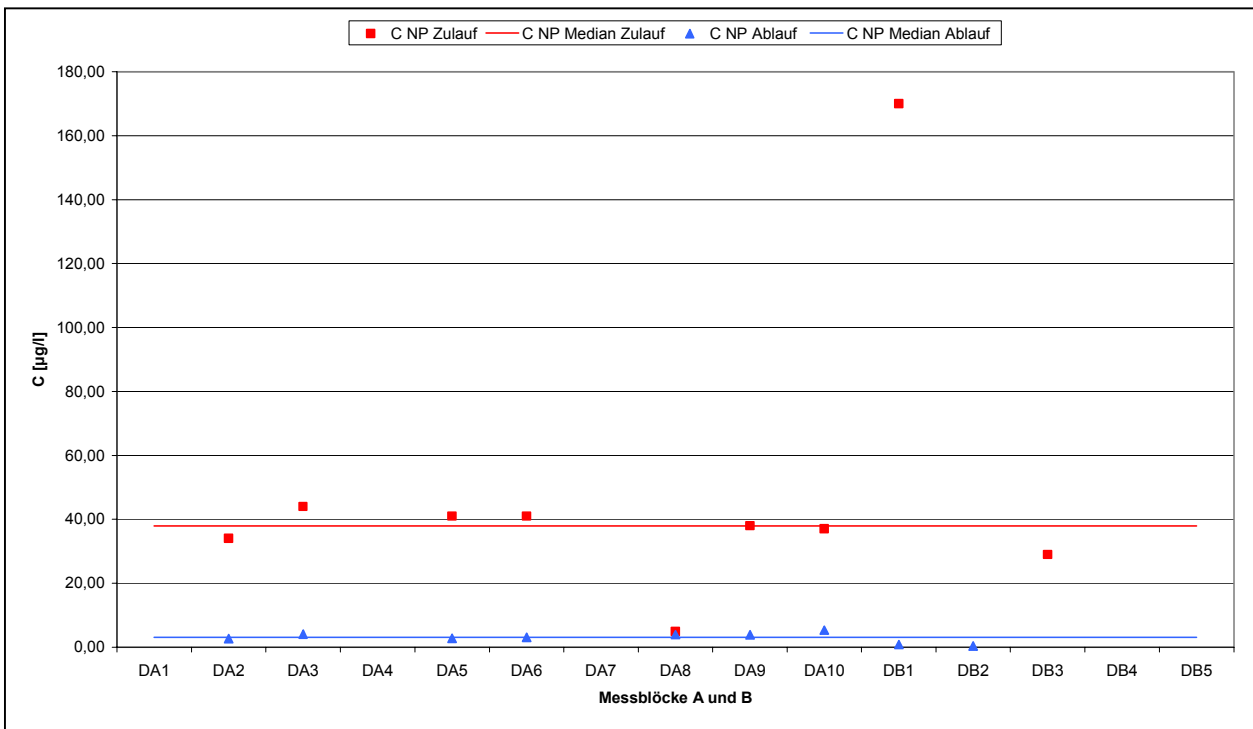


Abb. 37: Nonylphenol Konzentrationen im Zu- und Ablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd

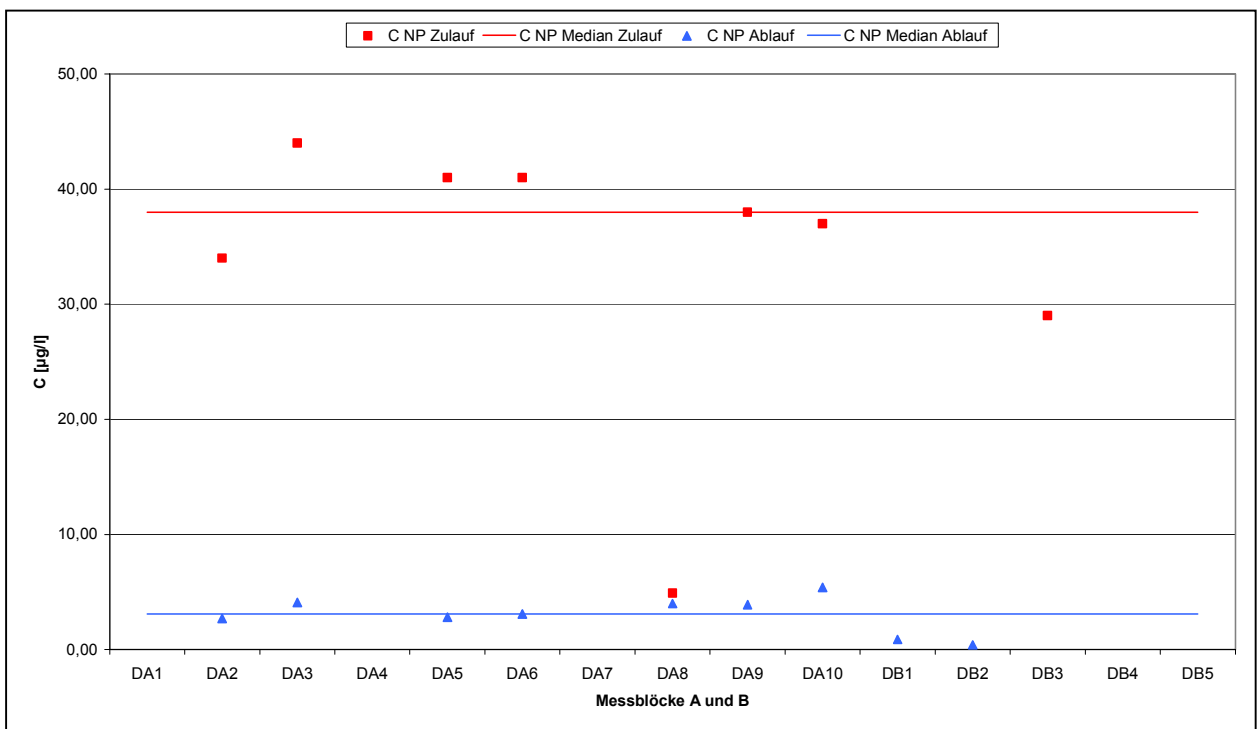


Abb. 38: Nonylphenol Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd (bis 50 µg/l)

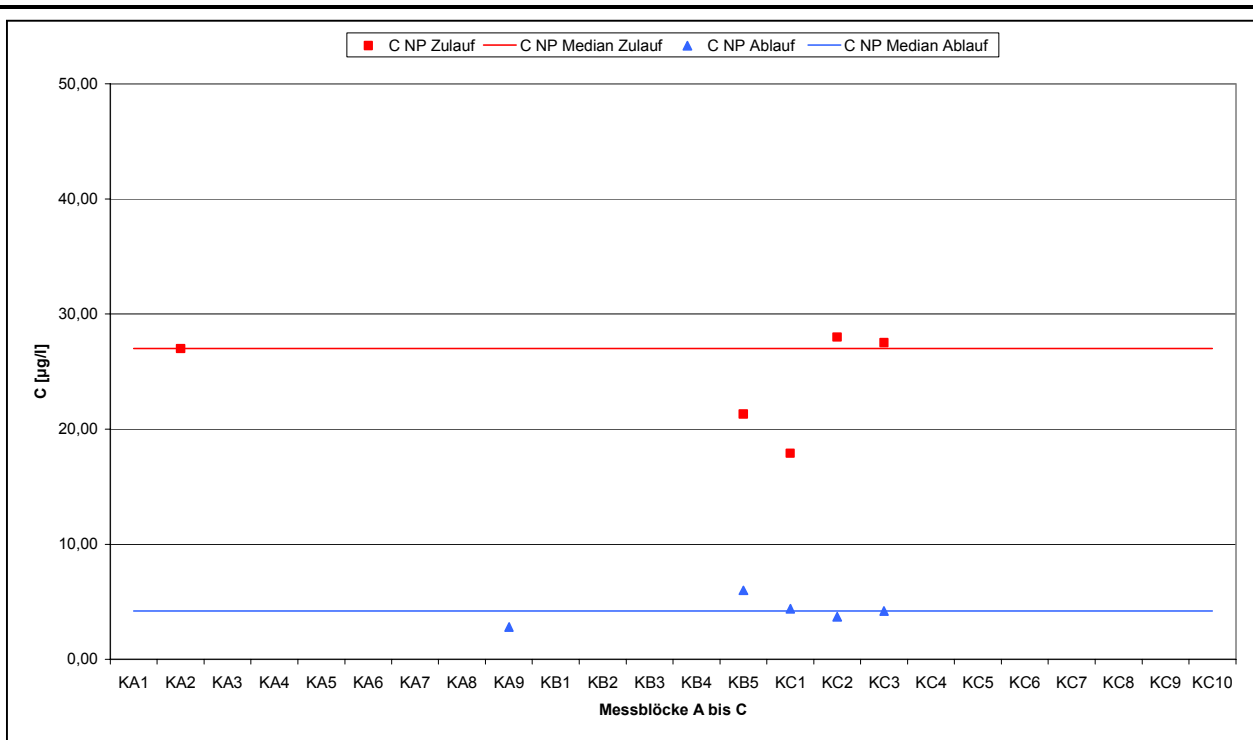


Abb. 39: Nonylphenol Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim

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 Klärwerk Düsseldorf auch nur geringe Schwankungen aufweisen. Die Konzentrationsmessungen aus dem Klärwerk Düsseldorf-Süd lagen dabei im Median über denen des Großklärwerks Köln, was auf industrielle Einleiter zurückzuführen ist, wie aus der Betrachtung der einzelnen Hauptsammler des Klärwerks Düsseldorf im Kapitel 3.8.1.2 deutlich wird.

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

Tab. 101: Mediane der Nonylphenol Zu- und Ablaufkonzentrationen KW Düsseldorf-Süd

	Proben-nahmeart	Anzahl der Proben-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. 102: Mediane der Nonylphenol Zu- und Ablaufkonzentrationen GWK Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 103: Mediane der Nonylphenol Frachten des KW Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	13082	3477
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	494	268
Eliminationsrate aus Medianwerten			92 %

Tab. 104: Mediane der Nonylphenol Frachten des GWK Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	5051	4505
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	1118	745
Eliminationsrate aus Medianwerten			83 %

Es wird deutlich, dass für Nonylphenol eine erhebliche Elimination auf beiden Kläranlagen eintritt. Dabei liegt die rechnerische Eliminationsrate des Klärwerks Düsseldorf-Süd über der des Großklärwerks Köln-Stammheim, was aber besonders auf die höhere Zulaufkonzentration zurückzuführen ist. Die Eliminationsleistung der beiden Kläranlagen bezüglich Nonylphenol wird in der Abb. 40 anhand der Medianwerte vergleichend dargestellt.

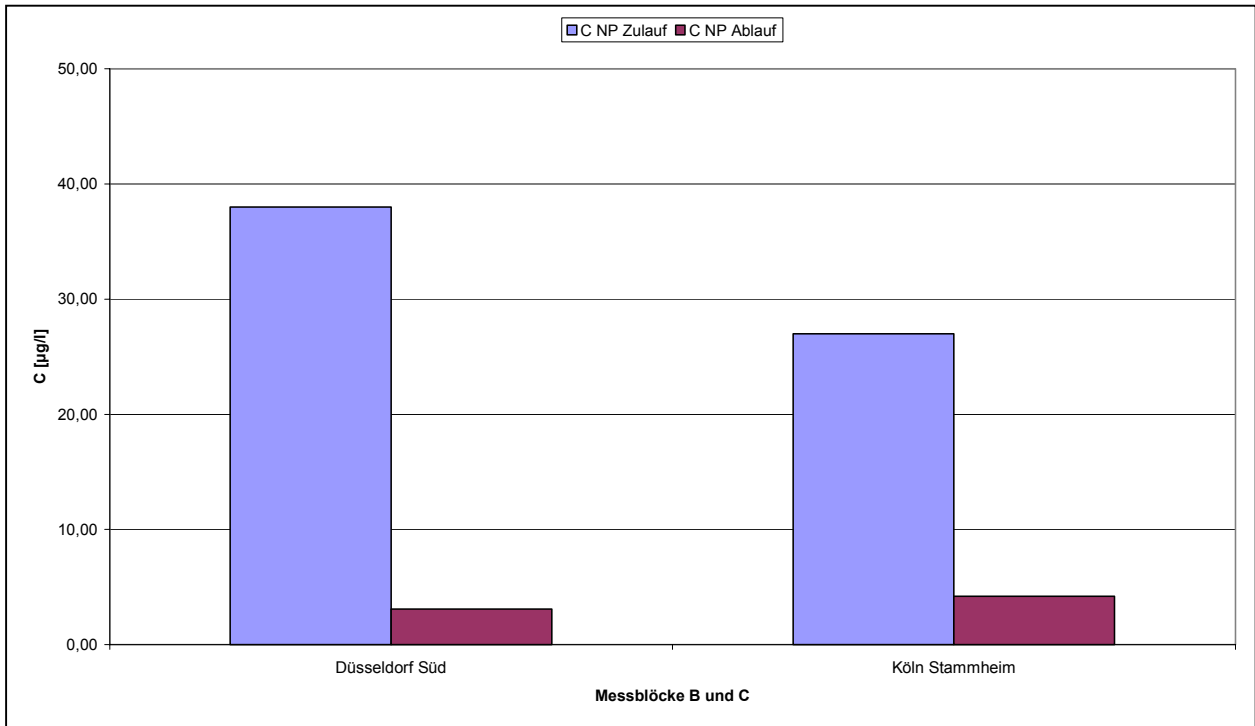


Abb. 40: Elimination von Nonylphenol in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln

3.8.1.2 Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserweges

In Tab. 105 und Tab. 106 sind die Messergebnisse an den weiteren Probenahmestellen der Kläranlagen zusammengestellt.

Tab. 105: Nonylphenol Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW

Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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. 106: Nonylphenol Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GWK Köln–Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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

Aus den 24h-Mischproben aus den beiden Hauptsammlern des Klärwerks Düsseldorf-Süd wird sehr deutlich, dass der hauptsächliche Eintragspfad 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 Klärwerke zu ungefähr gleichen Teilen auf die beiden Hauptsammler aufteilt, ergibt sich aus dem Vergleich mit dem Median des Gesamtzulaufs in Tab. 101 allerdings die Vermutung, dass die Tagesmischkonzentrationen 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 Klärwerks Düsseldorf-Süd kann wegen der geringen verwertbaren Probenmenge, 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 Stichprobennahme des Großklärwerks Köln-Stammheim kann ebenfalls vorerst nur eine Elimination in der B-Stufe der Kläranlage bestätigt werden.

- **Octylphenol**

Wie in den Abb. 41 und Abb. 42 ersichtlich wird, liegen die Octylphenol-Konzentrationen im Zulauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd deutlich über denen des Großklärwerks Köln-Stammheim. Lediglich am Probenahmetag DA8 liegt die Octylphenol Zulaufkonzentration des Klärwerks Düsseldorf-Süd in der Größenordnung des Großklärwerks 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. 109 und Tab. 110 zusammengestellt sind.

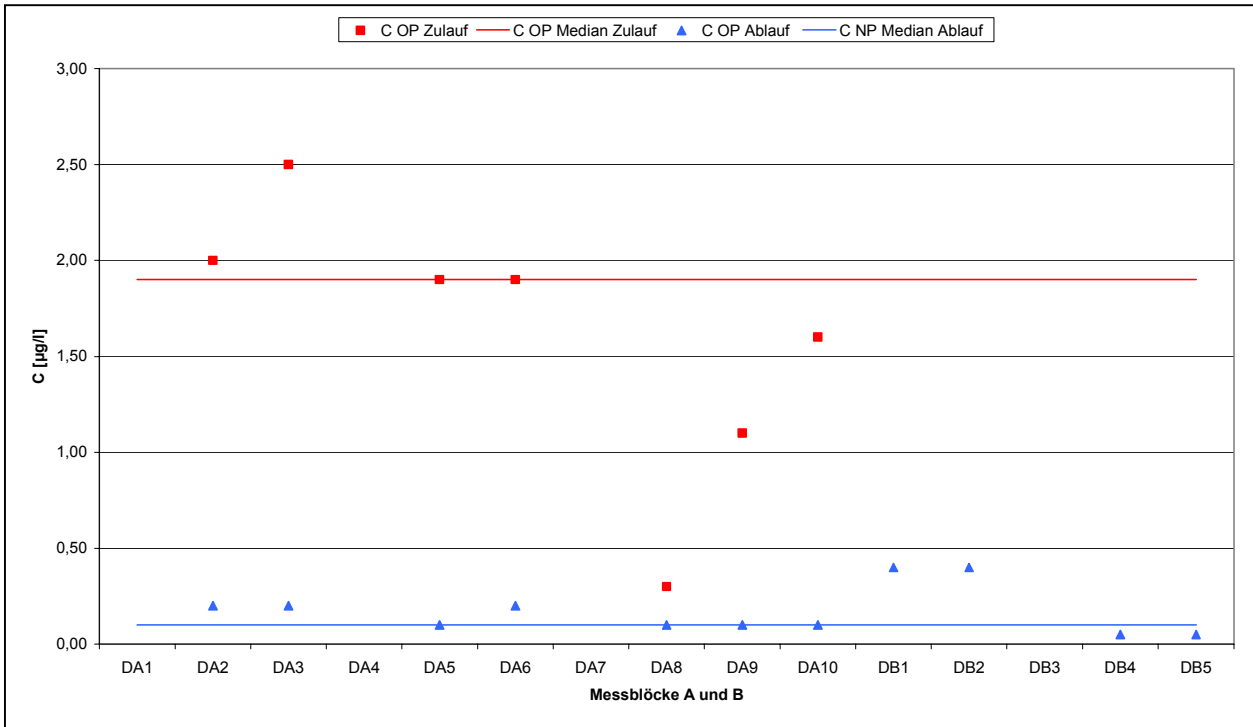


Abb. 41: Octylphenol Konzentrationen im Zu- und Ablauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd

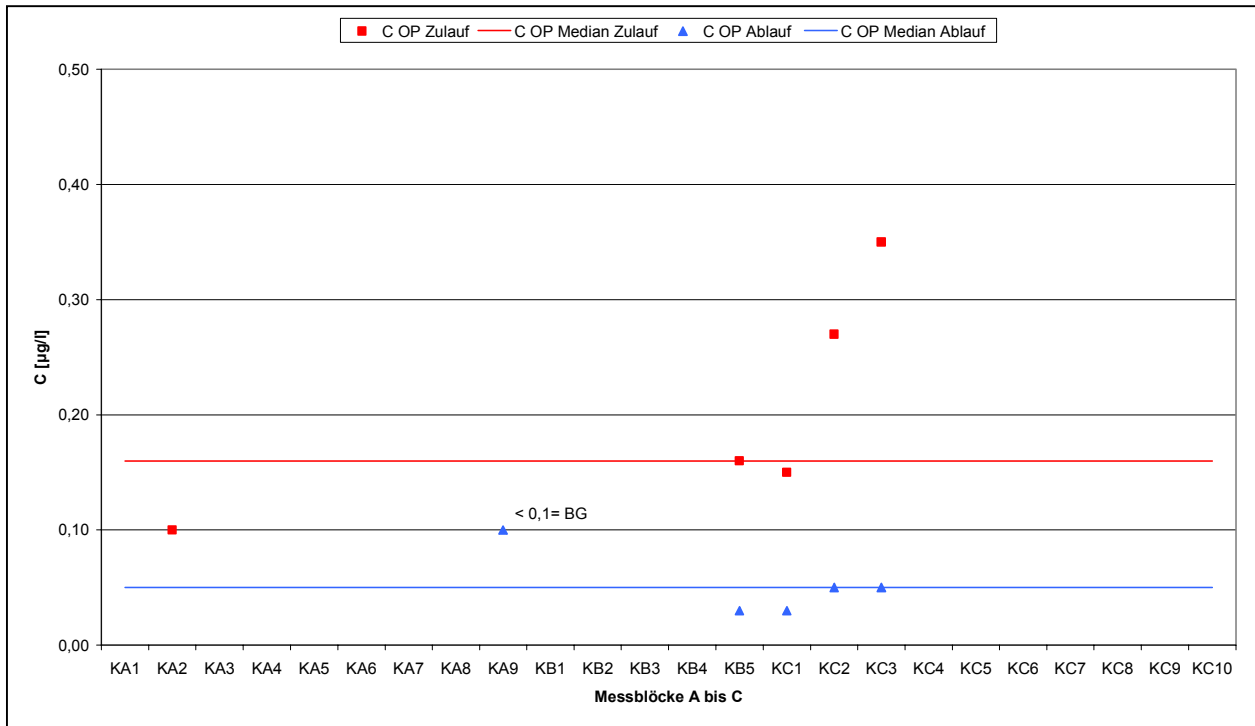


Abb. 42: Octylphenol Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim

Die Zusammenfassung der Messdaten erfolgt in den Tab. 107 und Tab. 108. Hier wird auch deutlich, dass die rechnerische Eliminationsrate im Klärwerk Düsseldorf-Süd trotz der höheren Ablaufkonzentrationen über der des GWK Köln-Stammheim liegt, was in erster Linie auf die höheren Zulaufkonzentrationen zurück zu führen 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. 107: Mediane der Octylphenol Zu- und Ablaufkonzentrationen KW Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [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 %

Tab. 108: Mediane der Octylphenol Zu- und Ablaufkonzentrationen GWK Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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 %

In Tab. 109 und Tab. 109 sind zusätzlich die Zu- und Ablaufrachten für Octylphenol zusammengestellt. Es ergeben sich dieselben Eliminationsraten wie bei den Konzentrationen.

Tab. 109: Mediane der Octylphenol Frachten des KW Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Maximalwert [g/d]	Median [g/d]
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	935	169
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	31	<9
Eliminationsrate aus Medianwerten			>95 %

Tab. 110: Mediane der Octylphenol Frachten des GWK Köln-Stammheim

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

Die Eliminationsleistung der beiden betrachteten Kläranlagen wird in Abb. 43 auf Basis der ermittelten Mediane zusammenfassend dargestellt.

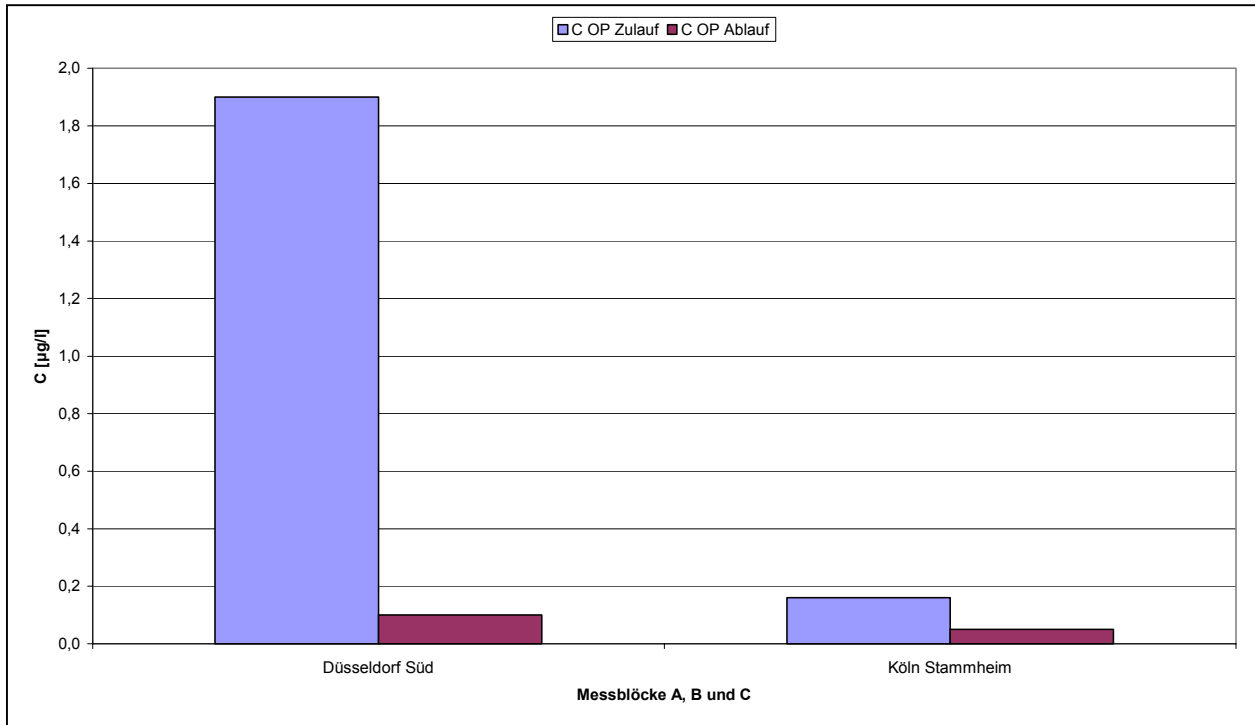


Abb. 43: Elimination von Octylphenol in den Kläranlagen Düsseldorf und Köln

3.8.1.3 Ergebnisse an den weiteren Messstellen des Wasserweges

Wie in der Tab. 111 deutlich wird, sind für Octylphenol und Nonylphenol die industriellen Einleiter als Haupteintragspfad in die Kläranlage zu sehen. Die 15-fach höheren Zulaufkonzentrationen im Hauptsammler „Süd“ gegenüber dem Hauptsammler „Mitte“ sind somit vermutlich der Grund für die insgesamt höheren Zulaufkonzentrationen auf der Düsseldorfer Kläranlage gegenüber dem Großklärwerk Köln–Stammheim.

Im Ablauf der Vorklärung konnte noch keine Elimination der Octylphenol Konzentrationen festgestellt werden. Die höheren Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung 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.

Tab. 111: Octylphenol Konzentrationen an den weiteren Messstellen des KW Düsseldorf-Süd

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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

Für das Großklärwerk 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. 112: Octylphenol Konzentrationen an den weiteren Messstellen des GWK Köln-Stammheim

	Proben- nahmeart	Anzahl der Proben- 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

3.8.1.4 Ergebnisse im Faulschlamm

Der Tab. 113 ist der Mittelwert der vom LUA NRW ermittelten Konzentrationen im entwässerten Faulschlamm zu entnehmen. Bei einem durchschnittlichen täglichen Schlammfall von 45 t TS/d auf dem GWK Köln-Stammheim ergibt sich eine rechnerische Nonylphenolfracht von ca. 1 kg/d im Schlamm.

Für das Klärwerk Düsseldorf ergibt sich bei einem durchschnittlichen Schlammfall von 23 t TS/d eine Nonylphenolfracht von ca. 2 kg/d. Somit spiegeln sich die höheren

Zulaufkonzentrationen und Frachten des Klärwerks Düsseldorf-Süd auch in den höheren Schlammkonzentrationen und Frachten wieder.

Tab. 113: Nonylphenolkonzentrationen im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

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

Aus den ermittelten Schlammfrachten wird deutlich, dass ein erheblicher Anteil des Nonylphenols im Schlamm angereichert wird, auch wenn wegen des zeitliche Versatzes der Probenahmen der Vergleich der Wasser- und Schlammfrachten nur bedingt möglich ist. Für Octylphenol lagen keine Schlammkonzentrationen der Untersuchungskläranlagen vor.

3.8.1.5 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

In Tab. 114 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. 105 zeigt, traten auf dem Klärwerk Düsseldorf im industriell geprägten Hauptsammler auch extreme Konzentrationen auf, die sogar noch oberhalb des Bereiches 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.

Tab. 114: Vergleich der Nonylphenol Konzentrationen mit Literaturdaten

	Nonylphenol Düsseldorf	Nonylphenol Köln	Nonylphenol Literatur [s. Kapitel 2.15]
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/kgTS

Bei Betrachtung der Schlammkonzentrationen liegt das Klärwerk 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 einzelne Stichproben handelt.

Bei Betrachtung der Octylphenol-Konzentrationen in Tab. 115 fallen besonders die überdurchschnittlichen Konzentrationen im Klärwerk Düsseldorf-Süd auf, die, wie der Vergleich der beiden Hauptsammler zeigte, ihre Ursache besonders in den industriellen Einleitungen haben. Die Konzentrationen auf der Kläranlage Köln liegen im Bereich der Literaturdaten.

Tab. 115: Vergleich der Octylphenol Konzentrationen mit Literaturdaten

	Octylphenol Düsseldorf	Octylphenol Köln	Octylphenol Literatur [s. Kapitel 2.15]
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. In Prescreening des Forschungsvorhabens wurde darauf vorerst verzichtet, da die Alkylphenole Bestandteil des Anhang X der EU-WRRL sind. Für das weitere Vorhaben ist auch die Erfassung der Ethoxylate beabsichtigt.

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 Großklärwerk 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 Kläranlagen im weiteren Verlauf des Forschungsvorhabens zu empfehlen. Für Octylphenol ist dabei wegen der höheren Zulaufkonzentrationen insbesondere das Klärwerk Düsseldorf-Süd zu berücksichtigen.

3.8.2.2 Bewertung der Ablaufkonzentrationen

Besonders für Nonylphenol sind bei den festgestellten Ablaufkonzentrationen (Mediane: 3,1 und 4,2 µg/l) die Kläranlagen als erheblicher Eintragspfad für Nonylphenol in die Gewässer einzustufen. Dies wird auch bei Betrachtung der Nonylphenol Konzentrationen im Gewässer in Kapitel 2.15.4 deutlich. Im Entwurf des EU-Risk-Assessment Report zum Thema Nonylphenol wird ein PNEC-Wert für Oberflächengewässer von 0,33 µg/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 Anhang 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 Großklärwerk Köln-Stammheim

Zur Untersuchung der Abwässer auf Chlorbenzole und Hexachlorbutadien der Kläranlage Köln-Stammheim wurden 9 24h-Mischproben aus dem Gesamtzulauf (Messstelle 1) und dem Ablauf „Filtration“ (Messstelle 4) entnommen. Zusätzlich erfolgte die Analyse von 2 Stichproben aus dem Ablauf der Zwischenklärung und dem Ablauf der Nachklärung. Die Beprobung des GWK Köln –Stammheim erfolgte vom 07. - 28.08.02. Die Lage der Probenahmestellen ist im Fließbild in Kapitel 1.3.3.2 ersichtlich. Wie Tab. 116 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. 116: Messergebnisse Chlorbenzole und Hexachlorbutadien im GWK Köln-Stammh.

	Probenahme- stelle	Probenahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]
1,2,3-Trichlor- benzol	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-Trichlor- benzol	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-Trichlor- benzol	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	-
Pentachlor- benzol	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	-
Hexachlor- benzol	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	-
Hexachlor- butadien	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	-

3.9.2 Messergebnisse für das Klärwerk Düsseldorf-Süd

Auf der Kläranlage Düsseldorf-Süd wurden jeweils 10 24h-Mischproben aus dem Zulauf (Ablauf Sandfang, Messstelle 1c) und dem Ablauf Filtration (Messstelle 4) entnommen. Zusätzlich erfolgte die Entnahme von je 2 Stichproben aus dem Ablauf der Vorklärung (Messstelle 2) und

dem Ablauf der Nachklärung (Messstelle 3) sowie von je einer Stichprobe aus den Hauptsammlern „Süd“ und „Mitte“ (Messstellen 1a und 1b). Die Lage der Probenahmestellen ist im Kapitel 1.3.3.2 beschrieben. Die Beprobung erfolgte im Zeitraum vom 24.06. - 09.07.2002. Wie in Tab. 117 ersichtlich, konnten im Abwasser vom Klärwerk 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 „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 Zulauffracht von ca. 17 g/d.

In allen anderen analysierten Proben konnte keine Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Die Frachten liegen somit im Median unterhalb von 5 g/d.

Tab. 117: Messergebnisse Chlorbenzole und Hexachlorbutadien im KW Düsseldorf-Süd

		Probenahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [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	-

		Probenahmeart	Anzahl der Probe- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]
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	-
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	-

3.9.3 Konzentrationen im Klärschlamm

In den Untersuchungen des Landesumweltamtes NRW im Klärschlamm in den Jahren 2001 und 2002 wurden auch Klärschlammproben des GWK Köln-Stammheim hinsichtlich Hexachlorbenzol analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 118 zusammengefasst.

Tab. 118: Hexachlorbenzol Konzentrationen im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

Messungen des LUA NRW Stichproben in 2001 und 2002	Hexachlorbenzol
	[µg/kg TS]
GWK Köln-Stammheim	14
Mittelwert entw. Schlamm (n = 5)	

Bei einer durchschnittlichen Schlammtagesmenge von 45 t TS/ d ergibt sich daraus eine Tagesfracht an Hexachlorbenzol von ca. 0,63 g/d.

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 2.11 kann entnommen werden, das unter anaeroben Bedingungen einen Reduktion des Hexachlorbenzols zu 1,3,5-Trichlorbenzol festgestellt wurde. Ebenfalls wurde bereits ein erheblicher Rückgang der Hexachlorbenzol-Konzentrationen in Oberflächengewässern festgestellt, wie Abb. 7 am Beispiel des Rheines darstellt. 1984 lag die Konzentration bereits unterhalb von 0,01 µg/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 µg/l festgelegt.

Auch die nicht nachweisbaren Konzentrationen an Trichlorbenzolen korrelieren mit den zurückgegangenen Konzentrationen in Klärschlämmen und Abwasser, die in der Fach-Literatur publiziert sind. So lag die Konzentration im Klärschlamm für den Hauptvertreter 1,2,4-Trichlorbenzol bereits 1988 in zwei hessischen Kläranlagen unterhalb von 20 µg/kg TS. Erheblich größere Konzentrationen konnten allerdings in Gewässersedimenten des Hamburger Hafens festgestellt werden. Das Maximum von 500 µg/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 µg/l festgelegt.

Auch die Konzentrationen des Hexachlorbutadien lagen bereits Ende der 80 er Jahre laut Literatur in den meisten Fällen unterhalb von 0,01 µg/l. Die wenigen Hexachlorbutadienfunde im Zulauf der Kläranlage 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 µg/l festgelegt.

3.9.4.2 Weiterer Umgang mit den Chlorbenzolen und Hexachlorbutadien

Aus den Messwerten und den Literaturdaten konnte keine Relevanz für weitere Untersuchungen der Stoffe 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.

Folglich werden die Chlorbenzole und das Hexachlorbutadien im weiteren Forschungsvorhaben nicht weiter berücksichtigt.

3.10 Pentachlorphenol

3.10.1 Messergebnisse des Großklärwerk Köln-Stammheim

Auf dem Großklärwerk Köln-Stammheim wurden insgesamt 14 24h-Mischproben und 4 Stichproben entnommen. Die 24h-Mischproben verteilen sich zu gleichen Teilen auf den Gesamtzulauf und den Ablauf der Filterstufe. Als Stichproben wurden je 2 aus dem Ablauf der Zwischenklärung und dem Ablauf der Nachklärung entnommen. Weitere Informationen über die Messstellen und ihre Lage im Fließweg der Kläranlage können Kap. 1.3.3.1 entnommen werden. Die Beprobung erfolgte innerhalb eines Messblocks vom 07.-28.08.03. Wegen der unterschiedlichen Matrix der Zu- und Ablaufproben ergaben sich auch unterschiedliche Bestimmungsgrenzen, welche in Tab. 119 aufgeführt wurden.

Im Zulauf zum Großklärwerk 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 Zuläufe 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 < 0,05 µg/l lässt sich über die rechnerische Eliminationsrate keine schlüssige Aussage machen.

Tab. 119: Nachweis von PCP im Abwasser des GWK Köln-Stammheim

Probenahme- stelle	Probenahmeart	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 Klärwerk Düsseldorf-Süd

Das Klärwerk Düsseldorf-Süd wurde auf Pentachlorphenol in zwei getrennten Messblöcken beprobt. Im Messblock A wurden jeweils 7 24h-Mischproben aus dem Gesamtzulauf und dem Ablauf der Filterstufe entnommen. Im Messblock B wurde an diesen Stellen die Probenahme für jeweils 5 weitere 24h-Mischproben durchgeführt. Aus den Hauptsammlern „Süd“ und „Mitte“ wurde je Probenahmeblock jeweils eine Stichprobe entnommen. Der Ablauf der Vorklärung wurde im Messblock A ebenso wie der Ablauf der Nachklärung zweimal mittels Stichproben beprobt. Zusätzlich wurde im Messblock B noch eine weitere Stichprobe vom Ablauf der Nachklärung entnommen. Der Messblock A wurde in der Zeit vom 24.06.-09.07.02 durchgeführt, der Messblock B erstreckte sich über den Zeitraum vom 20.10.-30.10.02.

Aus Kapazitätsgründen wurde die Analytik im Messblock A 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 Großklärwerk Köln-Stammheim durchgeführt wurden, konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Analyseergebnissen festgestellt werden. Die unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen bei der Analyse der Proben sind in Tab. 120 enthalten.

Betrachtet man die Analyseergebnisse, die ebenfalls in Tab. 120 zusammengefasst sind, zeigt sich für die Zulaufproben im Messblock B, dass in keiner Probe eine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/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 ersten Messblock noch zwischen 0,02 und 0,04 µg/l, konnten im Messblock B keine Konzentrationen über 0,005 µg/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 Zulaufkonzentrationen liegen, während bei den Stichproben aus dem industriell geprägten Sammler im Messblock B mit einer Konzentration von 0,17 µg/l ein deutlicher Ausreißer nach oben nachgewiesen wurde.

Für die Stichproben im Ablauf der Nachklärung wurden analog zu den Proben Ablauf „Filtration“ in den beiden Messblöcken abweichende Konzentrationen ermittelt. Dabei lagen die Konzentrationen jeweils im Bereich der Proben vom Ablauf der Filterstufe des jeweiligen Messblocks.

Tab. 120: Nachweis von PCP im Abwasser des KW Düsseldorf-Süd

	Probenahmeart	Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [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

	Probenahmeart	Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]
Ablauf NK Messblock B	Stichprobe	1	1	0,005	<0,005	-

3.10.3 Ergebnisse im Faulschlamm

Wie Tab. 121 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. 121: PCP Konzentrationen im Faulschlamm

Messungen des LUA-NRW Stichproben in 2001 und 2002	Pentachlorphenol
	[µg/kg TS]
GKW Köln-Stammheim	<10
Mittelwert entw. Schlamm (n = 2)	
KW Düsseldorf-Süd (n=1)	<10

3.10.4 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

Wie man Kapitel 2.16 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 gesehen. Die Ergebnisse in den Kläranlage Köln und Düsseldorf 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.

3.10.5 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 < 0,05 µg/l. Im Ablauf liegen die Konzentrationen < 0,03 µg/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 Rheines (IKSR), die mit 0,1 µg/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 Verbotes der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung wird auf die Betrachtung von Pentachlorphenol im weiteren Forschungsvorhaben verzichtet.

3.11 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

3.11.1 Darstellung der Ergebnisse

Für die Analytik der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff (PAK) wurden auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd insgesamt 20 24h-Mischproben und 6 Stichproben gezogen. Die 24h-Mischproben verteilen sich mit je 10 Proben auf den Gesamtzulauf (Ablauf Sandfang, Messstelle 1c) und den Ablauf der Filtration (Messstelle 4). Die Stichproben verteilen sich auf je 2 Proben aus dem Ablauf der Vorklärung und dem Ablauf der Nachklärung, sowie je eine Probe aus dem Hauptsammler „Mitte“ und dem Hauptsammler „Süd“. Die Probenahmen erfolgten im Messblock A in der Zeit vom 24.06.-09.07.03.

Im Klärwerk Köln-Stammheim wurden aus dem Gesamtzulauf und dem Ablauf jeweils 9 24h-Mischproben gezogen. Weitere 4 Stichproben verteilen sich auf Ablauf „Zwischenklärung“ und Ablauf Nachklärung. Der Messzeitraum auf dem Großklärwerk Köln-Stammheim erstreckte sich im Zeitraum vom 07.08-26.08.02.

Die Lage der Messstellen im Fließweg der Kläranlagen ist im Kapitel 1.3.3 beschrieben.

3.11.1.1 Ergebnisse im Zu- und Ablauf

Wie der Tab. 122 und der Abb. 44 entnommen werden kann, liegen die meisten PAK Konzentrationen im Zulauf des Klärwerks Düsseldorf bereits nahe der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l oder darunter. Einzig Naphtalin, Phenanthren, Pyren und Fluoranthen weisen Konzentrationen deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze auf. Im Ablauf der Kläranlage Düsseldorf traten nur noch für Naphtalin und Phenanthren Konzentrationen > 0,01 µg/l auf. Für diese Stoffe konnte daraus eine Elimination von > 92 % ermittelt werden.

Aus Tab. 123 und Abb. 45 wird ersichtlich, dass bereits im Zulauf zum Großklärwerk Köln-Stammheim nur noch Naphtalin und Phenanthren oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnten. Die Zulaufkonzentrationen lagen hier allerdings um den Faktor 4 niedriger als im Klärwerk Düsseldorf-Süd. Im Ablauf des GW Köln-Stammheim lagen die Konzentrationen aller PAK unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l. Die Eliminationsrate für Naphtalin und Phenanthren errechnete sich zu >78 % bzw. > 83 %.

Vergleicht man die Zulaufkonzentrationen bezüglich der Summe der PAK, zeigen sich auch hier für das Klärwerk Düsseldorf-Süd ca. 4-fach höhere Konzentrationen gegenüber dem GW 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.

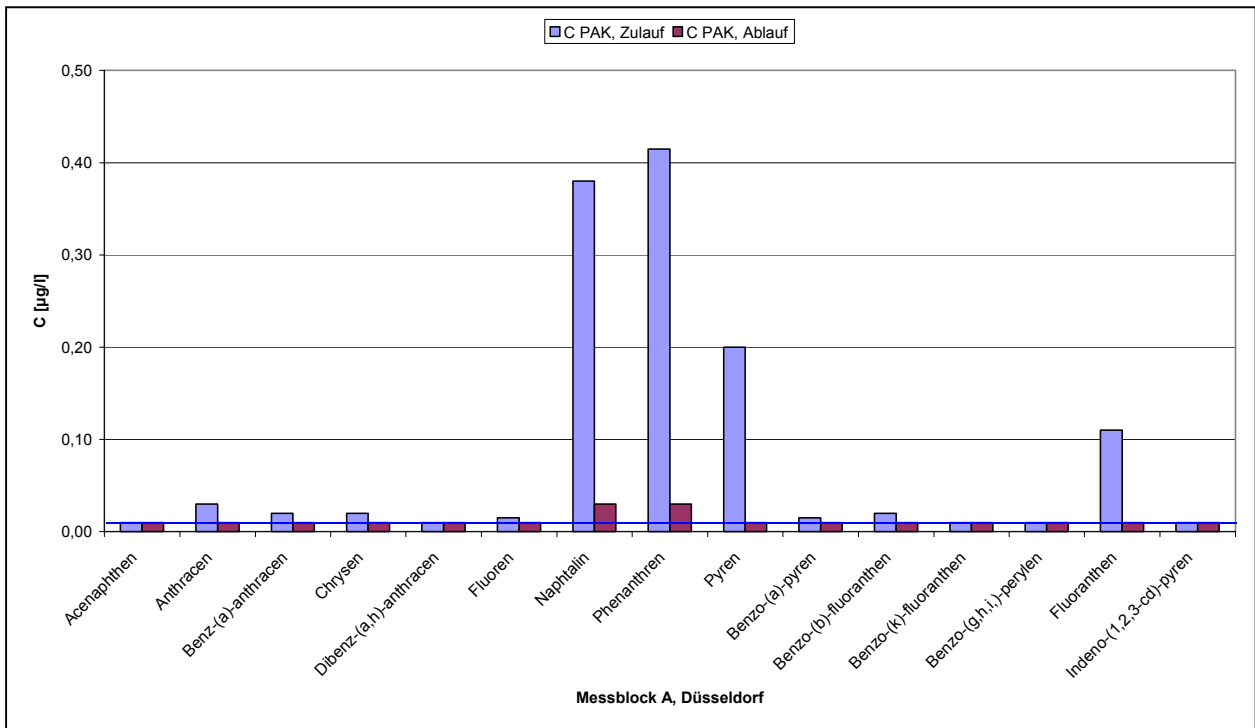


Abb. 44: Mediane der PAK Konzentrationen im Zu- und Ablauf des KW Düsseldorf-Süd

Tab. 122: 24h-Mischproben der PAK im Abwasser des Klärwerk Düsseldorf-Süd

		Anzahl der Proben-nahmen	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
Naphtalin	Zulauf	10	10	0,01	0,60	0,38
	Ablauf	10	10	0,01	0,05	0,03

		Anzahl der Proben- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]
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)- fluoranthren	Zulauf	10	-	0,01	0,03	0,02
	Ablauf	10	-	0,01	-	<0,01
Benzo-(k)- fluoranthren	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
Fluoranthren	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	Konzentrationen <BG wurden bei der				<1,35
	Ablauf	Summenbildung als 0,01 µg/l gewertet. Entsprechend ergibt sich die Summe jeweils als möglicher Maximalwert				<0,19
Summe PAK nach TVO 2001	Zulauf	Summe der nachgewiesenen und mengenmäßig				0,03
	Ablauf	bestimmten nachfolgenden Stoffe: Benzo-(b)- fluoranthren, Benzo-(k)-fluoranthren, Benzo-(ghi)- perylen und Indeno-(1,2,3-cd)-pyren				<0,01

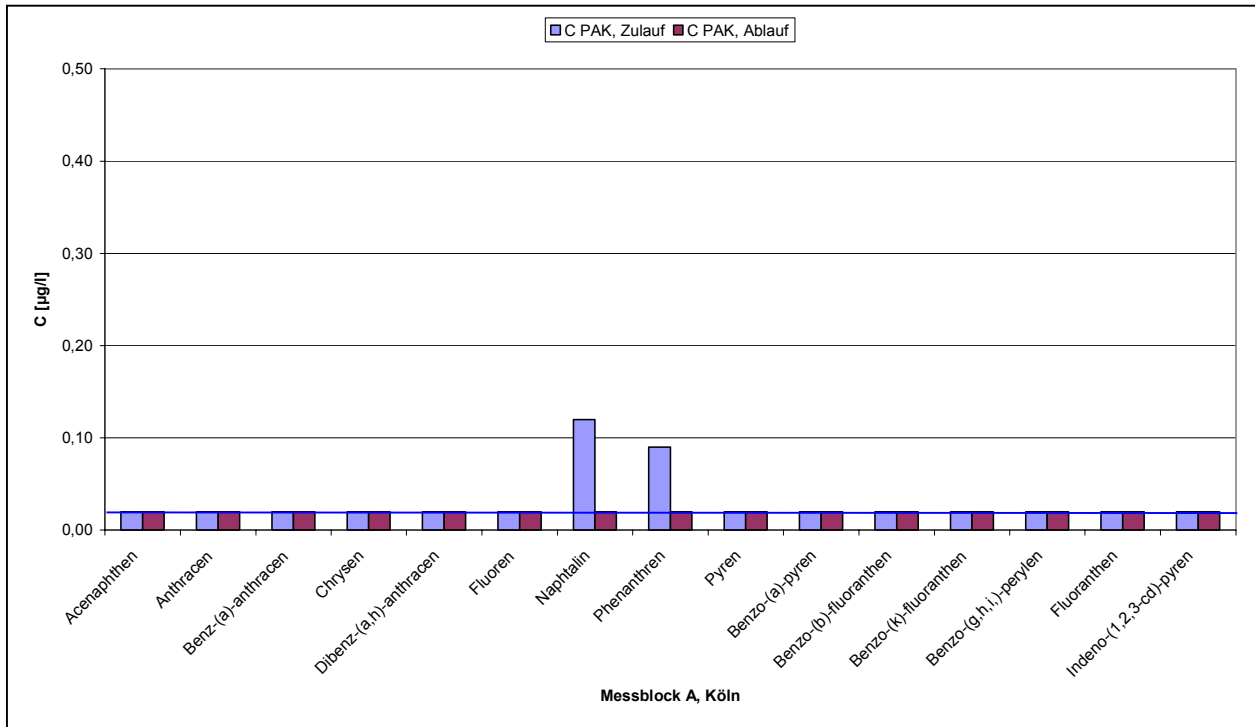


Abb. 45: Mediane der PAK-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim

Tab. 123: 24h Mischproben der PAK im Abwasser des Großklärwerk Köln-Stammheim

		Anzahl der Proben-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [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
Naphtalin	Zulauf	9	9	0,02	0,31	0,12
	Ablauf	9	2	0,02	0,02	<0,02

		Anzahl der Proben-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]
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)-perylen	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	Konzentrationen <BG wurden bei der Summenbildung mit 0,02 µg/l gewertet.				<0,48
	Ablauf	Entsprechend ergibt sich die Summe jeweils als möglicher Maximalwert				<0,30
Summe PAK nach TVO 2001	Zulauf	Summe der nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten nachfolgenden Stoffe: Benzo-(b)-fluoranthen, Benzo-(k)-fluoranthen, Benzo-(ghi)-perylen und Indeno-(1,2,3-cd)-pyren				<0,02
	Ablauf					<0,02

In Tab. 124 und Tab. 125 wurden aus den gebildeten Summen der PAK und den Wassermengen die Frachten im Zu- und Ablauf der Kläranlagen ermittelt. Die Ablauffrachten der Kläranlagen liegen dabei in der selben Größenordnung. Die Zulauffracht für das Klärwerk Düsseldorf-Süd ist, analog zu den Konzentrationen, höher als im GWK Köln-Stammheim. Aus dieser Tatsache und den höheren Bestimmungsgrenzen für die Analytik des Großklärwerk Köln-Stammheim ermittelt sich auch die höhere Eliminationsrate im Klärwerk Düsseldorf-Süd bezüglich der gebildeten PAK-Summen.

Tab. 124: Frachten „Summe PAK“ im Zulauf zum KW Düsseldorf-Süd *)

	Proben- nahmeart	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. 125: Frachten „Summe PAK“ im Zulauf zum GWK Köln-Stammheim *)

	Proben- nahmeart	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.

3.11.1.2 Weitere Messstellen des Wasserweges

Auf beiden Klärwerken wurden zusätzlich zur intensiven Beprobung der Zu- und Abläufe noch vereinzelte Stichproben an weiteren Stellen des Wasserweges entnommen. In Tab. 126 und Tab. 127 sind die Vertreter der PAK aufgeführt, für die in diesen Proben Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachgewiesen werden konnten.

Bei den Ergebnissen des Klärwerks Düsseldorf zeigt sich, dass für alle aufgeführten PAK die Konzentrationen im kommunal geprägten Hauptsammler „Mitte“ oberhalb der des industriell geprägten Hauptsammler „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, Abgasen 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 Naphtalin, Phenanthren, Pyren und Fluoranthen die größten Konzentrationen aufweisen. Eine signifikante Elimination in der Vorklärung konnte nicht festgestellt werden.

Tab. 126: PAK mit Konzentrationen > BG des KW Düsseldorf an weiteren Messstellen des Wasserweges

		Anzahl der Proben-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [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
Naphtalin	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

		Anzahl der Proben-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]
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
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,-)perylen	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

Auf dem Großklärwerk 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.

Tab. 127: PAK mit Konzentrationen > BG an weiteren Messstellen des Wasserweges

		Anzahl der Proben-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]
Naphtalin	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. 128 und der Abb. 46 sind die Mittelwerte der Betriebjahre 1996 bis 2000 für das Klärwerk Düsseldorf ausgewertet dargestellt. Es handelt sich dabei um die monatlichen, routinemäßigen Klärschlammproben aus dem entwässerten ausgefaulten Schlamm. Es wird deutlich, dass die größten Schlammkonzentrationen für jene PAK auftreten, die auch die höchsten Zulaufkonzentrationen haben. Eine Ausnahme bildet hier nur das Fluoranthen, das trotz geringer Zulaufkonzentrationen höhere Schlammfrachten aufweist. Bei der Auswertung ist allerdings zu bedenken, dass Zulaufmessungen und Schlammmessungen nicht dieselben Zeiträume abdecken.

Tab. 128: PAK Konzentrationen im Klärschlamm des KW Düsseldorf-Süd

	MW 1996 n = 12	MW 1997 n = 12	MW 1998 n = 12	MW 1999 n = 12	MW 2000 n = 6	MW '96-'00
	[mg /kg TS]	[mg /kg TS]	[mg /kg TS]	[mg /kg TS]	[mg /kg TS]	[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
Benz-(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
Naphtalin	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

	MW 1996 n = 12	MW 1997 n = 12	MW 1998 n = 12	MW 1999 n = 12	MW 2000 n = 6	MW '96-'00
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)-fluoranthren	0,14	0,14	0,22	0,25	0,12	0,18
Benzo-(k)-fluoranthren	0,10	0,11	0,13	0,12	0,10	0,11
Benzo-(g,h,i,-)perylen	0,10	0,13	0,16	0,24	0,14	0,15
Fluoranthren	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

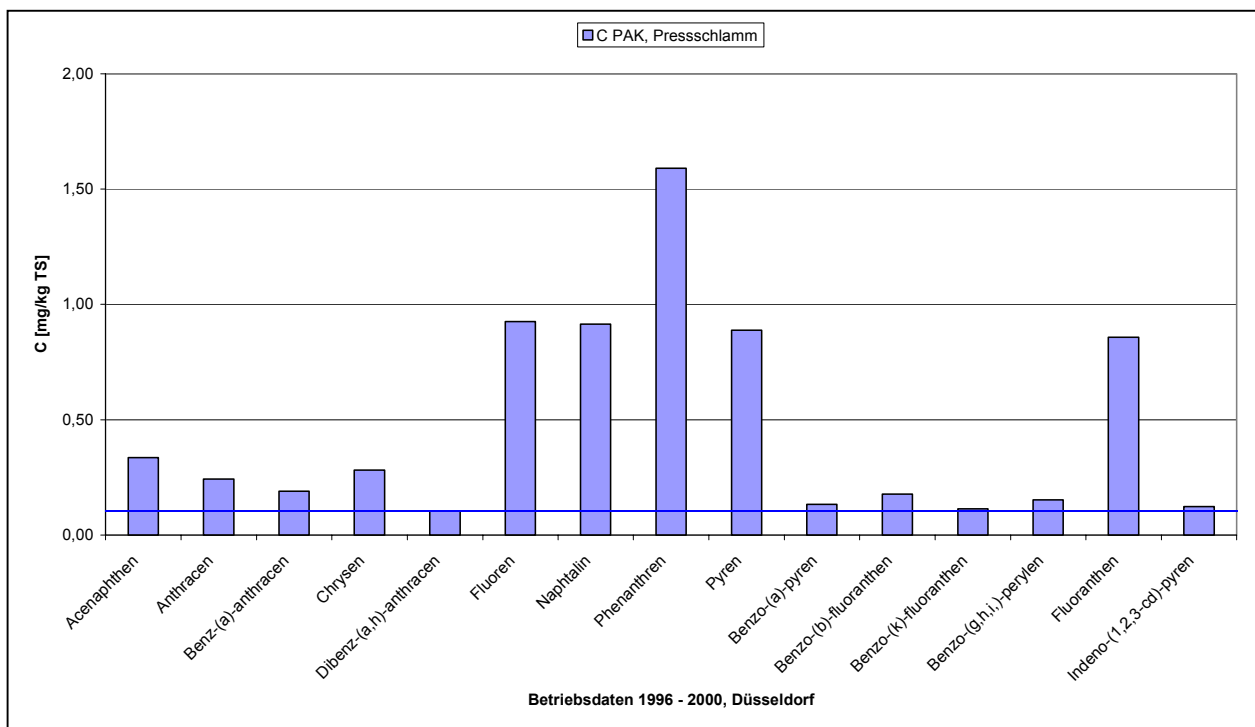


Abb. 46: Mittelwerte der Schlammkonzentr. von 1996 bis 2000, KW Düsseldorf-Süd

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 Zulauffrachten, was auf eine erhebliche Anreicherung der PAK im Klärschlamm hindeutet.

In Tab. 129 sind anhand des Klärwerks Düsseldorf-Süd beispielhaft für die PAK mit den größten Zulaufkonzentrationen die Zulauffrachten und Abauffrachten aus dem Messprogramm des Forschungsvorhabens den mittleren Schlammfrachten der Betriebsdaten gegenübergestellt.

Tab. 129: Bilanz für ausgewählte PAK für das Klärwerk Düsseldorf

	Zulauffracht im Messblock A, 2002 [g/d]	Ablauffracht im Messblock A [g/d]	Eliminierte Fracht [g/d]	Mittlere Schlammfracht 1996 –2000 [g /d]
Naphtalin	36	3	33	21
Phenanthren	41	3	38	37
Pyren	19	1	18	20

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 Schlammanalysen und Zulaufanalysen aus verschiedenen Messperioden stammen.

In Tab. 130 und der Abb. 47 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 Klärwerk 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.

Tab. 130: PAK Konzentrationen im Klärschlamm des GWK Köln-Stammheim

	MW 1997 n = 14	MW 1998 n = 13	MW 1999 n = 12	MW 2000 n = 13	MW 2001 n = 14	MW '97-'01
	[mg /kg TS]	[mg /kg TS]	[mg /kg TS]	[mg /kg TS]	[mg /kg TS]	[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
Benz-(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
Naphtalin	<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)-perylen	<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

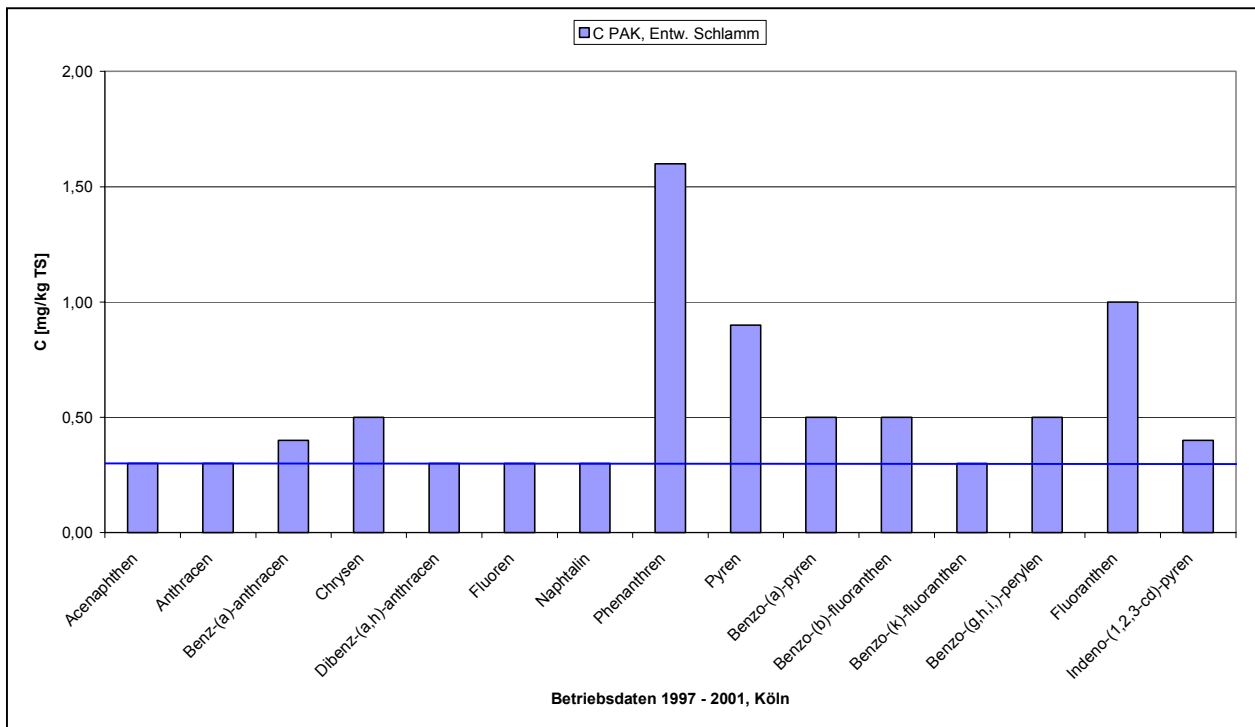


Abb. 47: Mittelwerte der Schlammkonzentr. von 1997 bis 2001, GWK Köln-Stammheim

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.

3.11.2 Bewertung der Ergebnisse

3.11.2.1 Bewertung der Elimination über die Kläranlage

Wie auch im Kapitel 2.18 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 4 Ringe) und der vornehmlichen Adsorption an Belebtschlamm für die höherkondensierten Verbindungen.

Die besonders stark karzinogen einzustufenden PAK Benz(a)pyren, Benzo(b)fluoranthren, Dibenz(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 Klärwerk Düsseldorf im Ablauf deutlich nachgewiesenen PAK Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Fluoranthen werden nur zwei in der Gewässerqualitätsverordnung geführt. Beide unterschreiten jedoch das dort festgelegte Qualitätsziel deutlich.

Tab. 131: Vergleich der Ablaufkonzentrationen ausgew. PAK mit QZ der GewQV

	Median Ablauf KW Düsseldorf [µg/l]	QZ nach Gew. QV [µg/l]
Naphthalin	0,12	1
Fluoranthen	0,02	0,025

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 ist. 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.

Auf Grund dieser Ergebnisse und der insgesamt guten Datenlage bezüglich der PAK im Vergleich zu anderen Stoffen dieses Forschungsvorhabens, wird auf eine weitere Betrachtung der PAK im Verlauf des Vorhaben, d.h. insbesondere auf eine weitere Bilanzierung in Teil 2, verzichtet.

3.12 Pharmaka

3.12.1 Darstellung der Ergebnisse

Pharmazeutische Wirkstoffe wurden im zweiten und dritten Messblock analysiert. Im zweiten Messblock erfolgte die Analyse von Carbamazepin, Clofibrinsäure und Propranolol durch das Landesumweltamt. Im dritten Messblock wurde das Messprogramm vom LUA noch wesentlich erweitert. Insgesamt umfasste die analytische Methode im dritten Messblock 20 pharmazeutische Wirkstoffe aus unterschiedlichen Indikationsgruppen.

Antibiotika

Makrolid-Antibiotika

Clarithromycin

Erythromycin

Roxithromycin

Sulfonamid-Antibiotika

Sulfadiazin

Sulfamethazin

Sulfamethoxazol

Trimethoprim

β -Rezeptorblocker

Atenolol

Bisoprolol

Metoprolol

Nadolol

Propranolol

Sotalol

Analgetikum

Phenazon

Antirheumatika

Naproxen

Diclofenac

Ibuprofen

Antiepileptikum

Carbamazepin

Lipidsenker

Clofibrinsäure (Metabolit)

Bezafibrat

Im dritten Messblock wurden vom Landesumweltamt NRW 10 Proben der Kläranlage Köln und drei Proben der Kläranlage Düsseldorf analysiert. In erster Linie dienten die Messungen des Landesumweltamtes im dritten Messblock der Qualitätskontrolle.

Die Mehrzahl der Proben des dritten Messblocks 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 Landesumweltamt NRW. Für diese Wirkstoffe wurde in dem Untersuchungsprogramm „Arzneimittel in der Umwelt“ des Bund/Länderausschusses „Chemikaliensicherheit“ auf Grund des ermittelten PEC/PNEC-Verhältnisses eine erhöhte Umweltrelevanz festgestellt. Die Ergebnisse werden in Kürze der Umweltministerkonferenz vorgelegt und danach veröffentlicht.

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.

In den einzelnen Messblöcken wurden folgende Proben zum Nachweis von Pharmaka entnommen: Im zweiten Messblock wurden im Klärwerk Düsseldorf-Süd Abwasserproben des Zulaufs- und des Ablaufs als 24h-Mischproben und Stichproben vom Abwasser des Hauptsammlers „Süd“, Hauptsammlers „Mitte“ und Ablauf „Filter“ entnommen. Die Probennahme erfolgte im Zeitraum vom 20.10. – 30.10.2002, in Köln erfolgte in diesem Zeitraum keine Probennahme.

Im dritten Messblock wurden Abwasserproben des Zulaufs- und des Ablaufs als 24h-Mischproben im Klärwerk Düsseldorf und im Großklärwerk Köln entnommen. Des Weiteren wurden im Klärwerk Düsseldorf noch Abwasserstichproben aus dem Ablauf Vorklärung, dem Ablauf Filter (Messstelle 2 bzw. 3, s. Kap 1.3.3.2) und 24h-Mischproben aus den beiden Hauptsammlern „Süd“ und „Mitte“ (Messstelle 1a bzw. 1b, s. Kap. 1.3.3.2) entnommen. Im Großklärwerk Köln-Stammheim wurden Abwasserstichproben aus dem Ablauf der Zwischenklärung und der Nachklärung (Messstelle 2 bzw. 3, s. Kap. 1.3.3.1) entnommen.

Die Probennahme für den dritten Messblock erfolgte in Düsseldorf im Zeitraum vom 23.02. – 26.03.2003 und in Köln vom 25.02. – 20.03. 2003.

3.12.1.1 Messergebnisse im Zu- und Ablauf

In Düsseldorf wurden im zweiten Messblock in allen Proben Carbamazepin und Clofibrinsäure nachgewiesen. Propranolol konnte in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 im Zulauf und 0,05 µg/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 µg/l und bezogen auf den Medianwert im Ablauf von 1,2 µg/l eine Elimination von 20 %. Zu berücksichtigen ist bei der Interpretation von Werten im unteren µg/l-Bereich die Genauigkeit des Analyseverfahrens, besonders in Hinblick auf die schwierige Matrix des Abwassers aus dem Zulauf. Somit liegt für Carbamazepin die Elimination $\leq 20\%$.

Im dritten Messblock wurden vom LUA 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. 48 sind die Medianwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen für das Großklärwerk Köln-Stammheim graphisch dargestellt.

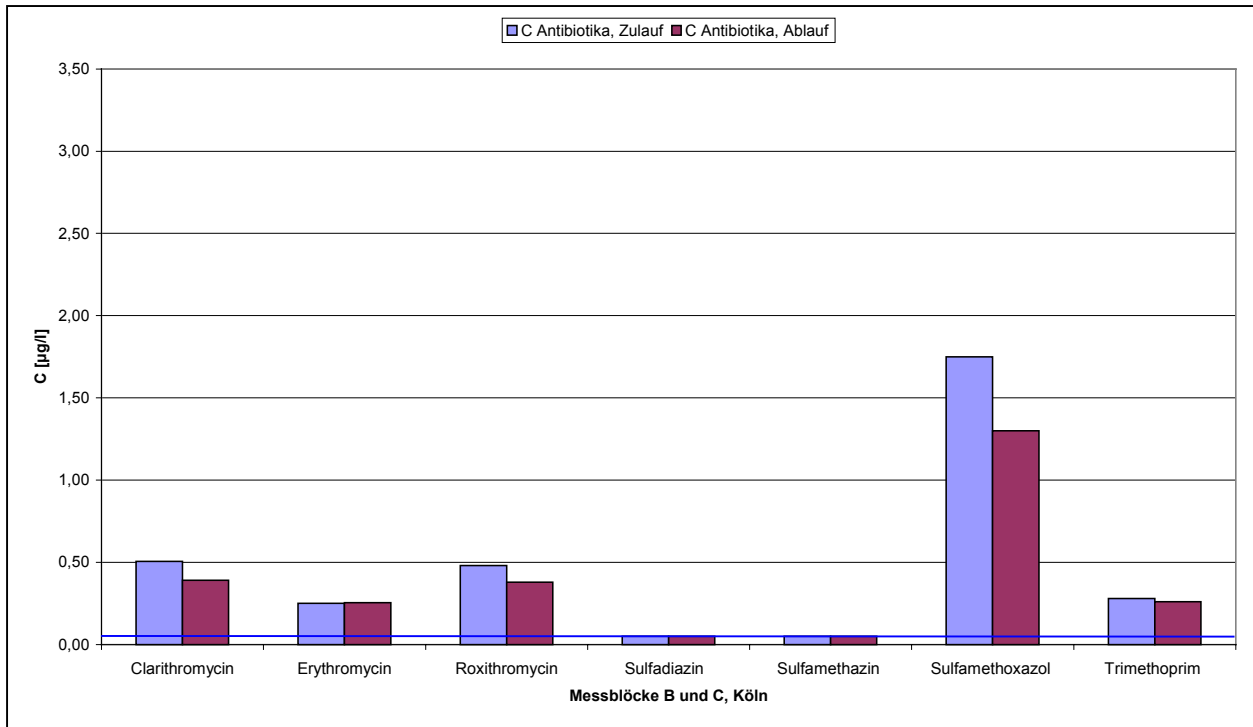


Abb. 48: Antibiotikakonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des Großklärwerks Köln-Stammheim

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. 49 sind die entsprechenden Mediane für die β -Rezeptorblocker 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 < 0,05 $\mu\text{g/l}$ angegeben.

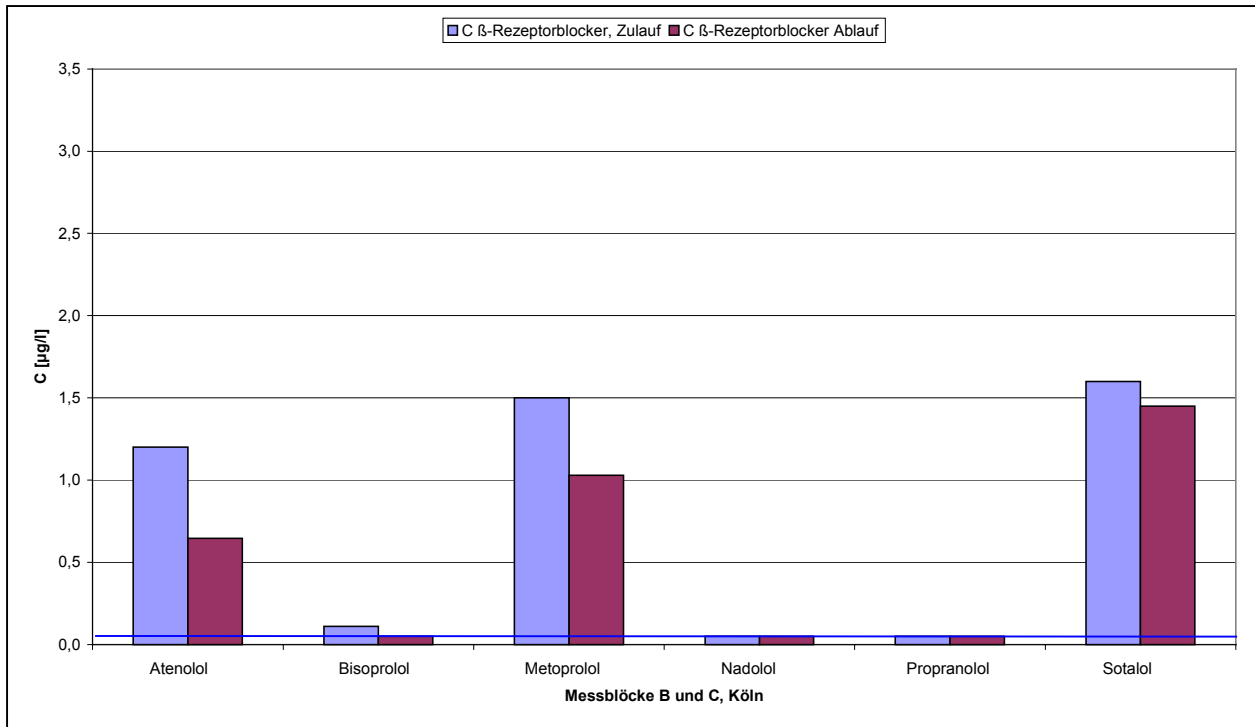


Abb. 49: β -Rezeptorblockerkonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des Großklärwerks Köln-Stammheim

Eine Eliminationsrate, die deutlich über der Schwankungsbreite des Analyseverfahrens liegt, konnte für die β -Rezeptorblocker Atenolol und Metoprolol 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 $\mu\text{g/l}$, im Ablauf liegt die Konzentration unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 $\mu\text{g/l}$; somit liegt eine Elimination von mindestens 55 % vor.

In der Abb. 50 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 das Analgetikum Phenazon zusammengefasst.

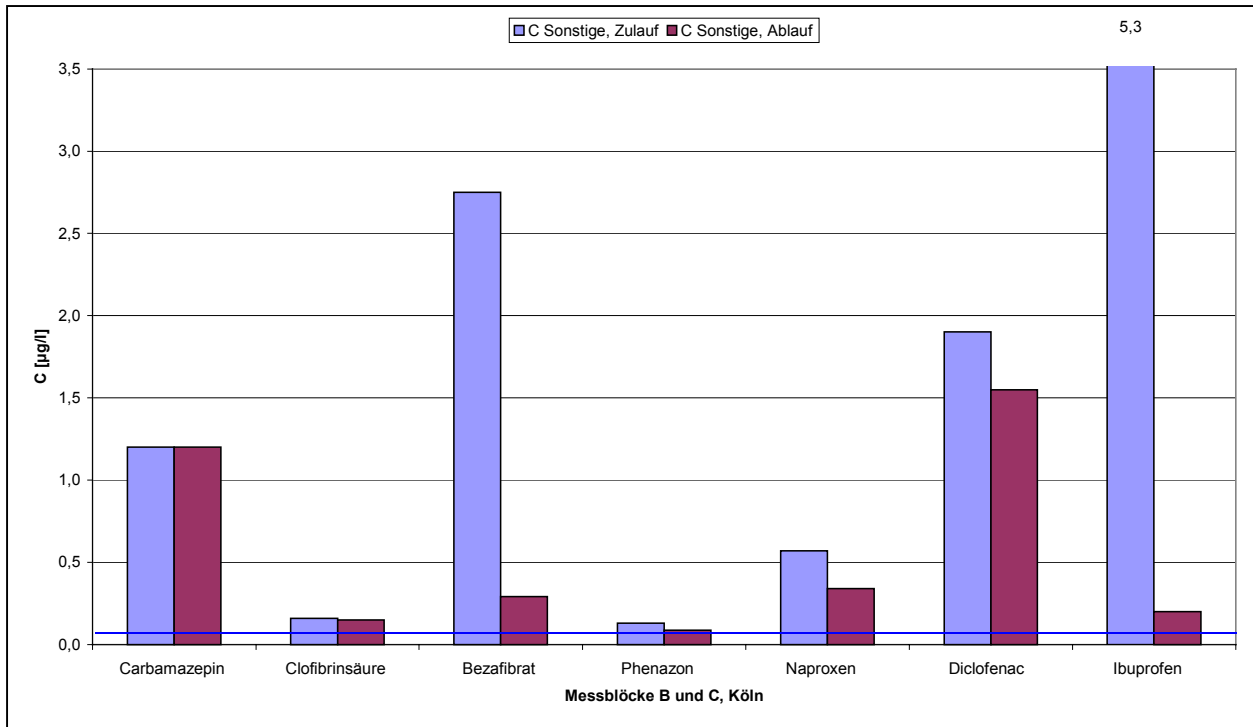


Abb. 50: Pharmaka-Konzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des Großklärwerks Köln-Stammheim

Für Bezafibrat und Ibuprofen konnte für das Großklärwerk Köln-Stammheim eine Eliminationsrate von $\geq 90\%$ ermittelt werden. Keine bzw. eine geringe Elimination wurde für Carbamazepin und Clofibrinsäure festgestellt. Dem in Abb. 50 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. 132 sind die Maximalkonzentrationen und die Medianwerte der untersuchten Wirkstoffe für das Abwasser des Zu- und Ablaufs des Großklärwerk Köln-Stammheim sowie die daraus resultierende Eliminationsrate nochmals tabellarisch aufgeführt.

Tab. 132: Pharmaka-Konzentrationen GWK Köln-Stammheim

		Anzahl der Proben-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 + 4
	Ablauf	4	4	0,05	0,30	0,26	

		Anzahl der Proben- nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal- wert [µg/l]	Median [µg/l]	Elimination [%]
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	-	-	
Sulfa- methoxazol	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	

		Anzahl der Proben-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal-wert [µg/l]	Median [µg/l]	Elimination [%]
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 das Klärwerk Düsseldorf-Süd liegen mit Ausnahme von Carbamazepin, Clofibrinsäure, Propranolol, Clarithromycin und Roxithromycin nur 2 Abwasserkonzentrationen des Zulaufs bzw. eine des Ablaufs vor; daher wird hier auf die graphische Darstellung verzichtet. Die Werte liegen allerdings in der gleichen Größenordnung wie für das Großklärwerk Köln-Stammheim. Nicht nachweisbar waren wiederum die Antibiotika Sulfadiazin und Sulfamethazin, sowie die β -Rezeptorblocker Bisoprolol und Nadolol sowohl im Abwasser des Zulaufs als auch im Abwasser des Ablaufs.

In Abb. 51 sind für den dritten Messblock 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.

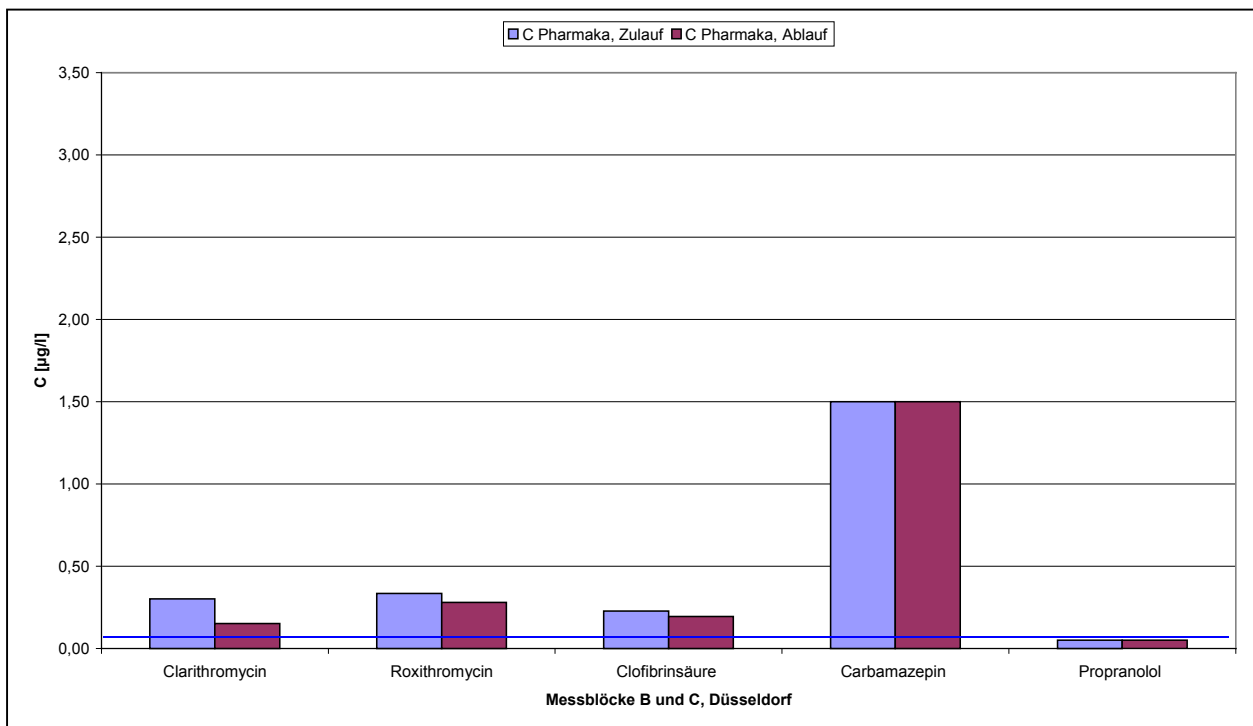


Abb. 51: Pharmaka-Konzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des Klärwerks Düsseldorf-Süd

Die Eliminationsrate für Clarithromycin beträgt im Klärwerk 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 Wasserweges

Die Ergebnisse der 24h-Abwassermischproben vom Hauptsammler „Süd“ und „Mitte“ und der Abwasserstichproben vom Ablauf der Vor- und der Nachklärung, die an weiteren Stellen des Klärwerks Düsseldorf-Süd entnommen wurden, sind in Tab. 133 zusammengestellt.

Tab. 133: Pharmaka-Konzentrationen an weiteren Messstellen des Klärwerks Düsseldorf-Süd

		Anzahl der Proben-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [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

Die Abwasserzusammensetzung der Zulaufsammler des Klärwerks Düsseldorf-Süd mit überwiegend kommunalem bzw. gewerblich-industriellem Abwasser hat den Messergebnissen zu Folge keine signifikante Auswirkung auf die vorhandenen Pharmaka-Konzentrationen.

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.

Tab. 134: Pharmaka-Konzentrationen an weiteren Messstellen des Großklärwerks Köln-Stammheim

		Anzahl der Proben-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximal-wert [µg/l]	Median* [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

Im Großklärwerk 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, auch wurden die 24h-Abwassermischproben des Zu- und Ablaufs nicht

entsprechend der Aufenthaltszeit des Abwassers in der Kläranlage zeitversetzt entnommen. Die Frage bleibt aber offen, wieso es bei Carbamazepin zu solchen Schwankungen im Zulauf der Kläranlagen kommt. In der Literatur wurden ebenfalls Daten gefunden, bei denen die Carbamazepinkonzentration 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.

3.12.1.3 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Die Werte, die im Rahmen des Forschungsprojektes erzielt wurden, werden in der Tab. 135 Literaturwerten gegenübergestellt. Die Untersuchungen, die zum Ziel hatten, sowohl die Konzentrationen im Abwasser des Zulauf 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. 135 aufgeführt. Des Weiteren gibt die Tab. Tab. 135 für die im Projekt untersuchten Antibiotika Vergleichswerte aus einer Untersuchung vom LUA-NRW auf Rückstände ausgewählter Antibiotika im kommunalen Abwasser wieder [Färber, 2002] und auf Pharmakarückstände in einer hessischen kommunalen Kläranlage [Ternes, 1999].

Der Vergleich der Werte zeigt, dass es für die pharmazeutischen Wirkstoffe, teilweise schwierig ist 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. 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.

Tab. 135: Vergleich der Messwerte mit Daten aus der Literatur

		[UBA-BE-201, 2002]	Elimina- tion	[Färber, 2002]	Elimina- tion	[Ternes, 1999]	Elimina- tion	Eigene Werte	Elimina- tion
		µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%
Clarithromycin	Zulauf			0,15				0,51	
	Ablauf			0,045	70			0,39	24
Erythromycin	Zulauf	0,42		0,66				0,25	
	Ablauf	0,39	7,1	0,24	64			0,26	-4,0
Roxithromycin	Zulauf			0,1				0,48	
	Ablauf			0,039	61			0,38	21
Sulfadiazin	Zulauf							-	
	Ablauf							-	
Sulfamethazin	Zulauf							-	
	Ablauf							-	
Sulfamethoxazol	Zulauf	0,077						1,8	
	Ablauf	0,16	-108					1,3	28
Trimethoprim	Zulauf	0,15						0,28	
	Ablauf	0,17	-13					0,26	7,1
Atenolol	Zulauf							1,2	
	Ablauf							0,65	46
Bisoprolol	Zulauf					0,41		0,11	
	Ablauf					0,14	66	< 0,05	> 54
Metoprolol	Zulauf					7,2		1,5	
	Ablauf					3,4	53	1,03	31
Nadolol	Zulauf							-	
	Ablauf							-	
Propranolol	Zulauf					10		0,05	
	Ablauf					0,41	96	0,05	0,0
Sotalol	Zulauf							1,6	
	Ablauf							1,45	9,4
Carbamazepin	Zulauf	0,54				2,2		1,2	
	Ablauf	0,56	-3,7			2	9,1	1,2	0,0
Clofibrinsäure	Zulauf	0,13				1,2		0,16	
	Ablauf	0,082	37			0,6	50	0,15	6,3

		[UBA-BE- 201, 2002]	Elimina- tion	[Färber, 2002]	Elimina- tion	[Ternes, 1999]	Elimina- tion	Eigene Werte	Elimina- tion
Bezafibrat	Zulauf	1,8				5,6		2,8	
	Ablauf	0,91	49			0,96	83	0,29	90
Phenazon	Zulauf	0,14				0,25		0,13	
	Ablauf	0,15	-7,1			0,17	32	0,087	33
Naproxen	Zulauf	0,81				1,3		0,57	
	Ablauf	0,49	40			0,45	65	0,34	40
Diclofenac	Zulauf	0,37				1,9		1,9	
	Ablauf	0,35	5,4			0,58	69	1,6	16
Ibuprofen	Zulauf	0,31				4,4		5,3	
	Ablauf	0,24	23			0,45	90	0,2	96

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 µg/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 Pharmakocktails, wenn auch in geringen Konzentrationen, bleibt dabei weitgehend außer Betracht.

Zur Zeit sind in Deutschland ca. 2900 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. 136 aufgeführt.

Tab. 136: 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-Rezeptorblocker				
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			
Propranolol	22,5	-7,7	200	4,5
Sotalol	119,5	-1	240	29
Antibiotika				
Makrolid-Antibiotika				
Clarithromycin	12,2		1250	15
Erythromycin	10	-17,4	1750	18
Roxithromycin	20,6	+ 4,1	225	4,6
Sulfonamid-Antibiotika				
Sulfadiazin	keine Angaben			
Sulfamethazin	keine Angaben			
Sulfamethoxazol	24,3	-12,9	1200	29
+				
Trimethoprim	1,1	+ 9,1	200	0,2

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 $< 25\%$ wurden unter anderem für die 5 Pharmaka Carbamazepin, Clofibrinsäure, Propranolol, Clarithromycin und Roxithromycin gefunden, für die eine erhöhte Umweltrelevanz im Untersuchungsprogramm ‚Arzneimittel in der Umwelt‘ ermittelt wurde.

Besonders für diese Verbindungen sollte im Folgeprojekt 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 Auswirkungen auf das ökologische System.

3.13 Schwermetalle

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 folgendem vorgestellt.

3.13.1 Frachten im Zu- und Ablauf der Kläranlagen

In Tab. 137 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 entnommen Proben aus Zu- und Ablauf des Klärwerks. Ausgewertet werden konnten ca. 2 – 5 Proben je Monat und Messstelle.

Tab. 137: Vergleich der Schwermetallfrachten im Zu- und Ablauf, GWK Köln Stammh.

	Jahr	Pb kg/a	Cd kg/a	Cr kg/a	Cu kg/a	Ni kg/a	Hg kg/a	Zn kg/a
Fracht Zulauf	1996	3600	<56	<1000	5600	1300	<32	29000
	1997	2400	<36	<620	5600	810	<24	23000
	1998	2400	43	750	5800	730	28	30000
	1999	1800	34	580	5200	700	20	25000
	2000	1700	<36	<530	5200	700	<17	22000
	2001	1900	<49	<1200	6900	910	<31	23000
Fracht Ablauf	1996	<270	<25	<250	<450	760	<17	<5100
	1997	<240	<23	<260	<430	600	<16	<4300
	1998	<290	<27	<270	<360	<410	<15	<5200
	1999	<260	<25	<260	<330	460	<8,5	<4700
	2000	<260	<26	<260	<280	<440	<8,6	<4400
	2001	<300	<28	<280	<320	<440	<9,3	<4700
zurück- gehaltene Fracht	1996	>3330	>31	>750	>5150	>540	>15	>23900
	1997	>2160	>13	>360	>5170	>210	>8	>18700
	1998	>2110	>16	>480	>5440	>320	>13	>24800
	1999	>1540	>9	>320	>4870	>240	>12	>20300
	2000	>1420	>10	>270	>4890	>260	>9	>18000
	2001	>1600	>20	>960	>6600	>470	>22	>18000
Fracht- elimination %	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
Fracht- elimination 1996 - 2001	MW	>88	>37	>63	>94	>39	>52	>81

In den letzten Zeile der Tab. 137 wurde aus den ermittelten Eliminationsraten der einzelnen Jahre der Mittelwert der Frachtelimination errechnet.

Für das Klärwerk Düsseldorf-Süd lagen für die Betriebsjahre 1996 – 2001 die Ergebnisse der Probenahmen aus den Zulaufsammern 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. 138 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. 138: Vergleich der Schwermetallfrachten im Zu- und Ablauf, KW Düsseldorf-Süd

	Jahr	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	1725	53	967	5492	3183	-	34390
	1997	2527	96	1783	7149	3933	-	45187
	1998	1590	54	836	5193	2147	-	32453
	1999	4711	127	2582	16479	3619	-	53045
	2000	2601	106	2589	8396	4076	-	40472
	2001	1950	110	1285	8240	3012	-	32285
Fracht Ablauf	1996	1206	61	1038	2484	2177	54	10009
	1997	432	43	342	603	1322	43	4607
	1998	598	51	234	1081	1287	63	6871
	1999	498	99	232	1241	1261	100	4847
	2000	651	169	475	991	1676	130	6141
	2001	617	62	373	825	1092	123	7470
zurück- gehaltene Fracht Sammlern zu Ablauf	1996	518	-8	-71	3007	1006	-	24382
	1997	2096	53	1442	6546	2611	-	40580
	1998	992	3	602	4112	860	-	25582
	1999	4212	28	2350	15238	2358	-	48198
	2000	1951	-63	2114	7405	2400	-	34331
	2001	1333	48	912	7415	1920	-	24816
Fracht- elimination %	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
Fracht- elimination 1996 - 2001 %	MW	68	32	79	83	54	-	82
	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 der Tab. 139 sind die mittleren Eliminationsraten für Kläranlagen nach [ATV, 1999] den ermittelten Eliminationsraten der Kläranlagen 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, GW Köln-Stammh.). Für Blei liegt nur das Großklärwerk Köln-Stammheim über den Literaturwerten, die Eliminationsrate für das Klärwerk Düsseldorf liegt etwas darunter.

Für Cadmium und Quecksilber (nur Köln-Stammheim) liegen die Eliminationsraten der Klärwerke unterhalb der nach ATV angegebenen.

Tab. 139: Vergleich der ermittelten Eliminationsraten mit Literaturdaten

	Eliminationsrate nach [ATV 1999] %	Eliminationsrate GW 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

3.13.2 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. 140 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. 140: 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	5600	950	870	800	770	760
Ni kg/a	800	650	480	560	580	560
Pb kg/a	4600	3200	3200	3200	3000	2700
Cu kg/a	6200	5400	5400	5600	5600	5600
Cd kg/a	45	46	43	42	38	34
Hg kg/a	34	39	28	26	22	21
Zn kg/a	32000	27000	30000	29000	30000	28000

Für das Klärwerk 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. 141 zusammengefasst.

Tab. 141: 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	8228	7616	7975	9550	8395
Cr kg/a	624	473	536	755	530
Ni kg/a	474	443	480	488	476
Pb kg/a	1172	1111	1152	1105	997
Cu kg/a	3003	2623	3040	3515	3209
Cd kg/a	19	16	17	19	16
Hg kg/a	15	11	13	10	11
Zn kg/a	14087	14847	13072	14569	11163

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.

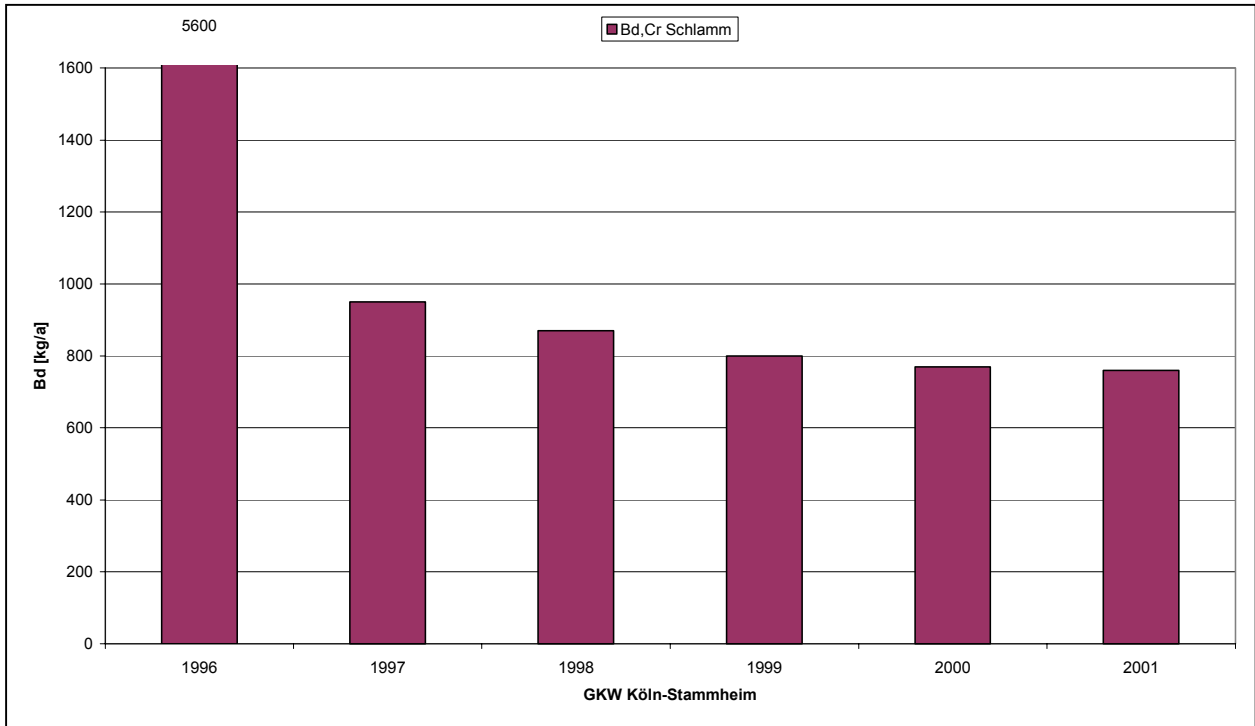


Abb. 52: Entwicklung der Cr-Frachten im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

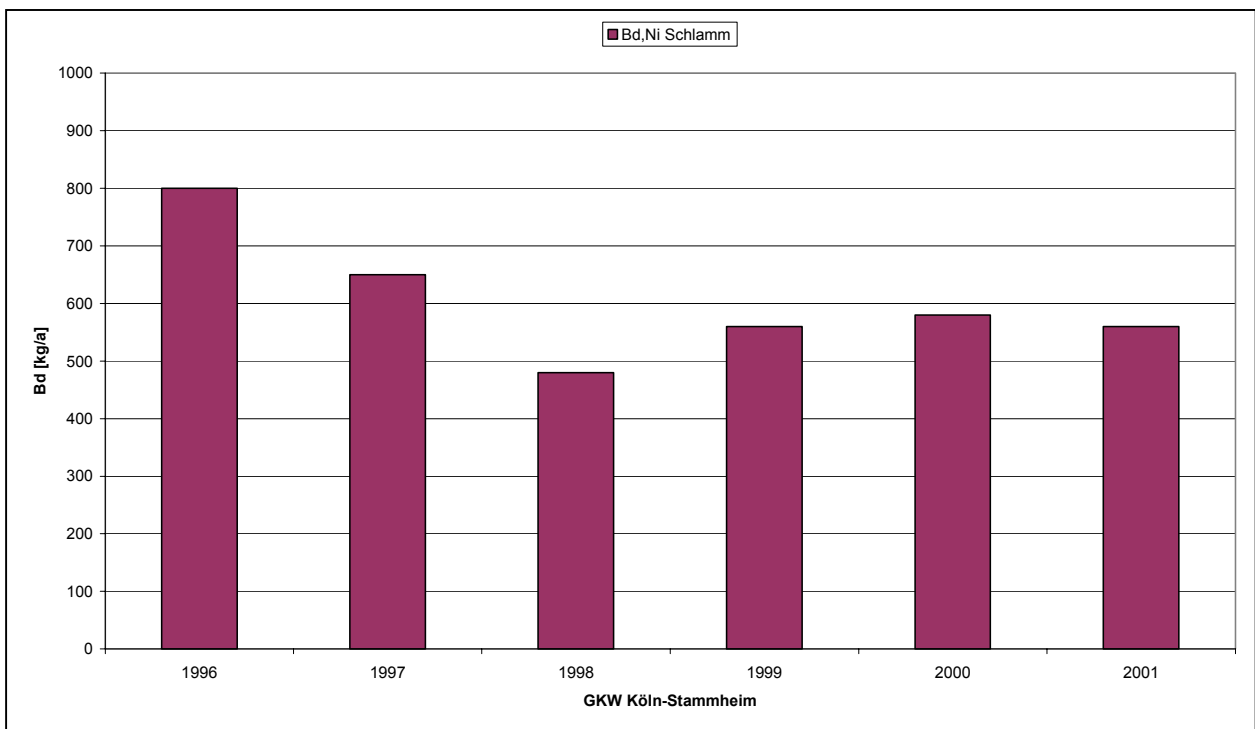


Abb. 53: Entwicklung der Ni-Frachten im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

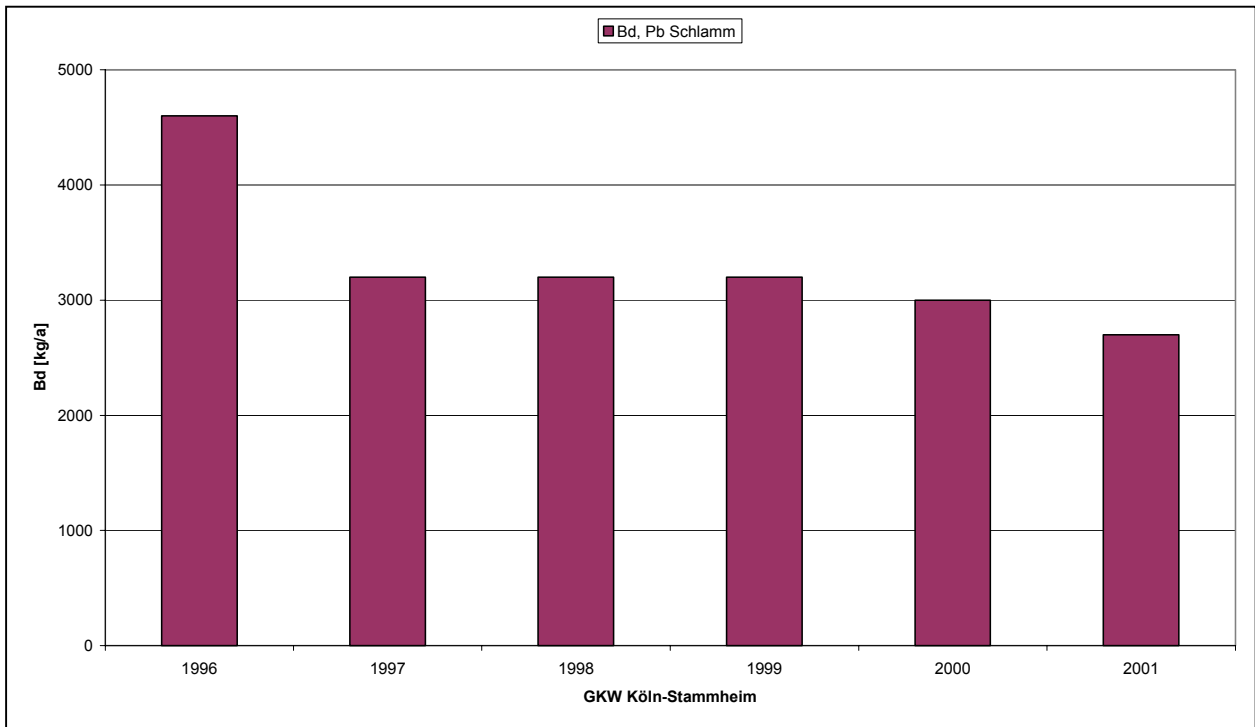


Abb. 54: Entwicklung der Pb-Frachten im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

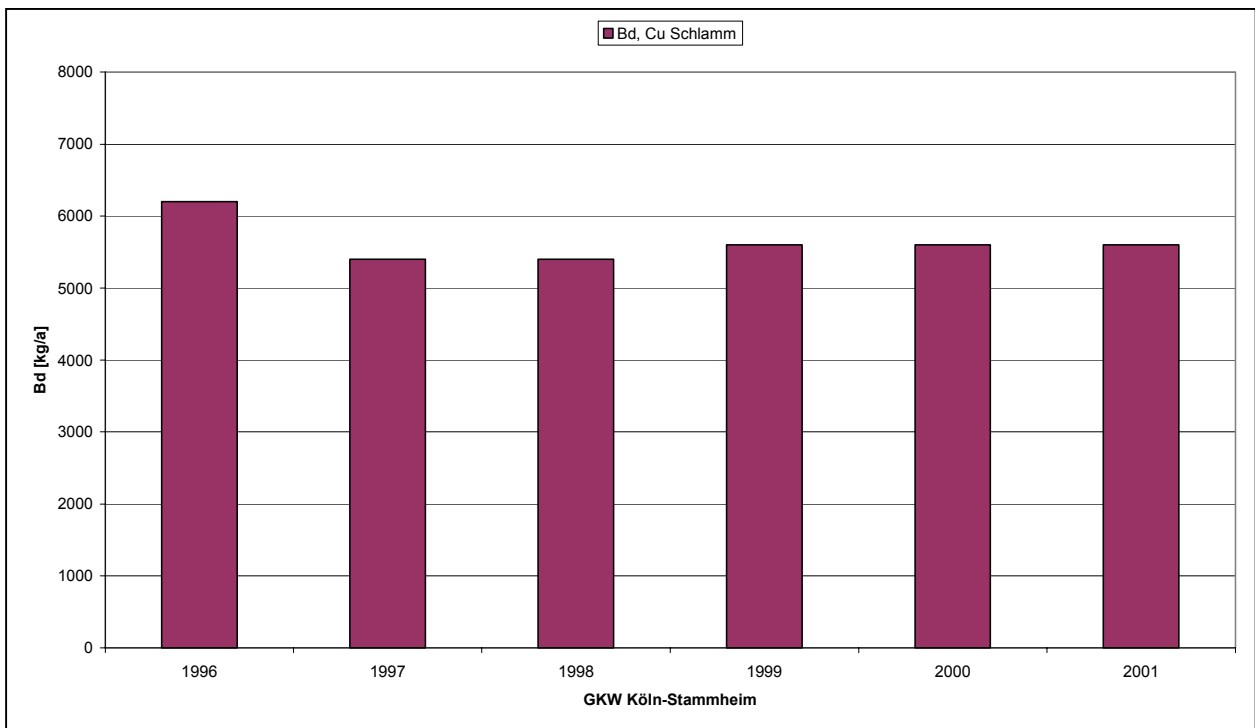


Abb. 55: Entwicklung der Cu-Frachten im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

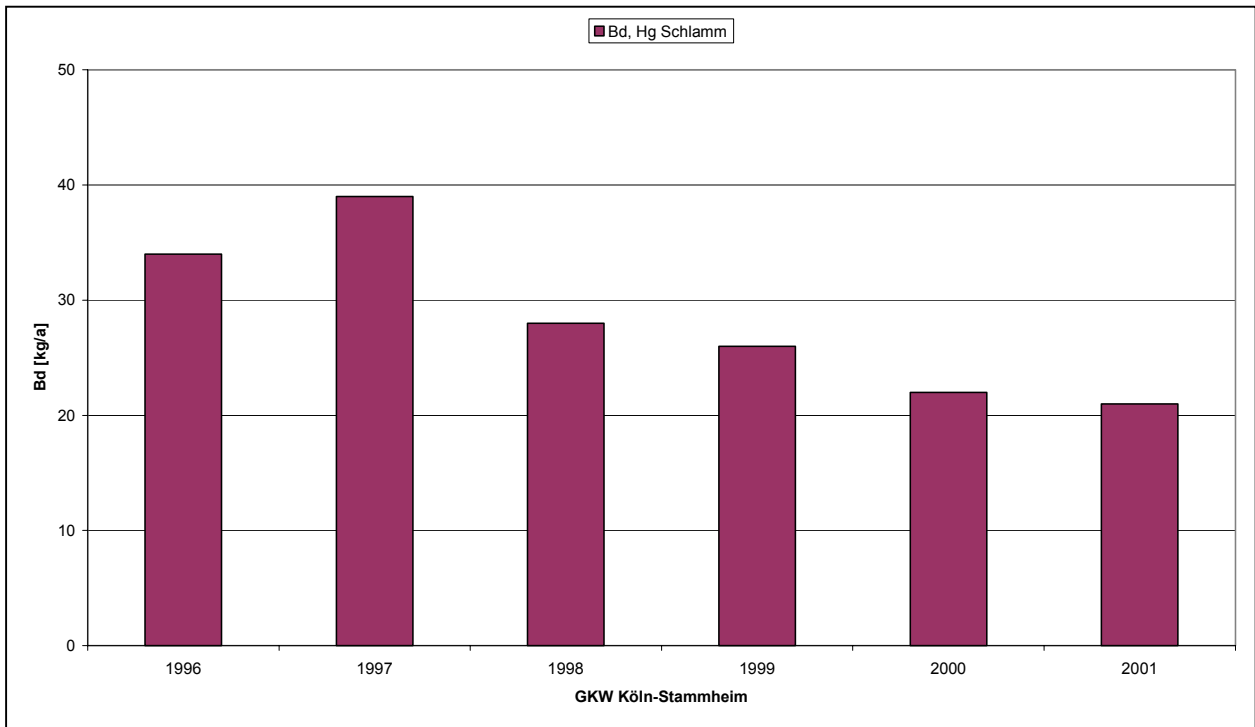


Abb. 56: Entwicklung der Hg-Frachten im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

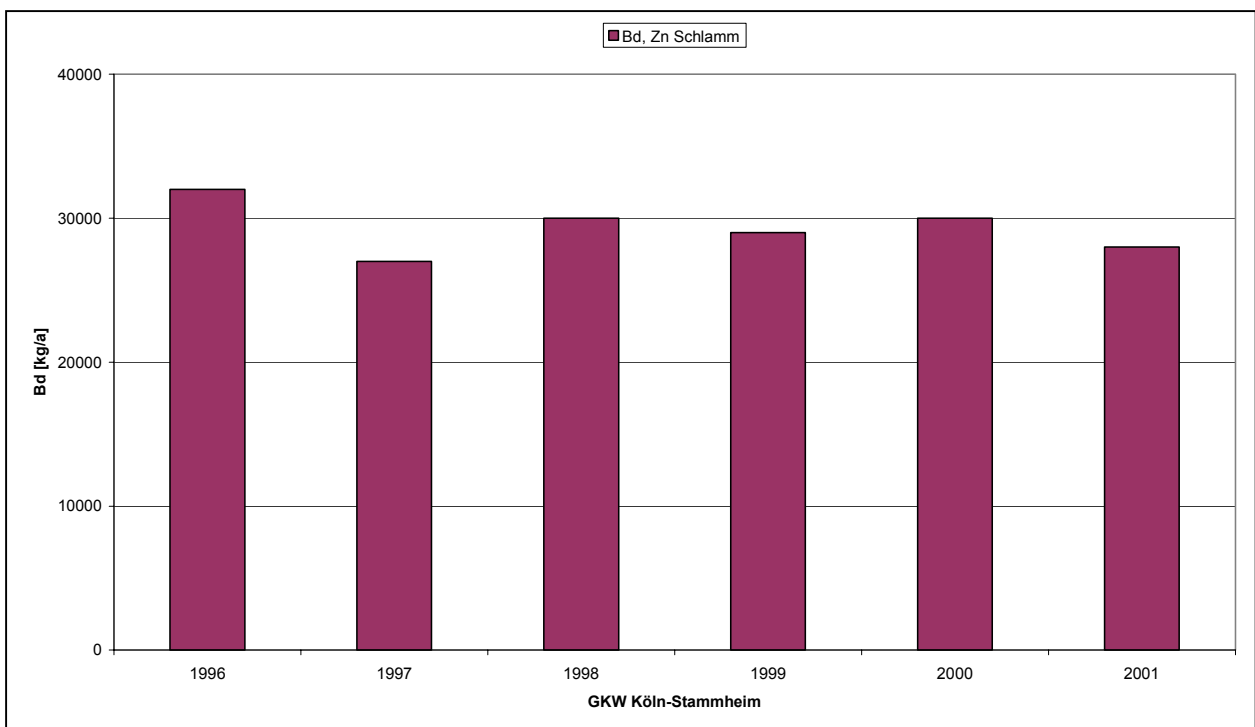


Abb. 57: Entwicklung der Zn-Frachten im Schlamm des GWK Köln-Stammheim

Es lässt sich feststellen das 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 Klärwerk Düsseldorf kommt es für insbesondere für die Parameter Blei, Quecksilber und Zink zu einem tendenziellen Rückgang der Frachten, wie die Abb. 58, Abb. 59 und Abb. 60 zeigen.

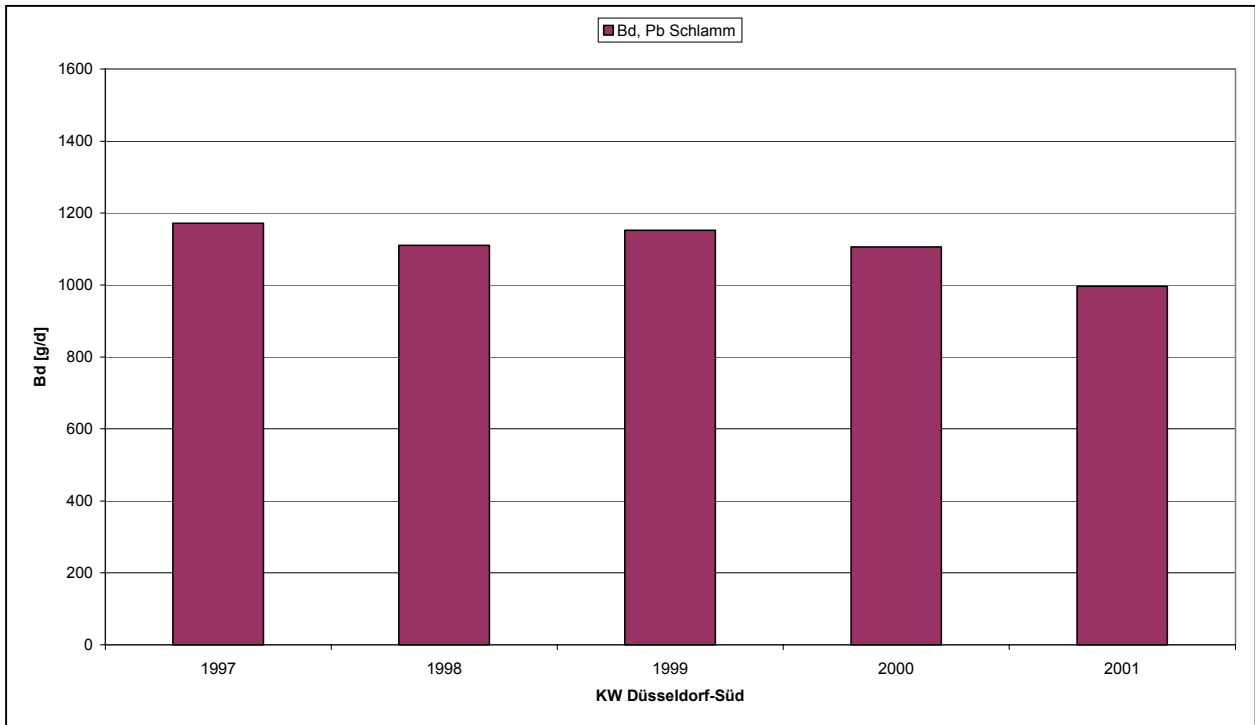


Abb. 58: Entwicklung der Pb-Frachten im Schlamm des KW Düsseldorf-Süd

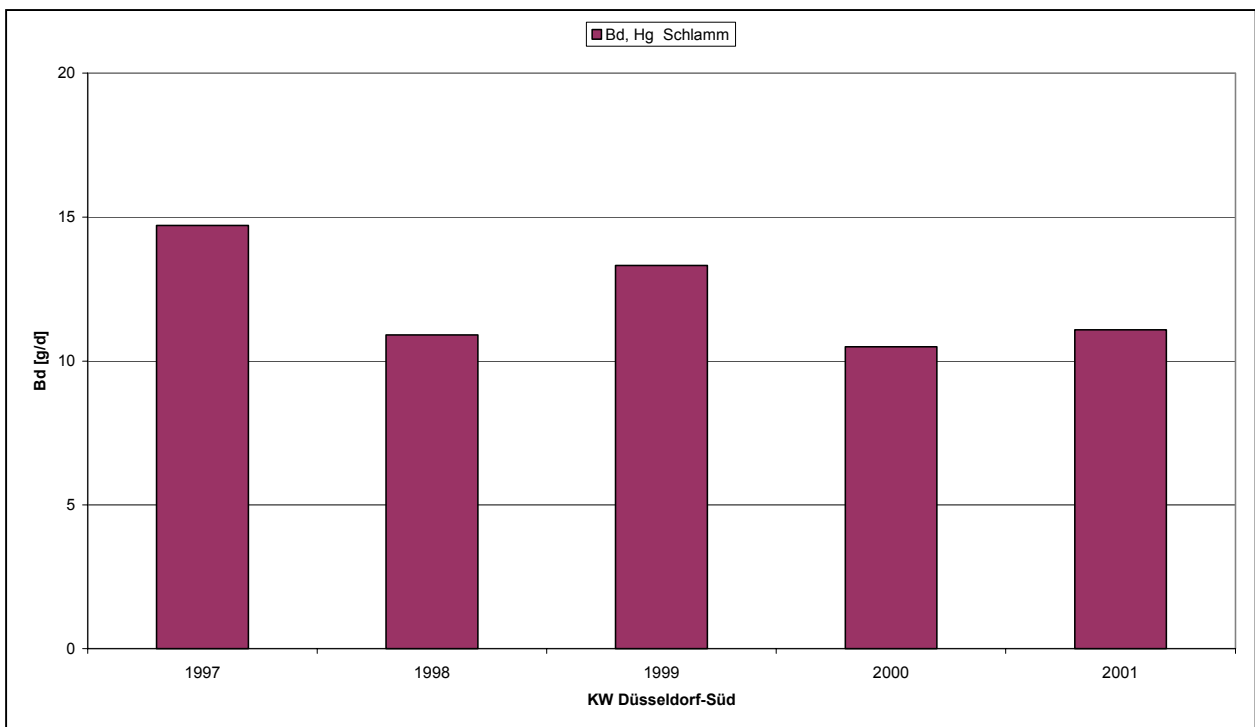


Abb. 59: Entwicklung der Hg-Frachten im Schlamm des KW Düsseldorf-Süd

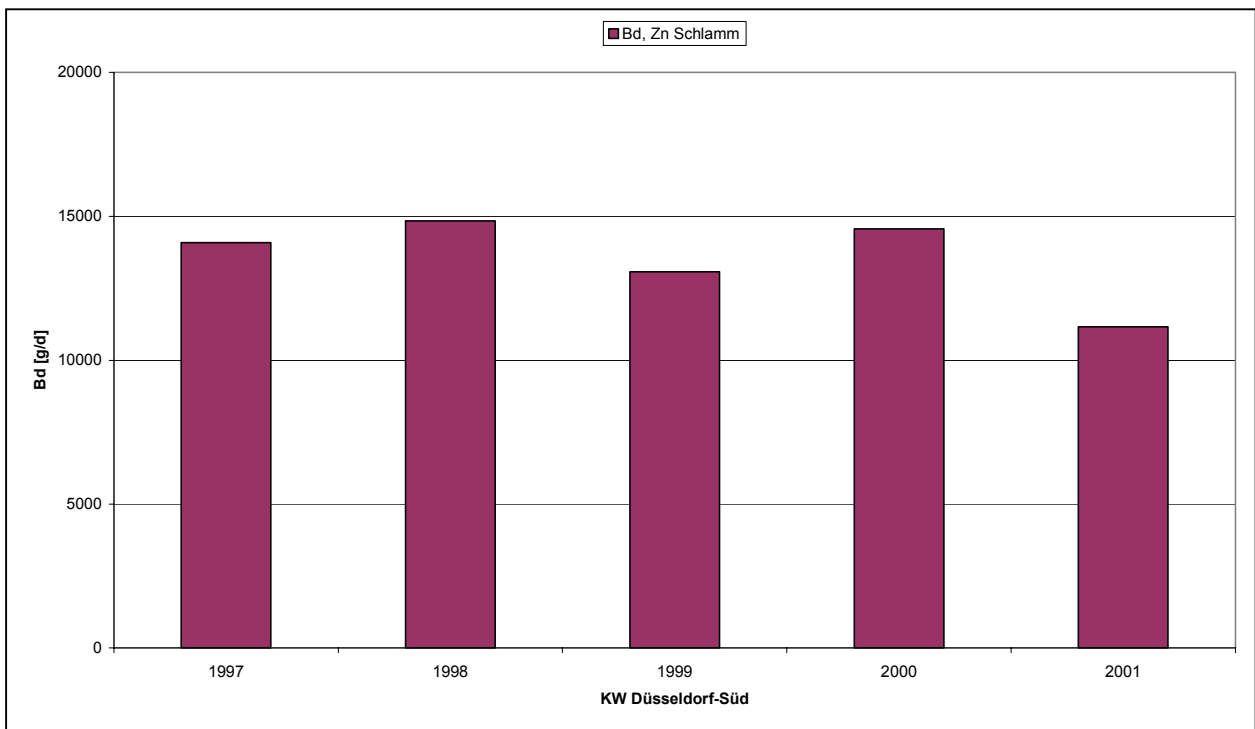


Abb. 60: Entwicklung der Zn-Frachten im Schlamm des KW Düsseldorf-Süd

3.13.3 Bewertung der Ergebnisse für den weiteren Projektverlauf

Schwermetalle sind Bestandteil der routinemäßigen Klärwerksüberwachung. Diese umfasst sowohl den Wasserweg wie 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 Berichtes zitiert wurde. Die Problematik der Schwermetalle ist bereits in den 70er Jahren erkannt worden. Seit dem ist eine kontinuierliche Verbesserung der Schwermetallbelastung der Umwelt durch verstärkte Einleiterüberwachung und Kläranlagenausbau erreicht worden.

Aus den oben aufgeführten Gründen wird auf zusätzliche Untersuchungen der Kläranlagen zum Thema Schwermetalle im weiteren Verlauf des Forschungsvorhabens verzichtet.

3.14 Organophosphate

3.14.1 Darstellung der Ergebnisse

Von den Organophosphaten wurden folgende Verbindungen am INFU der Uni Dortmund analysiert. Tris (2-chlorethyl)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).

Die Bestimmung erfolgte in den Messblöcken B und C der Kläranlagen Köln und Düsseldorf. In dem Klärwerk Düsseldorf Süd wurden 5 Abwasserproben des Zu- und Ablaufs im Zeitraum vom 20.10. – 30.10.2002 und je 7 Proben im Zeitraum vom 23.02 - 26.03.2003 entnommen. Des Weiteren wurden im Klärwerk Düsseldorf noch Abwasserstichproben aus dem Ablauf Vorklärung, dem Zulauf Filter (Messstelle 2 bzw. 3, s. Kap 1.3.3) und 24h-Mischproben aus den beiden Hauptsammlern Süd und Mitte (Messstelle 1a bzw. 1b, s. Kap. 1.3.3) gezogen.

Aus dem Großklärwerk Köln-Stammheim wurden in den Messblöcken B und C insgesamt je 12 Proben aus Zu- und Ablauf sowie jeweils 6 Stichproben aus dem Ablauf der Vorklärung und der Nachklärung entnommen. Die Beprobung erstreckte sich über den Zeitraum vom 16.02 – 28.03.2003.

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 Großklärwerks Köln-Stammheim wurden die Organophosphate in allen Proben des Zu- und Ablaufs oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert.

In Abb. 61 und Abb. 62 sind die Medianwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen der Abwasserproben der Messblöcke B und C für das Klärwerk Düsseldorf-Süd und das Großklärwerk Köln-Stammheim graphisch dargestellt.

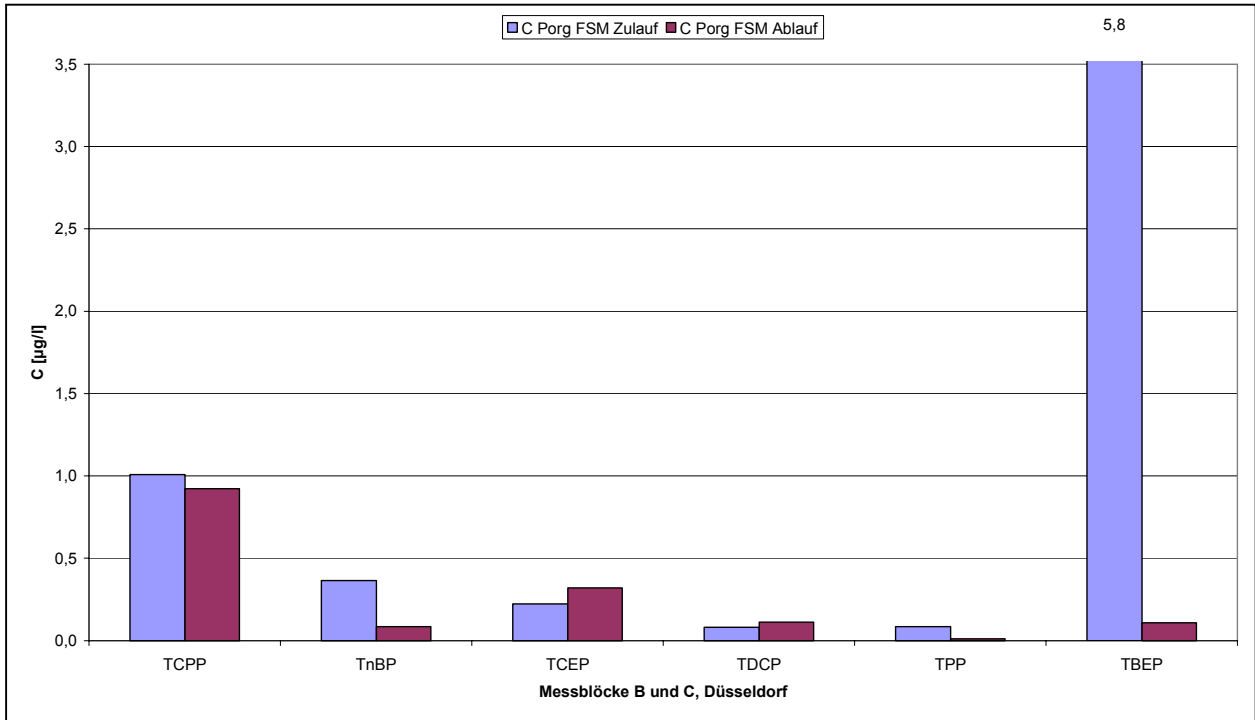


Abb. 61: Organophosphatkonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des Klärwerks Düsseldorf-Süd

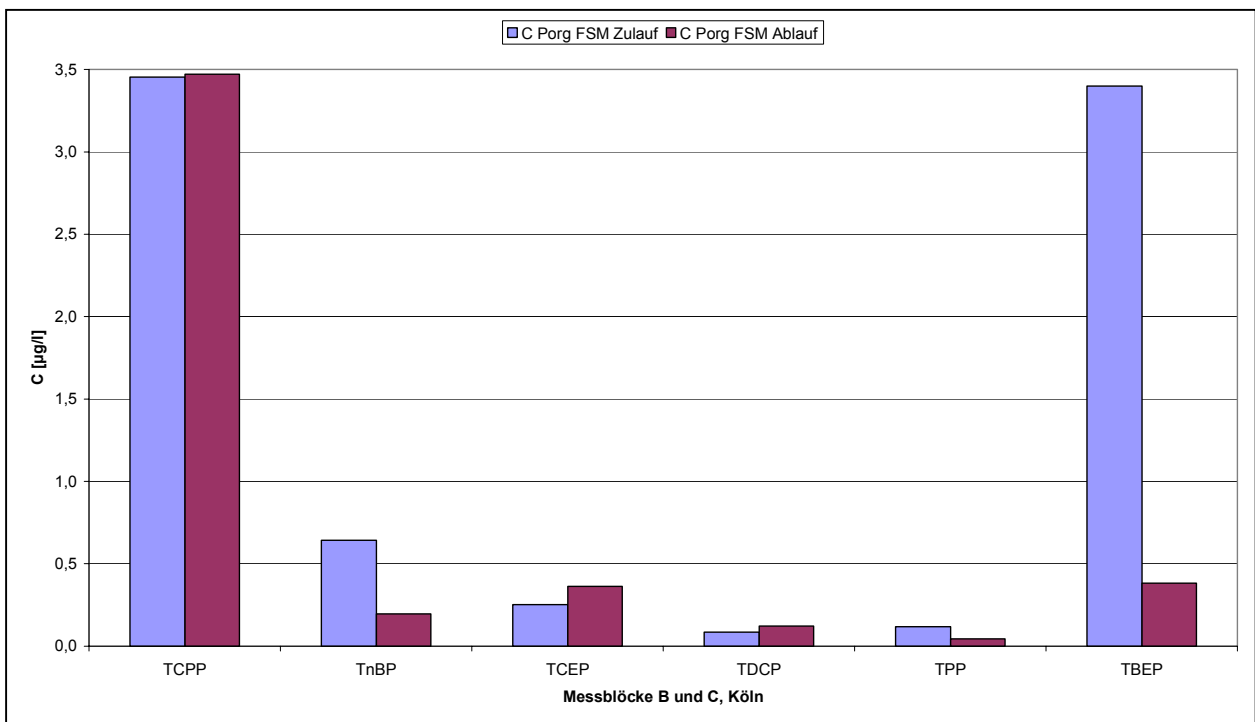


Abb. 62: Organophosphatkonzentrationen (Medianwerte) im Abwasser des Zu- und Ablaufs des Großklärwerks Köln-Stammheim

Tab. 142 und Tab. 143 gibt die Maximalkonzentrationen und Medianwerte der untersuchten Organophosphate für das Abwasser im Zu- und Ablauf der Klärwerke Düsseldorf-Süd sowie Köln-Stammheim und die daraus resultierenden Eliminationsraten zusammengefasst wieder.

Tab. 142: Organophosphatkonzentrationen im Abwasser des Klärwerks Düsseldorf-Süd

		Anzahl der Proben-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]	Elimination [%]
TCP	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 +45
	Ablauf	12	12	0,01	0,47	0,32	
TDCP	Zulauf	12	12	0,01	1,35	0,080	Zunahme +38
	Ablauf	12	12	0,01	0,31	0,11	
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. 143: Organophosphatkonzentrationen im Abwasser des GWK Köln-Stammheim

		Anzahl der Proben-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]	Elimination [%]
TCP	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 + 44
	Ablauf	12	12	0,01	0,41	0,36	
TDCP	Zulauf	12	12	0,01	0,18	0,086	Zunahme + 40
	Ablauf	12	12	0,01	0,18	0,12	

		Anzahl der Proben-nahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]	Elimination [%]
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	

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 Zunahmen der Konzentrationen ermittelt wurden. 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 Klärwerk Köln-Stammheim auffällig. Die Elimination für TCPP ist für beide Klärwerke trotz der abweichenden Zulaufkonzentrationen zu vernachlässigen.

Für das Klärwerk Düsseldorf-Süd liegt der Medianwert und insbesondere der Maximalwert der Zulaufkonzentrationen an TBEP deutlich über dem des Großklärwerks 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 Wasserweges

Die Ergebnisse aus den Proben an den weiteren Stellen des Klärwerks Düsseldorf-Süd und des GW Köln-Stammheim sind in Tab. 144 und Tab. 145 zusammengefasst.

In den 24h-Mischproben aus den beiden Hauptsammlern des Klärwerks 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. 144: Organophosphatkonzentrationen an den weiteren Messstellen des Klärwerks 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. 145: Organophosphatkonzentrationen an den weiteren Messstellen des Großklärwerks 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:

T CPP: Die Stichproben bestätigen die Ergebnisse der 24-h Mischproben; eine ausbleibende Elimination von T CPP in den beiden Kläranlagen.

T BP, T PP und T BEP: In beiden Kläranlagen lässt sich eine Reduzierung der Konzentrationen bereits mit der ersten betrachteten Reinigungsstufe feststellen (Vorklärung bzw. A-Stufe). Ausnahme bildet nur das T BEP auf dem Großklärwerk Köln-Stammheim.

Eine weitere deutliche Reduzierung tritt mit der Belebungsstufe der Kläranlagen auf.

Für T BP und T BEP lässt sich auf dem Großklärwerk Köln-Stammheim noch eine geringe Elimination durch die Filterstufe ableiten. Für T PP zeigte sich bezogen auf den Median keine weitere Elimination in der Filterstufe.

In dem Klärwerk Düsseldorf-Süd kann auf eine Elimination in der Filterstufe für T BP und T PP geschlossen werden. T BEP trat bereits im Ablauf der Nachklärung in Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze auf.

T CEP und T DCP: Wie bei den 24h-Mischproben lässt sich für das Klärwerk Düsseldorf-Süd für T CEP und T DCP 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 Großklärwerk Köln-Stammheim lässt sich dieser Konzentrationsverlauf nur für das T DCP nachweisen.

3.14.1.3 Vergleich mit vorhandenen Messergebnissen

Der Vergleich der Ablaufkonzentrationen des Abwassers des Klärwerks Düsseldorf-Süd und Großklärwerks 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. 146). Die T CPP Konzentrationen im Zulauf des Großklärwerks Köln-Stammheim liegen allerdings wiederum deutlich oberhalb der gängigen Konzentrationen.

Die T PP Konzentrationen des Klärwerks Düsseldorf-Süd liegen deutlich unterhalb der in Baden-Württemberg ermittelten Werte.

Für T BEP 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 Indirekteinleiter größerer Industriebetriebe zusammensetzt.

Tab. 146: Vergleich der Organophosphat-Messwerte mit Daten aus der Literatur

	TCP [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 GW 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

Des Weiteren zeigen Untersuchungen aus Baden-Württemberg [Metzger, Möhle, 2001] und Schleswig-Holstein [Heemken u.a., 2002], dass die zwei chlororganischen Verbindungen TCP und TCEP sich in den Sedimenten der Vorfluter wiederfinden. Die Maximalkonzentrationen an TCP lagen bei 2510 µg/kg (n=11) bzw. bei 720 µg/kg (n = 20) und für TCEP bei 380 µg/kg bzw. 490 µg/kg.

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 eine genauere Bilanzierung noch erforscht werden muss. Die Konzentrationen liegen über 0,1 µg/l im Abwasser des Ablaufs. In den Sedimenten reichern sich TCEP und TCP in hohen Konzentrationen an. Auf Grund dieser Akkumulation wird in einer Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes eine duldbare Konzentration von TCP deutlich unter 0,1 µg/l vorgeschlagen und die Substitution als wünschenswert bezeichnet [UBA Forschungsbericht 29744542, 2000]. TCP 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 TCP 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 TCP im Vorfluter führt, konnte durch die Arbeiten von [Metzger u. Möhle 2001] gezeigt werden.

Die unchlorierten Organophosphate weisen ein wesentlich besseres Eliminationsverhalten auf (> 63 %). Die Frage, die sich für das weitere Forschungsprojekt stellt ist, inwieweit es sich bei

der Elimination um ein Adsorptionsverhalten an den Klärschlamm handelt, um einen Abbau oder einen Rückhalt in der Filterstufe.

Zu berücksichtigen bleibt die eingeschränkte Aussagekraft der Ergebnisse resultierend aus den Stichproben beider Klärwerken.

Die Auswertung der vorliegenden Stichproben aus den weiteren Messstellen der Kläranlage haben erste Tendenzen aufgezeigt. Eine Verdichtung der Probennahmen und eine Anpassung der Probenahmeart ist für eine exaktere Bilanzierung notwendig.

3.15 Estrogene

3.15.1 Darstellung der Ergebnisse

Folgende natürliche und synthetische Estrogene wurden am INFU der Universität Dortmund analysiert: 17α -Estradiol (E2a), 17β -Estradiol (E2b), Estron (E1), 17α -Ethinylestradiol (EE2) und Mestranol (M).

Vom Klärwerk Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim wurden insgesamt 28 24h-Mischproben untersucht. Die Proben verteilten sich zu gleichen Teilen auf Gesamtzulauf und Ablauf Filterstufe des Großklärwerks Köln-Stammheim sowie auf den Ablauf Sandfang und Ablauf Filterstufe des Klärwerks Düsseldorf-Süd.

Beprobt wurden die Kläranlagen im Zeitraum vom 28.04. – 30.04.2003 und vom 05.05. – 08.05.2003.

3.15.1.1 Messergebnisse im Zu- und Ablauf

In den Mischproben Gesamtzulauf (Köln-Stammheim) und Ablauf Sandfang (Düsseldorf-Süd) konnten auf Grund der komplexen Matrix keine Estrogen-Konzentrationen ermittelt werden. (siehe Abb. 63 – Ablauf Sandfang, Düsseldorf-Süd).

In Abb. 63 ist ein typischer zeitlicher Verlauf der für Estrogene charakteristischen SIM-Fragmente für eine Zulaufprobe dargestellt. Trotz der Auswahl von hohen Fragmentionen und von zwei bis drei Qualifier-Ionen pro Molekül (vgl. hierzu Abb. 64), konnten die Untergrund/Matrixsignale nicht ausgeschlossen werden.

Im Ablauf der Filterstufe beider Klärwerke konnten Positivbefunde für alle Estrogene oberhalb der methodenabhängigen NG gefunden werden (siehe Tab. 147).

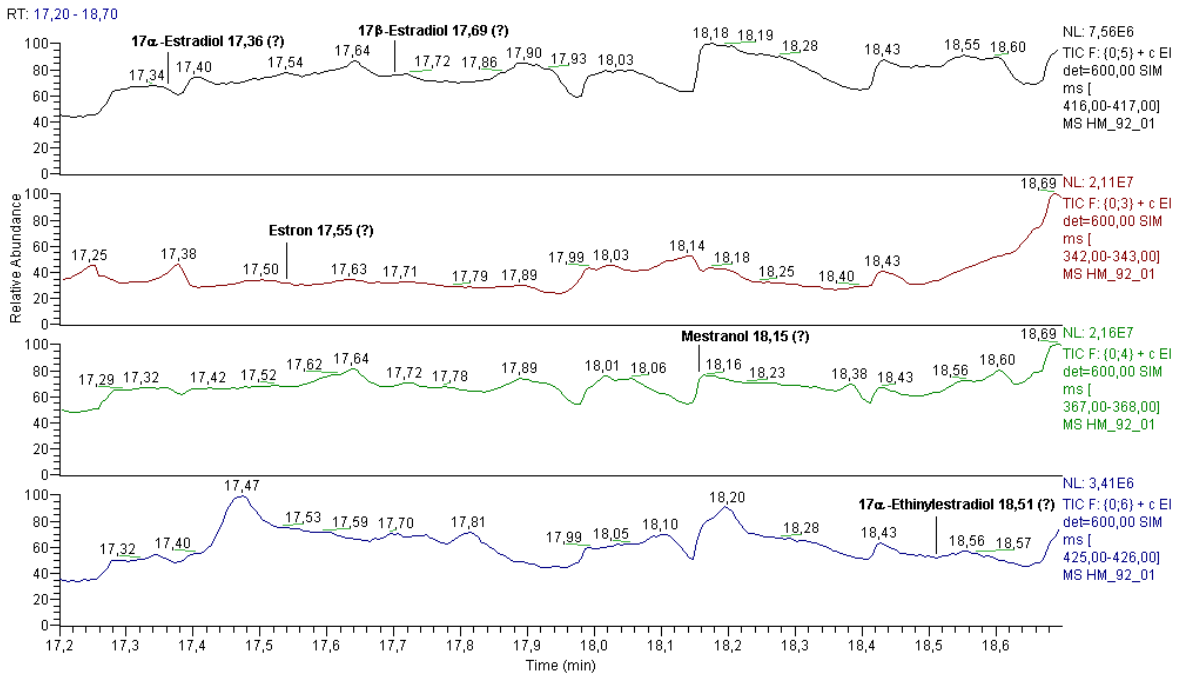


Abb. 63: Zeitlicher Verlauf der SIM-Ionen 416 amu (E2a/b), 342 amu (E1), 367 amu (M) und 425 amu (EE2). Abfluss-Sandfang des Klärwerks Düsseldorf-Süd vom 29.04.03, die mit „?“ markierten Positionen stellen die erwarteten aber nicht gefundenen Estrogene dar.

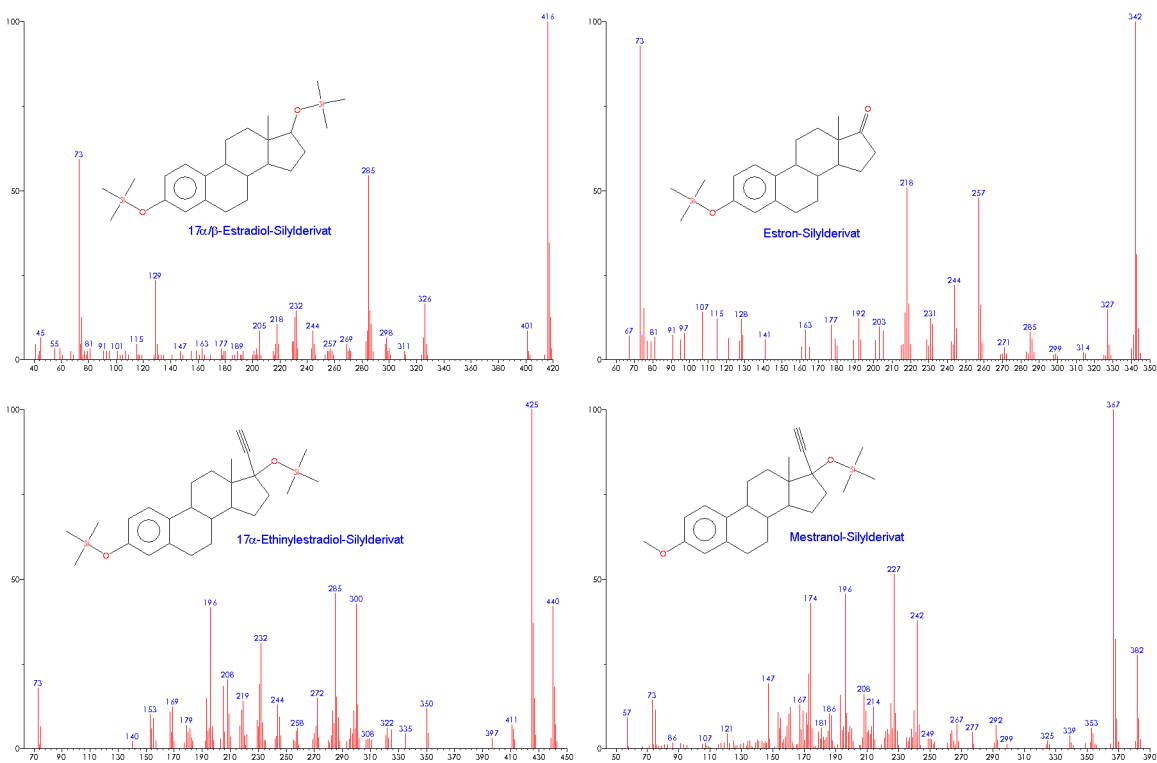


Abb. 64: MS-Referenzspektren der Silylderivate von 17 α/β -Estradiol, Estron, 17 α -Ethinylestradiol und Mestranol zur Auswahl der Ionen im SIM

Tab. 147: Natürliche und synthetische Estrogene im Ablauf Filterstufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim

	Klärwerk	Befunde > BG	BG [ng/l]	NG [ng/l]	Maximal- wert [ng/l]	Median [ng/l]
E2a	Köln-Stammheim	0	23	7	9	9
	Düsseldorf-Süd	0	23	7	8	8
E2b	Köln-Stammheim	0	26	8	10	10
	Düsseldorf-Süd	0	26	8	0	--
E1	Köln-Stammheim	0	30	9	23	18
	Düsseldorf-Süd	0	30	9	14	12
EE2	Köln-Stammheim	0	26	8	0	--
	Düsseldorf-Süd	0	26	8	13	11
M	Köln-Stammheim	0	10	3	4	4
	Düsseldorf-Süd	0	10	3	4	4

Tab. 147 gibt die Maximalkonzentrationen und die Medianwerte der untersuchten Estrogene für die Abfluss-Filterstufe beider Klärwerke wieder. Auf Grund der geringen Wirkschwelle der untersuchten Estrogenen werden im Gegensatz zu den weiteren untersuchten Stoffen hier auch die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze angegeben, sobald die Nachweisgrenze überschritten wurde.

Zur gesonderten Bestimmung des synthetischen 17α -Ethinylestradiol wurden die Ablaufproben auf ein Volumen von 25 μ l eingeeengt. Neben einer geänderten GC-Trennung wurden zusätzlich nur die Massen 424 amu und 440 amu im SIM aufgezeichnet. Durch diese Maßnahmen konnte die Bestimmungsgrenze (BG) sowie die Nachweisgrenze (NG) um den Faktor 16 abgesenkt werden (siehe Tab. 148).

Tab. 148: Zusätzliche gesonderte Bestimmung des synthetischen 17α -Ethinylestradiols im Ablauf Filterstufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim

	Klärwerk	Befunde > BG	BG [ng/l]	NG [ng/l]	Maximal- wert [ng/l]	Median [ng/l]
EE2	Köln-Stammheim	4	1,7	0,5	13,7	5,1
	Düsseldorf-Süd	5	1,7	0,5	12,9	8,6

Tab. 148 gibt die Maximalkonzentrationen und die Medianwerte für 17 α -Ethinylestradiol im Ablauf der Filterstufe beider Kläranlagen wieder. In Abb. 65 sind die Konzentrationsänderungen von 17 α -Ethinylestradiol für die beiden Kläranlagen graphisch dargestellt.

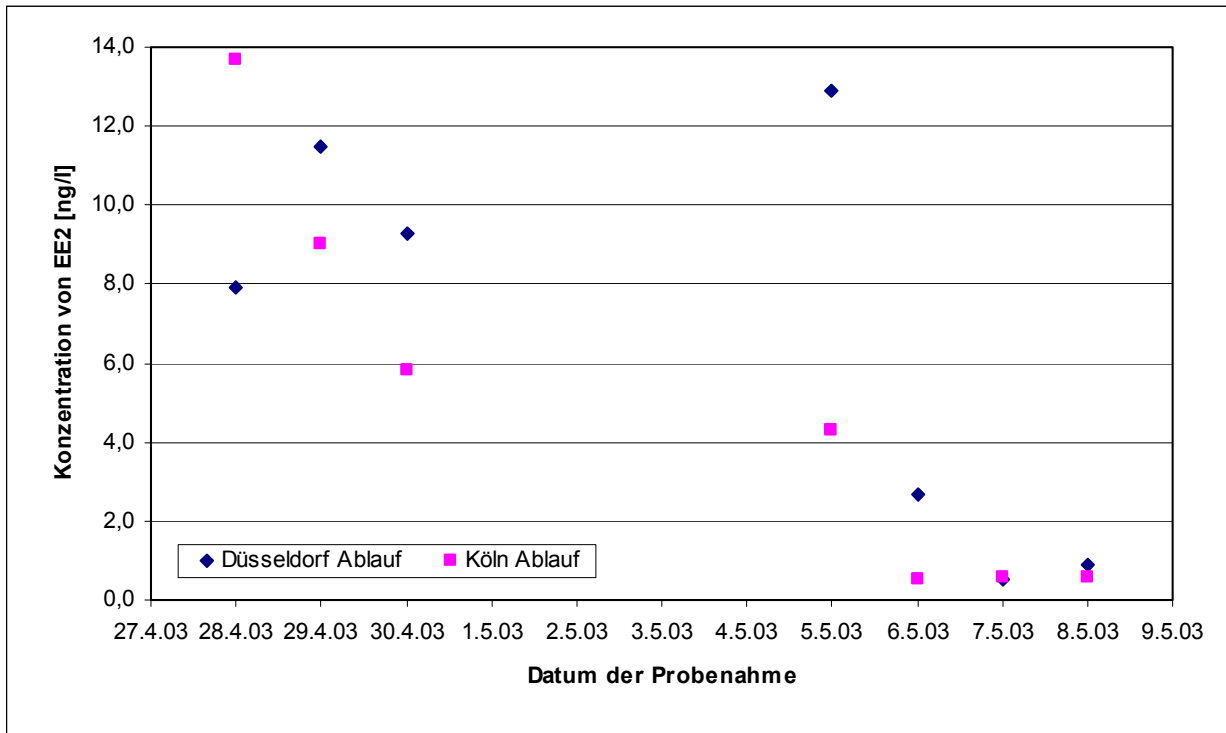


Abb. 65: 17 α -Ethinylestradiol-Konzentrationen im Abwasser des Ablaufs Filterstufe der Klärwerke Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim

3.15.2 Bewertung der Ergebnisse

Untersucht wurden 5 hormonelle Wirkstoffe (17 α -Estradiol, 17 β -Estradiol, Estron, 17 α -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. Die Verwendung eines GC/MS/MS zur Steigerung der Empfindlichkeit, zur Unterdrückung der Matrix und zur Absenkung der NG wäre für diese Probenart vorteilhaft (siehe Folgeantrag).

Bei der Untersuchung der Abfluss 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 17 α -

Ethinylestradiol konnte die BG um den Faktor 16 abgesenkt werden. Dadurch war es möglich einen zeitliche Verlauf von 17α -Ethinylestradiol (Abb. 65) 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.

4 Zusammenfassung Ausblick

4.1 Zusammenfassung des Teils 1 des Forschungsvorhabens

Zahlreiche für den Menschen und die aquatische Umwelt gefährliche Stoffe mit endokrinen, mutagenen, kanzerogenen oder ähnlichen Eigenschaften werden heute im Abwasser und in Oberflächengewässern detektiert. Da diese Stoffe, insbesondere Pharmaka, Hormone u. a. oftmals ubiquitär ins Abwasser eingetragen werden, ist eine Elimination vielfach erst in der kommunalen Kläranlage möglich. Zur Spezifizierung des Verbleibs gefährlicher Stoffe in kommunalen Kläranlagen wurde im Teil 1 des Forschungsvorhabens ein „Prescreening“ durchgeführt. Zielsetzung dieses Prescreenings war es, den Eintrag und die Elimination für eine Vielzahl von gefährlichen Stoffen zu erfassen. Begleitend wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, in der wesentliche Informationen zu den untersuchten Stoffen zusammengestellt, sowie bereits vorliegende Messdaten aus anderen Projekten berücksichtigt wurden.

Als Ergebnis des Prescreenings konnte eine Gruppierung der untersuchten Stoffe nach ihrem ermittelten Eintrag und ihrer Elimination in den Kläranlagen erfolgen. Die Gruppenkriterien sind im folgenden aufgelistet.

- **Gruppe 1:** Stoffe, deren Konzentrationen bereits im Zulauf unterhalb der Bestimmungsgrenzen lagen.
- **Gruppe 2:** Stoffe, die im Zulauf und z.T. im Ablauf oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert wurden und deren Konzentrationen zwischen Zulauf und Ablauf erheblich reduziert wurden (Elimination > ca. 50 %).
- **Gruppe 3:** Stoffe, die im Zulauf und im Ablauf oberhalb der Bestimmungsgrenzen detektiert wurden und für die keine oder nur eine geringe Reduzierung der Konzentration auftrat.

In Tab. 149 ist die Liste aller untersuchten Stoffe aufgeführt, gegliedert nach Stoffgruppen. Zusätzlich ist die Zugehörigkeit zu den einzelnen Gruppen angegeben.

Tab. 149: 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
	Naphtalin	2
	Phenanthren	2
	Pyren	2
	Benzo-(a)-pyren	2
	Benzo-(b)-fluoranthren	2
	Benzo-(k)-fluoranthren	1
	Benzo-(g,h,i,-)perylen	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

	Bezeichnung des Stoffes	Gruppe
Phosphor-organische Flammenschutzmittel	TCEP	3
	TDCP	3
	T CPP	3
	TBEP	2
	TPP	2
	TBP	2
Synthetische Moschus- duftstoffe	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
	Sufadiazin	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 *)	2/3
	Estron *)	2/3
	17- α -Ethinylestradiol *)	2/3
	Mestranol *)	2/3
*)aus analytischen Gründen liegen nur Ablaufkonzentrationen vor		

	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

In der Tab. 150 sind Stoffe der Gruppe 1 zusammengestellt, die bis auf wenige Ausnahmen bereits im Zulauf in Konzentrationen ausschließlich unterhalb der Bestimmungsgrenze auftraten. Die jeweils angewendeten Bestimmungsgrenzen sind dabei mit aufgeführt.

Zusätzlich sind Qualitätsanforderungen für Oberflächengewässer verschiedener Institutionen wie der EU, der LAWA oder der internationalen Flussgebietsgemeinschaften aufgelistet. Wenn diese nicht vorlagen, wurde anstelle dessen versucht vorhandene PNEC Werte anzugeben.

Diese Qualitätsanforderungen werden zum Teil bereits mit dem Ablauf der Kläranlagen unterschritten. Für einige Parameter sind die Qualitätsanforderungen für Oberflächengewässer strenger als die Bestimmungsgrenzen im Abwasser. Hier setzen die analytischen Möglichkeiten im Abwasser die Grenzen für den Qualitätsnachweis der Abwassereinleitungen.

Insgesamt ist beim Vergleich der Ablaufkonzentrationen mit den Qualitätszielen stets zu bedenken, dass es im Vorfluter noch zu einer erheblichen Verdünnung der Kläranlagenabläufe kommt. Zusätzlich sind die ausgewählten Kläranlagen für die untersuchten Stoffe nicht immer repräsentativ. So sind Pflanzenbehandlungs- und -schutzmittel (PBSM) eher auf Kläranlagen mit ländlich geprägtem Einzugsgebiet und auch vornehmlich saisonal zu erwarten.

Auf Grund der nachgewiesenen geringen Bedeutung der untersuchten Kläranlagen als Eintragspfad für die in Tab. 150 aufgelisteten Stoffe in die Gewässer werden diese Stoffe der Gruppe 1 im weiteren Forschungsvorhaben nicht mehr betrachtet.

Tab. 150: Stoffe der Gruppe 1

	Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GWK Köln [µg/l]	Median Ablaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GWK Köln [µg/l]	Qualitätsanforderungen für Gewässer [µg/l]	Quelle
Chlorbenzole	Hexachlorbenzol	<0,05	<0,05	0,03	RL 86/280/EWG
	Pentachlorbenzol	<0,05	<0,05		
	1,2,3-Trichlorbenzol	<0,05	<0,05	Summe: 0,4	RL 86/280/EWG
	1,2,4-Trichlorbenzol	<0,05	<0,05		
	1,3,5-Trichlorbenzol	<0,05	<0,05		
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,-)perylene	<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		
	Dioctyl-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)

	Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GWK Köln [$\mu\text{g/l}$]	Median Ablaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GWK Köln [$\mu\text{g/l}$]	Qualitätsanforderungen für Gewässer [$\mu\text{g/l}$]	Quelle
	Lindan	<0,05	<0,13	0,3 0,1 0,05	ZV-LAWA (A) ZV-LAWA (T) QZ EG-RL76/464
Pharmaka	Propranolol	<0,05	<0,05	PNEC Oberflächenwasser: 0,108 $\mu\text{g/l}$	[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	RL 86/280/EWG
	Pentachlorphenol	<0,05	<0,03	0,1 2,0	IKSR RL 86/280/EWG

Die Stoffe, die im Zulauf, z.T. auch im Ablauf über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen wurden und für die sich aus dem Prescreening Eliminationsraten von ca. 50 % und mehr ergeben haben, sind in der Gruppe 2 zusammengefasst. Die Medianwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen, sowie die rechnerische Abbaurate sind in der Tab. 151 zusammengestellt. Dabei ist die Eliminationsrate als prozentuale Reduzierung der Ablaufkonzentration gegenüber der Zulaufkonzentration errechnet. Diese Eliminationsrate umfasst nicht nur biologischen Abbau, sondern auch reine Rückhalteprozesse wie Sedimentation, Sorption etc.. Dass diese Prozesse, und dabei insbesondere die Sorption am Klärschlamm eine erhebliche Rolle bei der Elimination spielen, zeigten die ermittelten Schlammkonzentrationen, die für die untersuchten Stoffe größtenteils aus Untersuchungen des LUA NRW vorlagen. Ebenfalls bisher nicht betrachtet, wurden Umwandlungsprozesse in mögliche Metabolite. Zusätzlich sind in Tab. 151 auch die untersuchten natürlichen und synthetischen Estrogene aufgeführt, für die vorerst nur Ablaufkonzentrationen erfasst werden konnten.

Eine genauere Ermittlung der Eliminationswege soll für die Stoffe aus Tab. 151 anhand einer Bilanzierung über die einzelnen Verfahrensstufen der Kläranlage im zweiten Teil des Forschungsvorhabens erfolgen.

In der Tab. 151 sind auch formulierte Qualitätsanforderungen zusammengestellt. Für viele der Stoffe existieren aber noch keine Qualitätsziele oder Zielwerte. Anstelle dessen wurde deshalb versucht, vorhandene PNEC Werte anzugeben. Für manche Stoffe, wie zum Beispiel die synthetischen Moschusduftstoffe, ist der Datenbestand noch zu klein, um vollständig abgesicherte Risikobewertungen durchzuführen. Zur Verbesserung der Datenlage wurden deshalb auch diese zur Zeit kritisch diskutierten Stoffe in das Messprogramm mit einbezogen. Sie sollen auch Bestandteil der weiteren Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens sein.

Bei den Stoffen der Gruppe 2 ist zu beachten, dass auch bei rechnerisch hohen Eliminationsraten Ablaufkonzentrationen auftreten, die bedenklich für verschiedene Schutzziele sind. So wurde z.B. für das endokrin wirksame Nonylphenol eine Elimination von z. T. > 90 % erreicht, die Ablaufwerte liegen aber noch oberhalb des 10fachen des ermittelten PNEC Wertes. Somit sind auch hierbei weitere Eliminationsmöglichkeiten zu prüfen.

Tab. 151: Stoffe der Gruppe 2

	Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]	Median Ablaufkonzentration KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]	Median Eliminationsrate KW Düsseldorf/ 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)-fluoranthen	0,02 / <0,02	<0,01 / <0,02	> 50 / -	0,025	QZ GewQV
	Fluoranthen	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

	Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]		Median Ablaufkonzentration KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]		Median Eliminationsrate KW Düsseldorf/ GKW Köln [%]		Qualitätsanforderungen für Gewässer [µg/l]	Quelle
Porg.-FSM	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]
	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 µg/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]

	Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentrationen KW Düsseldorf/ GWK Köln [µg/l]	Median Ablaufkonzentration KW Düsseldorf/ GWK Köln [µg/l]	Median Eliminationsrate KW Düsseldorf/ GWK Köln [%]	Qualitätsanforderungen für Gewässer [µg/l]	Quelle
Estrogene	17-β-Estradiol	War aufgrund der komplexen Stoffmatrix nicht bestimmbar	0,008 / 0,009	- / -		
	Estron		0,012 / 0,018	- / -		
	17-α-Ethinyl-estradiol		0,0086 / 0,0051	- / -		
	Mestranol		0,004 / 0,004	- / -		

In den Tab. 152 sind die Stoffe aufgeführt, für die keine oder nur eine sehr geringe Reduzierung in der Kläranlage aufgetreten ist. Die rechnerisch ermittelte Eliminationsrate liegt dabei in der Regel unterhalb der Analysengenauigkeit, so dass die Elimination als vernachlässigbar zu bezeichnen ist. Zum Teil wurde sogar eine Zunahme der Konzentrationen festgestellt, die zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht näher erklärbar ist. Bei den Stoffen handelt es sich um die chlorierten Vertreter der phosphororganischen Flammenschutzmittel sowie eine Vielzahl der untersuchten Pharmaka.

Zielsetzung ist es, für die Stoffe, bei denen relevante Konzentrationen, auch im Kläranlagenablauf gemessen wurden, eine Verbesserung der Eliminationsleistung zu erreichen. Derartige Untersuchungen sind wegen der betrieblich eingeschränkten Versuchsmöglichkeiten auf den Großkläranlagen nicht durchführbar, sondern werden im Labormaßstab und im halbtechnischen Maßstab durchgeführt.

Tab. 152: Stoffe der Gruppe 3

	Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentration KW Düsseldorf/ GWK Köln [µg/l]	Median Ablaufkonzentration KW Düsseldorf/ GWK Köln [µg/l]	Median Eliminationsrate KW Düsseldorf/ GWK Köln [%]	Qualitätsanforderungen	Quelle
Porg. FSM	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 µg/l duldbare Konzentration	[UBA Forschungsbericht, 2000]

	Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentration KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]	Median Ablaufkonzentration KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]	Median Eliminationsrate KW Düsseldorf/ GKW Köln [%]	Qualitätsanforderungen	Quelle
Pharmaka	Clofibrinsäure	0,10 / 0,16	0,10 / 0,15	0 / 6	PNEC Oberflächen wasser: 0,1 µg/l	[LUA- Brandenburg, 2002]
	Carbamazepin	1,5 / 1,2	1,5 / 1,2	0 / 0	PNEC Oberflächen wasser: 17 µg/l	[LUA- Brandenburg, 2002]
	Clarithromycin	0,30/ 0,51	0,15 / 0,39	~50 / 24	PNEC Oberflächen wasser: 0,006 µg/l	[LUA- Brandenburg, 2002]
	Roxithromycin	0,34 / 0,48	0,28 / 0,38	18 / 21	PNEC Oberflächen wasser: 4 µg/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 Oberflächen wasser: 20 µg/l	[LUA- Brandenburg, 2002]
	Metoprolol	- / 1,5	- / 1,03	- / 31		
	Sulfamethoxazol	- / 1,8	- / 1,3	- / 28	MIC ₅₀ Phatogene Bakterien 0,002-256 mg/l	[Al Ahmad u. a., 1999]
Naproxen	- / 0,57	- / 0,34	- / 40	PNEC Oberflächen -wasser: 28 µg/l	[LUA- Brandenburg, 2002]	

	Bezeichnung des Stoffes	Median Zulaufkonzentration KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]	Median Ablaufkonzentration KW Düsseldorf/ GKW Köln [µg/l]	Median Eliminationsrate KW Düsseldorf/ GKW Köln [%]	Qualitätsanforderungen	Quelle
	Diclofenac	- / 1,9	- / 1,6	- / 18	PNEC Oberflächen wasser: 36 µg/l	[LUA- Brandenburg, 2002]

4.2 Ausblick auf Teil 2 des Forschungsvorhabens

Aus den in Kapitel 1.3 und Kapitel 4.1 vorgestellten Gruppen ergibt sich die weitere Vorgehensweise für den beantragten Teil 2 des Forschungsvorhabens.

Durch die als „vernachlässigbar“ vorgenommene Einstufung der Stoffe der Gruppe 1 konnte die Parameterliste nach dem Prescreening erheblich verkleinert werden.

In der Gruppe 2 werden die Stoffe zusammengefasst, für die Klärungsbedarf bezüglich der genauen Eliminationswege in der Kläranlage besteht. Um diese Elimination genauer zu erfassen, soll das Messprogramm auf den Kläranlagen um mehrere Messstellen erweitert werden, die dann intensiv beprobt und bilanziert werden. Erste Eindrücke des möglichen Verbleibs der Stoffe konnten aus den ausgewerteten Stichproben sowie den bereits vorhandenen Schlammanalysen gewonnen werden. Es zeigte sich aber, dass für eine vollständige Bilanzierung erheblich höherer Probenbedarf notwendig ist. Dabei sollen die bisher nur stichprobenhaft erfassten Stellen des Wasserweges, die internen Ströme des Prozesswassers und die Schlammausträge aus mechanischer und biologischer Reinigung erfasst werden. Neben Abbau- und Sorptionsprozessen sollen auch die mögliche Umwandlung ausgewählter Stoffe der Gruppe 2 in ihre Metabolite untersucht werden.

Für die Stoffe der Gruppe 3, für die keine Elimination nachgewiesen werden konnte, sollen anhand von Versuchen im Labormaßstab und im halbtechnischen Maßstab Möglichkeiten der Elimination aufgezeigt und untersucht werden. Diese Verbesserung kann sich sowohl auf die Erhöhung der Eliminationsleistung insgesamt, als auch auf die Wege der Elimination beziehen. Dabei sollen neben rein betrieblichen Variationen wie z.B. des Fällmittel- und Polymereinsatzes auch neue verfahrenstechnische Möglichkeiten mit einbezogen werden. Neben anderen Verfahren sollen insbesondere der Einsatz der Membrantechnologie und die Verwendung von Adsorptionsmaterialien, wie Aktivkohle und –koks, betrachtet werden. Hierdurch soll eine signifikante Verminderung der abwasserrelevanten gefährlichen Stoffe im Ablauf der Kläranlagen und somit ein nachhaltiger Schutz der Oberflächengewässer erreicht werden.

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.
- 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 Klärschlamm IKZ 12-17: 197. 1995.
- Ahlers, M.; Kuhlmann, B.; Wiggershaus-Eschert, S.; Zulleiseibert, N.: Daten und Informationen zu Wasserinhaltsstoffen, Hrsg.: DVGW e.V. Oldenburg, 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, Hsg.: Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz [EAWAG] und dem Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Bern, 1999
- Behecti, A.; Schramm, K.-W.; Attar, A.; Niederfellner, J. u. 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.
- BLfW: Moderne Wasch- und Reinigungsmittel Umweltwirkungen und Entwicklungstendenzen. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München, 2001.
- Böhm, Eberhard; Fuchs, Stephan u.a.: Bilanzierung des Eintrags prioritärer Schwermetalle ins Gewässer.
- Breitholz, M. u. Al.: 2001. 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.
- Brombach, A.-M.; Hermans, M.; Müller, B.: Industrieabwässer effektiv reinigen. Gas Aktuell 61.37.
- Brüll, U.; Alberti, J.; Furtmann, K.; Phthalatanalytik in Wasser und Sediment, Abstract zum Vortrag auf den Umweltanalytiktagen NRW 2000, <http://lims.uni-duisburg.de/>
- BUA Stoffbericht 93.: Chlorparaffine, Beratungsgremium umweltrelevanter Altstoffe (BUA). 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.
- BUA-Stoffbericht 17: 1,2,4-Trichlorbenzol. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1987.
- 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 62: Hexachlorbutadien. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1991.
- 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 u. 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.; Edenharter, 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.
- 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 EU-Beurteilungsbericht Isoproturon, Rechtliche Regelungen der Europäischen Union zu Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffen, Band D31. Berichte aus der Biologische 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-Römpf, 9. erweiterte und überarbeitete Auflage des Römpf Chemie Lexikons auf CD-ROM, Version1, 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.; Gühr, 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.
- Fooker, C.: u.a.. Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe- Landesweite Untersuchung auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen, 1991 -1996. Schriftenreihe des Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz 123.116-120, 1997.
- Fooker, C.; Gühr, R.; Häckel, 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 Laborlysometern und im Freiland. Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, Forschungsbericht 106 02 005/02, 1982.
- Fromme, H.; Kuchler, 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 1/00.
- Geiger, WF.: 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 16: Grundwasserüberwachungsprogramm Ergebnisse der Beprobung 2000. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 2001.
- Grundwasserschutz 8: Arzneimittelrückstände und endokrin wirkende Stoffe in der aquatischen Umwelt - Literaturrecherche. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 2000.
- 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, Elke: 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. u. Hoekmann, D.: Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. DC: American Chemical Society, Washington 1995.
- Haritopoulou, T.: Polycyclische 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 AGESSA-Workshop, Aachen, Dez. 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://lms.uni-duisburg.de/>
- Holten Lützhof, H.-C.; Halling-Sorensen, B. u. 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 Schutze des Rheins gegen Verunreinigungen.
- 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.
- 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. Oldenburg 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 Gewässer 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).

- Kuch, B.; Körner, W.; Hagemaijer: Monitoring von bromierten Flammschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlamm in Baden-Württemberg, Abschlussbericht FZKA-BWPLUS, Förderkennzeichen BWB 99011#, H. 2001.
- Kuhlmann, B.: Auftreten und Verhalten von Triarylphosphaten und Triaryl-alkylphosphaten 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 polycyclischen 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 a. Main, 1991.
- Metallstatistik, Tabellen 1980 – 1990, Herausgeber: Metallgesellschaft Aktiengesellschaft (78. Jahrgang), Frankfurt a. 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 - Eintragspfade und Gehalte. Forschungszentrum 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 Pflanzenschutzmittel 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 - Umwelttagung 1996 Ulm, Gesellschaft Deutscher Chemiker, 1996.

- Möhle, E.; Horvath, S.; Merz, W.; Metzger, J. W.: Bestimmung von schwer abbaubaren organischen Verbindungen - Identifizierung von Arzneimittelrückständen. *Vom Wasser* 92, 207-223, 1999.
- Müller, B.: Zinnorganische Verbindungen in aquatischen 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. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH, Stuttgart 1991.
- Newland, L.W.; Daum, K.A.: Rewie 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 Parabraunerde aus Löß. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 160, 165-170, 1997.
- Positionspapier des Bundesverbandes der deutschen Gas- und Wasserwirtschaft e.V.: -BGW- zum dritten Arbeitentwurf zur Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie 86/278/EWG. 2002. www.bundesverband-gas-und-wasser.de
- 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. u. 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 Editor 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: Ruhrwassergüte 1995. AWWR Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr, Essen 1995.
- 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.: GWA Band 188, 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. 30/1 - 30/12, Aachen 2002.
- Schulze-Rettmer, R.: Ist der AOW 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. Envi-ron.Contamin.Toxicol.103.Springer Verlag Heidelberg, 1983.
- Spengler, P.: Identifizierung von Verbindungen mit östrogen Wirkung im Abwasser. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Dissertation, 2001.
- Stan, H.-J.; Heberer, T.; Linkerhägner, M.: Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System. Vom Wasser 83, 57-68, 1994.

- Stan, H.-J.; Heberer, T.; Linkerhägner, M.: Identifizierung von 2-(4-Chlorphenoxy)-2-methylpropionsäure im Grundwasser mittels Kapillar-Gaschromatographie mit Atomessmisionsdetektion und Massenspektrometrie. *Vom Wasser* 79, 75-88, 1992.
- Ständige Deutsch-Niederländische Grenzgewässerkommission: Chemische Überwachung des Emsästuars, 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 nonlyphenol. *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.; Haberer, 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.
- 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 A: Pflanzenschutzmittel im Grundwasser, Untersuchungsergebnisse 1996-1999. Umweltbundesamt, 2002.

- Umweltbundesamt B: 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 Berlin.: Erprobung von Zielvorgaben für gefährliche Stoffe an ausgewählten Fließgewässern - Vergleich der Belastungsdaten und Zielvorgaben für Schwermetalle (1991-1994), 1997.
- Umweltbundesamt, Austria A: Sechster Umweltkontrollbericht, UKB 6. Umweltbundesamt Austria, 797 ff, 2001.
- Umweltbundesamt, Austria B: Abwasser und Klärschlamm-Untersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetrieb Simmerling (EbS), Monographien Band 121, Wien, März 2000
- Umweltbundesamt.: Kurzbeschreibung zum Forschungsprojekt FKZ 299 24 284 "Ermittlung der Einträge biologisch schwer abbaubarer Komplexbildner in die Gewässer als Grundlage für die geplante EDTA-Folgeerklärung", 1999.
www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt
- 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.
- Umweltdaten Deutschland 2002: Umweltbundesamt.
- Universität Erlangen: Bericht über das DFG geförderte FAU-Projekt "Weichmacher im menschlichen Körper", 1999. [www.uni-erlangen.de /docs/FAUWWW/Aktuelles/Weichmacher.html](http://www.uni-erlangen.de/docs/FAUWWW/Aktuelles/Weichmacher.html)
- Verband der chemischen Industrie e.V.: Responsible Care, Daten der chemischen Industrie zu Sicherheit, Gesundheit, Umweltschutz. Bericht '97.
- Verbraucherministerium: Persönliche Mitteilung, Dr. Kalisch, Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, 2002.
- Vogle-Heigl-Schäfer.: Handbuch des Umwelt-schutzes. 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.
- 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.

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 Abfall-wirtschaft und Altlasten der TU Dresden, Dresden: Eigenverlag, 146-152, 2002.

Wenzel A., Küchler, T.; Henschel, 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, 1999. <http://www.free.de/WiLa/derik/Dioxine.Teil1.html>

Witte, H.; Langeohl, T.; Offenbächer, 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 Umweltschutz 11/00.:

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

	Verwendung/Einsatz	Summenformel	Mol- masse	CAS	log Pow
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	Nebenprod. D. 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>Naphtalin</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
Tributylzinnhydrid (TBT)	Biozid	C ₁₂ H ₂₈ Sn	291,0	688-73-3	
Trichlorbenzole	Abbauprod. 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. 153: Zusammenfassung der Einzelstoffe des Anhang X der WRRL

Tab. 154: Messdaten des Teils 1 des Forschungsvorhabens, Stand 15.08.2003

(Estrogene: siehe Tab. 155 und Tab. 156)

Tab. 155: Analyseergebnisse für die Estrogene aus den Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Ablauf

Düsseldorf Ablauf (Ablauf Filter)						Estrogene					Gesondert
Probenort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Wassermenge	E2a	E2b	E1	EE2	M	EE2
					m3/d	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
Ablauf Filter	160304271	27.-28.04.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	91550	8	<ng	<ng	<ng	<ng	7,9
Ablauf Filter	160304281	28.-29.04.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	85320	<ng	<ng	11	11	<ng	11,5
Ablauf Filter	160304291	29.-30.04.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	102660	<ng	<ng	14	9	4	9,3
Ablauf Filter	160305041	04.-05.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	81650	<ng	<ng	11	13	<ng	12,9
Ablauf Filter	160305051	05.-06.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	90710	<ng	<ng	12	<ng	<ng	2,7
Ablauf Filter	160305061	06.-07.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	96370	<ng	<ng	<ng	<ng	<ng	<ng
Ablauf Filter	160305071	07.-08.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	88090	<ng	<ng	<ng	<ng	<ng	0,9
NG						7	8	9	8	3	0,5
BG						23	26	30	26	10	1,7

Köln Ablauf (Ablauf Filter)						Estrogene					Gesondert
Probenort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Wassermenge	E2a	E2b	E1	EE2	M	EE2
					m3/d	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
Ablauf Filter	120304271	27.-28.04.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter	<ng	<ng	23	<ng	<ng	13,7
Ablauf Filter	120304281	28.-29.04.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter	8	<ng	19	<ng	<ng	9,0
Ablauf Filter	120304291	29.-30.04.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter	9	10	22	<ng	4	5,8
Ablauf Filter	120305041	04.-05.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter	<ng	<ng	17	<ng	<ng	4,3
Ablauf Filter	120305051	05.-06.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter	<ng	<ng	14	<ng	<ng	<ng
Ablauf Filter	120305061	06.-07.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter	<ng	<ng	13	<ng	<ng	0,6
Ablauf Filter	120305071	07.-08.05.03	07.00 h-07.00 h	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

Tab. 156: Analyseergebnisse für die Estrogene aus den Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim, Zulauf

Düsseldorf Zulauf (Ablauf SF)						Estrogene									
Probenort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Proben-ahmeart	Wassermenge	E2a	E2b	E1	EE2	M					
					m3/d	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L					
Ablauf SF	150304271	27.-28.04.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	91550	Auf Grund der komplexen Matrix konnten keine Estrogen-Konzentrationen ermittelt werden									
Ablauf SF	150304281	28.-29.04.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	85320										
Ablauf SF	150304291	29.-30.04.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	102660										
Ablauf SF	150305041	04.-05.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	81650										
Ablauf SF	150305051	05.-06.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	90710										
Ablauf SF	150305061	06.-07.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	96370										
Ablauf SF	150305071	07.-08.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	88090										
NG															
BG															

Köln Zulauf (Zulauf Gesamt)						Estrogene				
Probenort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Proben-ahmeart	Wassermenge	E2a	E2b	E1	EE2	M
					m3/d	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
Gesamtzulauf	110304271	27.-28.04.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter	Auf Grund der komplexen Matrix konnten keine Estrogen-Konzentrationen ermittelt werden				
Gesamtzulauf	110304281	28.-29.04.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter					
Gesamtzulauf	110304291	29.-30.04.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter					
Gesamtzulauf	110305041	04.-05.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter					
Gesamtzulauf	110305051	05.-06.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter					
Gesamtzulauf	110305061	06.-07.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter					
Gesamtzulauf	110305071	07.-08.05.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	Trockenwetter					
NG										
BG										

Konzentrationen

Düsseldorf Zulauf (Ablauf SF) - Allgemeine Informationen								Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel LUA				Organozinn Verbindungen LUA						Sonstige aus Anhang X										
Messblock	Probenahmeort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	Atrazin [µg/l]	Diuron [µg/l]	Isoproturon [µg/l]	Lindan [µg/l]	Tributylzinn-Kation [µg/l]	Dibutylzinn-Kation [µg/l]	Monobutylzinn-Kation [µg/l]	Tetrabutylzinn [µg/l]	Diocetylzinn-Kation [µg/l]	Tricyclohexylzinn-Kation [µg/l]	Triphenylzinn-Kation [µg/l]	DEHP TÜV [µg/l]	DEHP LUA [µg/l]	Nonylphenol TÜV [µg/l]	Nonylphenol LUA [µg/l]	Nonylphenol INFU [µg/l]	p-tert.-Octylphenol TÜV [µg/l]	p-tert.-Octylphenol LUA [µg/l]	PCP TÜV [µg/l]	PCP LUA [µg/l]	
MB A D'dorf	Ablauf SF	205151	24.-25.06.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA1	95180																					
MB A D'dorf	Ablauf SF	205152	25.-26.06.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA2	99370	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	<0.01	0.06	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			54				2.00			0.04
MB A D'dorf	Ablauf SF	205153	26.-27.06.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA3	100870	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	0.07	0.09	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			62			34.0	2.50			0.05
MB A D'dorf	Ablauf SF	205155	28.-29.06.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA4	98710																					
MB A D'dorf	Ablauf SF	205156	29.-30.06.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA5	89040	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	<0.01	0.10	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			55			41.0	1.90			0.04
MB A D'dorf	Ablauf SF	205157	30.-01.07.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA6	84800	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	<0.01	0.10	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			43			41.0	1.90			0.05
MB A D'dorf	Ablauf SF	205162	05.-06.07.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA7	89240																					
MB A D'dorf	Ablauf SF	205163	06.-07.07.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA8	87500	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	<0.01	0.10	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			27			4.9	0.30			0.05
MB A D'dorf	Ablauf SF	205164	07.-08.07.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA9	81320	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	<0.01	0.10	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			28			38.0	1.10			0.05
MB A D'dorf	Ablauf SF	206077	08.-09.07.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA10	91560	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	<0.01	0.10	0.40	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			36			37.0	1.60			0.06
MB B D'dorf	Ablauf SF	209474	20.-21.10.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DB1	76.950													58.1	52	63.7	170.0	140	2.67	6.30	<0.05	
MB B D'dorf	Ablauf SF	209475	24.-25.10.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DB2	78.500													64.0		8.8			2.15			<0.05
MB B D'dorf	Ablauf SF	209476	26.-27.10.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DB3	164.010													28.4	30	6.0	29.0	13	1.72	5.70	<0.05	
MB B D'dorf	Ablauf SF	209477	28.-29.10.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DB4	89.580													26.2		8.3			1.93			<0.05
MB B D'dorf	Ablauf SF	209478	29.-30.10.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DB5	82.510													27.5		7.8			2.16			<0.05
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302231	23.-24.02.03	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DC1	89.020																					
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302241	24.-25.02.03	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DC2	75.030																					
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302251	25.-26.02.03	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DC3	83.140																					
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302261	26.-27.02.03	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DC4	94.750																					
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303041	04.-05.03.03	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DC5	96.750																					
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303161	16.-17.03.03	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DC6	86.550																					
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303241	24.-25.03.03	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DC7	87.310																					
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303251	25.-26.03.03	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DC8	94.650																					

Median MB A	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	<0.01	0.10	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01									43			38.0			1.90			0.05	
MW MB A	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	<0.02	0.09	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01										62			34.3			1.61			0.05
Maximum MB A	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	0.07	0.10	0.40	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01										62			44.0			2.50			0.06
Median MB B																				28.4	41	8.3	99.5	77	2.15	6.00	<0.05			
MW MB B																				40.8	41	18.9	99.5	77	2.13	6.00	<0.05			
Maximum MB B																				64.0	52	63.7	170.0	140	2.67	6.30	<0.05			
Median MB C																														
MW MB C																														
Maximum MB C																														
Median MB A bis C	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	<0.01	0.10	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01									28.4	43	8.3	38.0	77	2.15	1.90	<0.05			0.05
MW MB A bis MB C	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	<0.02	0.09	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01									40.8	43	18.9	48.8	77	2.13	2.59	<0.05			0.05
Maximum MB A bis MB C	<0.25	<0.25	<0.25	<0.12	0.07	0.10	0.40	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01									64.0	62	63.7	170.0	140	2.67	6.30	<0.05			0.06

Düsseldorf Ablauf (Ablauf Filter) - Allgemeinen Informationen								Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel LUA				Organozinn Verbindungen LUA						Sonstige aus Anhang X												
Messblock	Probenahmeort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	Atrazin [µg/l]	Diuron [µg/l]	Isoproturon [µg/l]	Lindan [µg/l]	Tributylzinn-Kation [µg/l]	Dibutylzinn-Kation [µg/l]	Monobutylzinn-Kation [µg/l]	Tetrabutylzinn [µg/l]	Diocetylzinn-Kation [µg/l]	Tricyclohexylzinn-Kation [µg/l]	Triphenylzinn-Kation [µg/l]	DEHP TÜV [µg/l]	DEHP LUA [µg/l]	Nonylphenol TÜV [µg/l]	Nonylphenol LUA [µg/l]	Nonylphenol INFU [µg/l]	p-tert.-Octylphenol TÜV [µg/l]	p-tert.-Octylphenol LUA [µg/l]	PCP TÜV [µg/l]	PCP LUA [µg/l]			
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205137	24.-25.06.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA1	95180																							
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205138	25.-26.06.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA2	99370	<0.1	<0.1	<0.1	<0.12	<0.01	<0.01	0.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			0.077			2.70	0.20				0.03	
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205139	26.-27.06.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA3	100870	<0.1	<0.1	<0.1	<0.12	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			0.160			4.10	0.20				0.03	
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205141	28.-29.06.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA4	98710																							
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205142	29.-30.06.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA5	89040	<0.1	<0.1	<0.1	<0.12	<0.01	<0.01	0.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			0.170			2.80	<0.10				0.04	
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205143	30.-01.07.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA6	84800	<0.1	<0.1	<0.1	<0.12	<0.01	<0.01	0.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			0.190			3.10	0.20				0.04	
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205148	05.-06.07.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA7	89240																							
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205149	06.-07.07.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA8	87500	<0.1	0.5	<0.1	<0.12	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			0.250			4.00	<0.10				0.02	
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205150	07.-08.07.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA9	81320	<0.1	<0.1	<0.1	<0.12	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			0.300			3.90	<0.10				0.02	
MB A D'dorf	Ablauf Filter	206081	08.-09.07.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DA10	91560	<0.1	0.2	<0.1	<0.12	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01			0.320			5.40	<0.10				0.02	
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209479	20.-21.10.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DB1	76.950													0.69	0.085	0.63	0.88	1.3	0.042	0.40	<0.005			
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209480	24.-25.10.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DB2	78.500													0.86	0.063	0.30	0.40	2.6	0.046	0.40	<0.005			
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209481	26.-27.10.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DB3	164.010													1.47		0.37			0.024		<0.005			
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209482	28.-29.10.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DB4	89.580													1.04		0.44			0.023	<0.05	<0.005			
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209483	29.-30.10.02	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DB5	82.510													1.47		0.37			0.025	<0.05	<0.005			
MB C D'dorf	Ablauf Filter	160302231	23.-24.02.03	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DC1	89.020																							
MB C D'dorf	Ablauf Filter	160302241	24.-25.02.03	07.00 h.-07.00 h	24 MP zp	DC2	75.030																							
MB C D'dorf	Ablauf Filter	160302251	25.-26.0																											

Frachten

Düsseldorf Zulauf (Ablauf SF) - Allgemeine Informationen								Pharmaka																													
Messblock	Probenahmeort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	Clarithromycin UMSICHT	Clarithromycin LUA	Erythromycin LUA	Roxithromycin UMSICHT	Roxithromycin LUA	Sulfadiazin LUA	Sulfamethazin LUA	Sulfamethoxazol LUA	Trimethoprim LUA	Clofibrinsäure UMSICHT	Clofibrinsäure LUA	Carbamazepin UMSICHT	Carbamazepin LUA	Clarithromycin LUA	Atenolol LUA	Bisoprolol LUA	Metoprolol LUA	Nadolol LUA	Propranolol UMSICHT	Propranolol LUA	Sotalol LUA	Phenazon LUA	Bezafibrat LUA	Naproxen LUA	Diclofenac LUA	Ibuprofen LUA				
MB A D'dorf	Ablauf SF	205151	24-25.06.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA1	95180																														
MB A D'dorf	Ablauf SF	205152	25-26.06.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA2	99370																														
MB A D'dorf	Ablauf SF	205153	26-27.06.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA3	100870																														
MB A D'dorf	Ablauf SF	205155	28-29.06.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA4	98710																														
MB A D'dorf	Ablauf SF	205156	29-30.06.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA5	89040																														
MB A D'dorf	Ablauf SF	205157	30-01.07.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA6	84800																														
MB A D'dorf	Ablauf SF	205162	05-06.07.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA7	89240																														
MB A D'dorf	Ablauf SF	205163	06-07.07.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA8	87500																														
MB A D'dorf	Ablauf SF	205164	07-08.07.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA9	81320																														
MB A D'dorf	Ablauf SF	206077	08-09.07.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA10	91560																														
MB B D'dorf	Ablauf SF	209474	20-21.10.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DB1	76.950											4.771		107.7																	
MB B D'dorf	Ablauf SF	209475	24-25.10.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DB2	78.500											5.338		125.6																	
MB B D'dorf	Ablauf SF	209476	26-27.10.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DB3	164.010											8.693		262.4																	
MB B D'dorf	Ablauf SF	209477	28-29.10.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DB4	89.580											5.644		125.4																	
MB B D'dorf	Ablauf SF	209478	29-30.10.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DB5	82.510											4.621		123.8																	
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302231	23-24.02.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC1	89.020																														
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302241	24-25.02.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC2	75.030																														
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302251	25-26.02.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC3	83.140	25.77			69.01									124.0							4.07										
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302261	26-27.02.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC4	94.750	36.01			75.80									271.4							12.09										
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303041	04-05.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC5	96.750	30.96			53.21									55.6							6.18										
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303161	16-17.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC6	86.550																														
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303241	24-25.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC7	87.310	26.19	13.97	16.59	61.99	30.56	<4.37	<4.37	54.13	14.84	26.39	9.604	128.2	131.0	13.97	84.69	<4.37	113.5	<4.37	3.99	<4.37	157.2	4.98	305.6	29.69	104.77	244.47				
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303251	25-26.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC8	94.650	6.63	13.25	17.98	21.77	30.29	<4.73	<4.73	64.36	20.82	14.28	9.465	140.8	132.5	13.25	90.86	<4.73	94.7	<4.73	9.02	<4.73	160.9	84.24	255.6	28.40	94.65	255.56				

Median MB A																																						
MW MB A																																						
Maximum MB A																																						
Median MB B																		5.338		125.4							<8.25											
MW MB B																		5.813		149.0							<9.83											
Maximum MB B																		8.693		262.4							<16.40											
Median MB C	26.19	13.61	17.29	61.99	30.42	<4.55	<4.55	59.25	17.83	36.69	9.535	128.2	131.7	13.61	87.78	<4.55	104.1	<4.55	6.18	<4.55	159.0	44.61	280.6	29.04	99.71	250.01												
MW MB C	25.11	13.61	17.29	56.36	30.42	<4.55	<4.55	59.25	17.83	42.04	9.535	144.0	131.7	13.61	87.78	<4.55	104.1	<4.55	7.07	<4.55	159.0	44.61	280.6	29.04	99.71	250.01												
Maximum MB C	36.01	13.97	17.98	75.80	30.56	<4.73	<4.73	64.36	20.82	80.50	9.604	271.4	132.5	13.97	90.86	<4.73	113.5	<4.73	12.09	<4.73	160.9	84.24	305.6	29.69	104.77	255.56												
Median MB A bis C	26.19	13.61	17.29	61.99	30.42	<4.55	<4.55	59.25	17.83	36.69	9.535	128.2	125.6	13.61	87.78	<4.55	104.1	<4.55	6.18	<4.55	159.0	44.61	280.6	29.04	99.71	250.01												
MW MB A bis MB C	25.11	13.61	17.29	56.36	30.42	<4.55	<4.55	59.25	17.83	42.04	9.535	144.0	144.1	13.61	87.78	<4.55	104.1	<4.55	7.07	<4.55	159.0	44.61	280.6	29.04	99.71	250.01												
Maximum MB A bis MB C	36.01	13.97	17.98	75.80	30.56	<4.73	<4.73	64.36	20.82	80.50	9.604	271.4	262.4	13.97	90.86	<4.73	113.5	<4.73	12.09	<4.73	160.9	84.24	305.6	29.69	104.77	255.56												

Düsseldorf Ablauf (Ablauf Filter) - Allgemeinen Informationen								Pharmaka																													
Messblock	Probenahmeort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	Clarithromycin UMSICHT	Clarithromycin LUA	Erythromycin LUA	Roxithromycin UMSICHT	Roxithromycin LUA	Sulfadiazin LUA	Sulfamethazin LUA	Sulfamethoxazol LUA	Trimethoprim LUA	Clofibrinsäure UMSICHT	Clofibrinsäure LUA	Carbamazepin UMSICHT	Carbamazepin LUA	Clarithromycin LUA	Atenolol LUA	Bisoprolol LUA	Metoprolol LUA	Nadolol LUA	Propranolol UMSICHT	Propranolol LUA	Sotalol LUA	Phenazon LUA	Bezafibrat LUA	Naproxen LUA	Diclofenac LUA	Ibuprofen LUA				
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205137	24-25.06.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA1	95180																														
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205138	25-26.06.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA2	99370																														
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205139	26-27.06.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA3	100870																														
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205141	28-29.06.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA4	98710																														
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205142	29-30.06.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA5	89040																														
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205143	30-01.07.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA6	84800																														
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205148	05-06.07.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA7	89240																														
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205149	06-07.07.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA8	87500																														
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205150	07-08.07.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA9	81320																														
MB A D'dorf	Ablauf Filter	206081	08-09.07.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DA10	91560																														
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209479	20-21.10.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DB1	76.950											4.08		100.04																	
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209480	24-25.10.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DB2	78.500											5.57		109.90																	
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209481	26-27.10.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DB3	164.010											10.17		196.81																	
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209482	28-29.10.02	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DB4	89.580											4.48		98.54																	
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209483	29-30.10.02	0																																	

Konzentrationen

Düsseldorf Zulauf (Ablauf SF) - Allgemeine Informationen								P-org FSM INFU							Moschusduftstoffe INFU				Lineare Alkylbenzolsulfonate LUA					Sonstige Stoffe INFU		
Messblock	Probenahmeort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	TCPP [µg/l]	TIBP [µg/l]	TnBP [µg/l]	TCEP [µg/l]	TDCP [µg/l]	TPP [µg/l]	TBEP [µg/l]	HHCb: Galaxolide PCM [µg/l]	AHTN: Tonalide PCM [µg/l]	Moschus-Xylol NM [µg/l]	Moschus-Keton NM [µg/l]	LAS C10 [µg/l]	LAS C11 [µg/l]	LAS C12 [µg/l]	LAS C13 [µg/l]	Summe LAS [µg/l]	Bisphenol A [µg/l]	Triclosan [µg/l]	
MB A D'dorf	Ablauf SF	205151	24.-25.06.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA1	95180																			
MB A D'dorf	Ablauf SF	205152	25.-26.06.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA2	99370												1100	2500	1500	960	6000			
MB A D'dorf	Ablauf SF	205153	26.-27.06.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA3	100870												1300	2600	1700	1100	6700			
MB A D'dorf	Ablauf SF	205155	28.-29.06.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA4	98710																			
MB A D'dorf	Ablauf SF	205156	29.-30.06.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA5	89040												1200	2400	1400	840	5800			
MB A D'dorf	Ablauf SF	205157	30.-01.07.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA6	84800												950	2000	1100	680	4700			
MB A D'dorf	Ablauf SF	205162	05.-06.07.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA7	89240																			
MB A D'dorf	Ablauf SF	205163	06.-07.07.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA8	87500												1600	3500	2700	1700	9400			
MB A D'dorf	Ablauf SF	205164	07.-08.07.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA9	81320												1400	3100	2100	1400	8000			
MB A D'dorf	Ablauf SF	206077	08.-09.07.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA10	91560												1600	3600	2500	1700	9400			
MB B D'dorf	Ablauf SF	209474	20.-21.10.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DB1	76.950	0.665	1.850	1.700	0.231	0.069	0.144	4.1	2.836	0.678	0.028	0.095							18.5	1.561
MB B D'dorf	Ablauf SF	209475	24.-25.10.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DB2	78.500	0.801	2.238	1.026	0.218	0.067	0.087	31.5	2.401	0.663	0.027	0.075							7.2	1.793
MB B D'dorf	Ablauf SF	209476	26.-27.10.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DB3	164.010	0.687	1.917	0.825	0.406	0.139	0.136	25.0	2.376	0.630	0.026	0.115							11.5	1.462
MB B D'dorf	Ablauf SF	209477	28.-29.10.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DB4	89.580	0.915	2.578	0.959	0.410	1.353	0.123	25.0	2.213	0.651	0.026	0.135							13.0	1.596
MB B D'dorf	Ablauf SF	209478	29.-30.10.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DB5	82.510	1.008	1.614	0.836	0.234	0.462	0.114	27.5	2.287	0.648	0.025	0.117							13.0	1.711
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302231	23.-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DC1	89.020	0.931	0.700	0.200	0.235	0.041	0.083	1.7	2.770	0.604	0.025	0.038							9.3	4.411
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302241	24.-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DC2	75.030	1.207	0.405	0.093	0.150	0.091	0.071	8.05	3.138	0.749	0.031	0.046							14.0	5.788
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302251	25.-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DC3	83.140	1.010	0.695	0.140	0.145	0.190	0.135	3.5	2.542	0.815	0.023	0.039							6.0	4.849
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302261	26.-27.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DC4	94.750	1.258	0.455	0.370	0.125	0.250	0.082	2.5	1.965	0.466	0.018	0.032							3.0	3.790
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303041	04.-05.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DC5	96.750	1.106	0.915	0.360	0.200	0.051	0.080	2.65	2.867	0.664	0.032	0.049							6.3	5.852
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303161	16.-17.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DC6	86.550																			
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303241	24.-25.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DC7	87.310	1.489	1.200	0.330	0.245	0.049	0.051	2.1	2.860	0.669	0.025	0.040							91.0	6.506
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303251	25.-26.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DC8	94.650	1.414	1.500	0.325	0.170	0.044	0.057	7.45	1.652	0.411	0.017	0.031							31.0	4.012

Median MB A																			1300	2600	1700	1100	6700			
MW MB A																			1307	2814	1857	1197	7143			
Maximum MB A																			1600	3600	2700	1700	9400			
Median MB B	0.801	1.917	0.959	0.234	0.139	0.123	25.0	2.376	0.651	0.026	0.115														13.0	1.596
MW MB B	0.815	2.039	1.069	0.300	0.418	0.121	22.8	2.423	0.654	0.026	0.107														12.6	1.625
Maximum MB B	1.008	2.578	1.700	0.410	1.353	0.144	31.5	2.836	0.678	0.028	0.135														18.5	1.793
Median MB C	1.207	0.700	0.325	0.170	0.051	0.080	2.7	2.770	0.615	0.025	0.039														9.3	4.849
MW MB C	1.202	0.839	0.260	0.181	0.102	0.080	4.0	2.542	0.597	0.024	0.039														22.9	5.030
Maximum MB C	1.489	1.500	0.370	0.245	0.250	0.135	8.1	3.138	0.749	0.032	0.049														91.0	6.506
Median MB A bis C	1.009	1.350	0.365	0.224	0.080	0.085	5.8	2.471	0.650	0.025	0.048							1300	2600	1700	1100	6700		12.3	3.901	
MW MB A bis C	1.041	1.339	0.597	0.231	0.234	0.097	11.8	2.492	0.621	0.025	0.068							1307	2814	1857	1197	7143		18.6	3.611	
Maximum MB A bis C	1.489	2.578	1.700	0.410	1.353	0.144	31.5	3.138	0.749	0.032	0.135							1600	3600	2700	1700	9400		91.0	6.506	

Düsseldorf Ablauf (Ablauf Filter) - Allgemeinen Informationen								P-org FSM INFU							Moschusduftstoffe INFU				Lineare Alkylbenzolsulfonate LUA					Sonstige Stoffe INFU		
Messblock	Probenahmeort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	TCPP [µg/l]	TIBP [µg/l]	TnBP [µg/l]	TCEP [µg/l]	TDCP [µg/l]	TPP [µg/l]	TBEP [µg/l]	HHCb: Galaxolide PCM [µg/l]	AHTN: Tonalide PCM [µg/l]	Moschus-Xylol NM [µg/l]	Moschus-Keton NM [µg/l]	LAS C10 [µg/l]	LAS C11 [µg/l]	LAS C12 [µg/l]	LAS C13 [µg/l]	Summe LAS [µg/l]	Bisphenol A [µg/l]	Triclosan [µg/l]	
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205137	24.-25.06.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA1	95180																			
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205138	25.-26.06.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA2	99370													12.0	<5	<5	<5	<25		
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205139	26.-27.06.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA3	100870													11.0	<5	<5	<5	<25		
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205141	28.-29.06.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA4	98710																			
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205142	29.-30.06.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA5	89040													12.0	<5	<5	<5	<25		
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205143	30.-01.07.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA6	84800													8.4	<5	<5	<5	<25		
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205148	05.-06.07.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA7	89240																			
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205149	06.-07.07.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA8	87500													10.0	<5	<5	<5	<25		
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205150	07.-08.07.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA9	81320													14.0	<5	<5	<5	<25		
MB A D'dorf	Ablauf Filter	206081	08.-09.07.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DA10	91560													14.0	<5	<5	<5	<25		
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209479	20.-21.10.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DB1	76.950	0.814	0.090	0.236	0.314	0.090	<0.01	<0.100	0.635	0.161	0.0040	0.020							0.3	0.105
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209480	24.-25.10.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DB2	78.500	0.911	0.069	0.056	0.343	0.084	<0.01	0.515	0.591	0.141	0.0033	0.020							<0.2	0.099
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209481	26.-27.10.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DB3	164.010	0.727	0.086	0.044	0.293	0.087	<0.01	<0.100	0.596	0.142	0.0033	0.017							0.4	0.093
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209482	28.-29.10.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DB4	89.580	0.669	0.062	0.044	0.321	0.112	<0.01	<0.100	0.614	0.148	0.0034	0.020							<0.2	0.135
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209483	29.-30.10.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DB5	82.510	0.742	0.065	0.034	0.285	0.281	<0.01	<0.100	0.577	0.130	0.0035	0.017							0.2	0.091
MB C D'dorf	Ablauf Filter	150302231	23.-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DC1	89.020	1.050	0.042	0.090	0.315	0.078	0.025	0.081	1.079	0.257	<0.003	0.036							<0.3	0.141
MB C D'dorf	Ablauf Filter	150302241	24.-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DC2	75.030	0.935	0.108	0.068	0.390	0.091	0.031	1.225	1.050	0.247	<0.002	0.034							<0.3	0.101
MB C D'dorf	Ablauf Filter	150302251	25.-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DC3	83.140	1.076	0.073	0.087	0.320	0.115	0.018	0.930	1.036	0.237	<0.002	0.034							<0.3	0.133
MB C D'dorf	Ablauf Filter	150302261	26.-27.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	DC4	94.750	1.742	0.130	0.160	0.310	0.175	0.019	0.160	1.135	0.240	<									

Frachten

Düsseldorf Zulauf (Ablauf SF) - Allgemeine Informationen								P-org FSM INFU							Moschusduftstoffe INFU				Lineare Alkylbenzolsulfonate LUA					Sonstige Stoffe INFU		
Messblock	Probenahmeort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	TCPP [g/d]	TIBP [g/d]	TnBP [g/d]	TCEP [g/d]	TDCP [g/d]	TPP [g/d]	TBEP [g/d]	HHCB: Galaxolide PCM [g/d]	AHTN: Tonalide PCM [g/d]	Moschus-Xylol NM [g/d]	Moschus-Keton NM [g/d]	LAS C10 [kg/d]	LAS C11 [kg/d]	LAS C12 [kg/d]	LAS C13 [kg/d]	Summe LAS [kg/d]	Bisphenol A [g/d]	Triclosan [g/d]	
MB A D'dorf	Ablauf SF	205151	24.-25.06.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA1	95180																			
MB A D'dorf	Ablauf SF	205152	25.-26.06.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA2	99370													109.31	248.43	149.06	95.40	596.22		
MB A D'dorf	Ablauf SF	205153	26.-27.06.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA3	100870													131.13	262.26	171.48	110.96	675.83		
MB A D'dorf	Ablauf SF	205155	28.-29.06.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA4	98710																			
MB A D'dorf	Ablauf SF	205156	29.-30.06.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA5	89040													106.85	213.70	124.66	74.79	516.43		
MB A D'dorf	Ablauf SF	205157	30.-01.07.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA6	84800													80.56	169.60	93.28	57.66	398.56		
MB A D'dorf	Ablauf SF	205162	05.-06.07.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA7	89240																			
MB A D'dorf	Ablauf SF	205163	06.-07.07.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA8	87500													140.00	306.25	236.25	148.75	822.50		
MB A D'dorf	Ablauf SF	205164	07.-08.07.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA9	81320													113.85	252.09	170.77	113.85	650.56		
MB A D'dorf	Ablauf SF	206077	08.-09.07.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA10	91560													146.50	329.62	228.90	155.65	860.66		
MB B D'dorf	Ablauf SF	209474	20.-21.10.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DB1	76.950	51.17	142.36	130.82	17.78	5.31	11.08	315.50	218.24	52.14	2.16	7.31							1423.58	120.12
MB B D'dorf	Ablauf SF	209475	24.-25.10.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DB2	78.500	62.88	175.68	80.54	17.07	5.26	6.83	2472.75	168.46	52.01	2.14	5.89							561.28	140.75
MB B D'dorf	Ablauf SF	209476	26.-27.10.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DB3	164.010	112.67	314.33	135.31	66.59	22.72	22.31	4100.25	389.75	103.41	4.28	18.86							1886.12	239.78
MB B D'dorf	Ablauf SF	209477	28.-29.10.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DB4	89.580	81.97	230.89	85.86	36.68	121.20	10.97	2239.50	198.21	58.35	2.30	12.09							1164.54	142.97
MB B D'dorf	Ablauf SF	209478	29.-30.10.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DB5	82.510	83.17	133.13	68.98	19.31	38.08	9.36	2269.03	188.71	53.46	2.07	9.65							1072.63	141.17
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302231	23.-24.02.03	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DC1	89.020	82.88	62.31	17.80	20.92	3.65	7.39	151.33	246.59	53.77	2.23	3.98							827.89	392.67
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302241	24.-25.02.03	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DC2	75.300	90.56	30.39	6.98	11.25	6.83	5.33	603.99	235.44	56.20	2.33	3.45							1050.42	434.27
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302251	25.-26.02.03	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DC3	83.140	83.97	57.78	11.64	12.06	15.80	11.22	290.99	211.34	51.13	1.91	3.24							494.68	403.15
MB C D'dorf	Ablauf SF	150302261	26.-27.02.03	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DC4	94.750	119.20	43.11	35.06	11.84	23.69	7.77	236.88	186.18	44.15	1.71	3.03							284.25	359.10
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303041	04.-05.03.03	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DC5	96.750	107.01	88.53	34.83	19.35	4.93	7.74	256.39	277.38	64.24	3.10	4.74							609.53	566.18
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303161	16.-17.03.03	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DC6	86.550																			
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303241	24.-25.03.03	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DC7	87.310	130.00	104.77	28.81	21.39	4.28	4.45	183.35	249.71	58.41	2.18	3.49							7945.21	568.04
MB C D'dorf	Ablauf SF	150303251	25.-26.03.03	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DC8	94.650	133.84	141.98	30.76	16.09	4.16	5.40	705.14	156.36	38.90	1.61	2.93							2934.15	379.74

Median MB A																			113.85	252.09	170.77	110.96	650.56			
MW MB A																				118.31	254.56	167.77	108.15	645.82		
Maximum MB A																				146.50	329.62	236.25	155.65	860.66		
Median MB B	81.97	175.68	85.86	19.31	22.72	10.97	2269.03	198.21	53.46	2.16	9.65													1164.54	141.17	
MW MB B	78.37	199.28	100.30	31.49	38.51	12.11	2279.40	236.68	63.87	2.59	10.76													1221.63	156.96	
Maximum MB B	112.67	314.33	135.31	66.59	121.20	22.31	4100.25	389.75	103.41	4.28	18.86													1886.12	239.78	
Median MB C	107.01	62.31	28.81	16.09	4.93	7.39	256.39	235.44	53.77	2.18	3.38													827.89	403.15	
MW MB C	106.78	75.55	23.70	16.13	9.05	7.04	346.87	223.29	52.40	2.15	3.47													2020.87	443.31	
Maximum MB C	133.84	141.98	35.06	21.39	23.69	11.22	705.14	277.38	64.24	3.10	4.74													7945.21	568.04	
Median MB A bis C	87.27	118.95	34.94	18.54	6.07	7.75	459.74	214.79	53.61	2.17	4.12								113.85	252.09	170.77	110.96	650.56	1061.53	369.42	
MW MB A bis C	94.94	127.10	55.62	22.53	21.33	9.15	1152.09	228.87	57.18	2.33	6.51								118.31	254.56	167.77	108.15	645.82	1687.85	324.00	
Maximum MB A bis C	133.84	314.33	135.31	66.59	121.20	22.31	4100.25	389.75	103.41	4.28	18.86								146.50	329.62	236.25	155.65	860.66	7945.21	568.04	

Düsseldorf Ablauf (Ablauf Filter) - Allgemeinen Informationen								P-org FSM INFU							Moschusduftstoffe INFU				Lineare Alkylbenzolsulfonate LUA					Sonstige Stoffe INFU		
Messblock	Probenahmeort	Probennummer DPU	Probenahmedatum	Probenahmezeit	Probenahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	TCPP [g/d]	TIBP [g/d]	TnBP [g/d]	TCEP [g/d]	TDCP [g/d]	TPP [g/d]	TBEP [g/d]	HHCB: Galaxolide [g/d]	AHTN: Tonalide [g/d]	Moschus-Xylol [g/d]	Moschus-Keton [g/d]	LAS C10 [kg/d]	LAS C11 [kg/d]	LAS C12 [kg/d]	LAS C13 [kg/d]	Summe LAS [kg/d]	Bisphenol A [g/d]	Triclosan [g/d]	
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205137	24.-25.06.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA1	95180																			
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205138	25.-26.06.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA2	99370													1.2	<0.5	<0.5	<0.5	<2.5		
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205139	26.-27.06.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA3	100870													1.1	<0.5	<0.5	<0.5	<2.5		
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205141	28.-29.06.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA4	98710													1.1	<0.4	<0.4	<0.4	<2.2		
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205142	29.-30.06.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA5	89040													0.7	<0.4	<0.4	<0.4	<2.1		
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205148	05.-06.07.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA7	89240																			
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205149	06.-07.07.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA8	87500													0.9	<0.4	<0.4	<0.4	<2.2		
MB A D'dorf	Ablauf Filter	205150	07.-08.07.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA9	81320													1.1	<0.4	<0.4	<0.4	<2.0		
MB A D'dorf	Ablauf Filter	206081	08.-09.07.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DA10	91560													1.3	<0.5	<0.5	<0.5	<2.3		
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209479	20.-21.10.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DB1	76.950	62.64	6.93	18.12	24.16	6.93	<0.77	<7.70	48.86	12.39	0.30	1.57							23.09	8.08
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209480	24.-25.10.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DB2	78.500	71.51	5.42	4.36	26.93	6.55	<0.79	40.43	46.39	11.07	0.26	1.57							<15.70	7.77
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209481	26.-27.10.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DB3	164.010	119.24	14.10	7.13	48.05	14.19	<1.64	<16.40	96.11	23.29	0.54	2.79							65.60	15.25
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209482	28.-29.10.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DB4	89.580	59.93	5.51	3.90	28.71	9.99	<0.90	<8.96	55.00	13.26	0.30	1.79							<17.92	12.09
MB B D'dorf	Ablauf Filter	209483	29.-30.10.02	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DB5	82.510	61.22	5.36	2.76	23.47	23.19	<0.83	<8.25	47.61	10.73	0.29	1.40							16.50	7.51
MB C D'dorf	Ablauf Filter	160302231	23.-24.02.03	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DC1	89.020	93.47	3.74	8.01	28.04	8.94	2.23	7.21	96.05	22.88	<0.27	3.20							<26.71	12.55
MB C D'dorf	Ablauf Filter	160302241	24.-25.02.03	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DC2	75.030	70.15	8.10	5.10	29.26	6.83	2.33	91.91	78.78	18.53	<0.15	2.55							<22.51	7.58
MB C D'dorf	Ablauf Filter	160302251	25.-26.02.03	07.00 h - 07.00 h	24 MP zp	DC3	83.140	89.46	6.07	7.23	26.80	9.56	1.50	77.32	86.13	19.70	<0.17	2.83							<24.94	11.06
MB C D'dorf	Ablauf Filter	160302261	26.-27.02.03	07.00 h -																						

Düsseldorf Stichproben (Ablauf VK) Allgemeine Informationen								Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel				Zinnorganika						Sonstige aus Anhang X									
Messblock	Probenahmeort	Probennummer DPU	Probenahme-datum	Probenahme-zeit	Probe-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	Atrazin [µg/l]	Diuron [µg/l]	Isoproturon [µg/l]	Lindan [µg/l]	Tributylzinn-Kation [µg/l]	Dibutylzinn-Kation [µg/l]	Monobutyl-zinn-Kation [µg/l]	Tetrabutyl-zinn [µg/l]	Diocetylzinn-Kation [µg/l]	Tricyclohexyl-zinn-Kation [µg/l]	Triphenylzinn-Kation [µg/l]	DEHP TÜV [µg/l]	DEHP LUA [µg/l]	Nonylphenol TÜV [µg/l]	Nonylphenol LUA [µg/l]	p-tert.-Octylphenol TÜV [µg/l]	p-tert.-Octylphenol LUA [µg/l]	PCP TÜV [µg/l]	PCP LUA [µg/l]	
MB A D'dorf	Ablauf Vorklarung	205756	25.06.02	10:40	SP	DA11	99,370	<0,25	<0,25	<0,25	<0,12	<0,01	0,07	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	5,40		24,00		1,50		<0,01	
MB A D'dorf	Ablauf Vorklarung	205757	04.07.02	15:20	SP	DA12	153,040	<0,25	<0,25	<0,25	<0,12	<0,01	0,06	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	13,00		9,40		1,40			0,02	
MB C D'dorf	Ablauf Vorklarung	190303101	10.03.03	11:45	SP	DC9																					
MB C D'dorf	Ablauf Vorklarung	190303121	12.03.03	15:30	SP	DC10																					
MB C D'dorf	Ablauf Vorklarung	190303181	18.03.03	10:15	SP	DC11	102670																				
MB C D'dorf	Ablauf Vorklarung	190303191	19.03.03	15:00	SP	DC12	107150																				

Düsseldorf Stichproben (Zul. Filtration) Allgemeine Informationen								Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel				Zinnorganika						Sonstige aus Anhang X									
Messblock	Probenahmeort	Probennummer DPU	Probenahme-datum	Probenahme-zeit	Probe-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	Atrazin [µg/l]	Diuron [µg/l]	Isoproturon [µg/l]	Lindan [µg/l]	Tributylzinn-Kation [µg/l]	Dibutylzinn-Kation [µg/l]	Monobutyl-zinn-Kation [µg/l]	Tetrabutyl-zinn [µg/l]	Diocetylzinn-Kation [µg/l]	Tricyclohexyl-zinn-Kation [µg/l]	Triphenylzinn-Kation [µg/l]	DEHP TÜV [µg/l]	DEHP LUA [µg/l]	Nonylphenol TÜV [µg/l]	Nonylphenol LUA [µg/l]	p-tert.-Octylphenol TÜV [µg/l]	p-tert.-Octylphenol LUA [µg/l]	PCP TÜV [µg/l]	PCP LUA [µg/l]	
MB A D'dorf	Zulauf Filtration	205758	25.06.02	10:30	SP	DA11	99,370	<0,1	<0,1	<0,1	<0,12	<0,01	<0,01	0,07	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		0,22		11,00		0,90			0,04
MB A D'dorf	Zulauf Filtration	205759	04.07.02	15:10	SP	DA12	153,040	<0,1	0,3	<0,1	<0,12	<0,01	<0,01	0,07	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		0,40		0,70		0,20			0,02
MB B D'dorf	Zulauf Filtration	209499	12.11.02	11:45	SP	DB6	89,170												1,19		0,75		0,6			<0,005	
MB C D'dorf	Zulauf Filtration	200303101	10.03.03		SP	DC9																					
MB C D'dorf	Zulauf Filtration	200303121	12.03.03		SP	DC10																					
MB C D'dorf	Zulauf Filtration	200303181	18.03.03		SP	DC11	102670																				
MB C D'dorf	Zulauf Filtration	200303191	19.03.03		SP	DC12	107150																				

Düsseldorf Stichproben (Zulauf HS Süd) Allgemeine Informationen								Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel				Zinnorganika						Sonstige aus Anhang X									
Messblock	Probenahmeort	Probennummer DPU	Probenahme-datum	Probenahme-zeit	Probe-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	Atrazin [µg/l]	Diuron [µg/l]	Isoproturon [µg/l]	Lindan [µg/l]	Tributylzinn-Kation [µg/l]	Dibutylzinn-Kation [µg/l]	Monobutyl-zinn-Kation [µg/l]	Tetrabutyl-zinn [µg/l]	Diocetylzinn-Kation [µg/l]	Tricyclohexyl-zinn-Kation [µg/l]	Triphenylzinn-Kation [µg/l]	DEHP TÜV [µg/l]	DEHP LUA [µg/l]	Nonylphenol TÜV [µg/l]	Nonylphenol LUA [µg/l]	p-tert.-Octylphenol TÜV [µg/l]	p-tert.-Octylphenol LUA [µg/l]	PCP TÜV [µg/l]	PCP LUA [µg/l]	
MB A D'dorf	Zulauf HS Süd (i)	205760	02.07.02	7:12	SP	DA13	123,040	<0,25	<0,25	<0,25	<0,12	<0,01	0,10	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		9,75	24	2,75	11,00	7,9	<0,10	0,17	<0,01
MB B D'dorf	Zulauf HS Süd	209498	12.11.02	11:30	SP	DB6	89,170																				
MB C D'dorf	Zulauf HS Süd	170303171	17.-18.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC13	94,220																				
MB C D'dorf	Zulauf HS Süd	170303181	18.-19.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC14	102,670																				
MB C D'dorf	Zulauf HS Süd	170303191	19.-20.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC15	107,150																				
MB C D'dorf	Zulauf HS Süd	170303201	20.-21.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC16	82,640																				
MB C D'dorf	Zulauf HS Süd	170303241	24.-25.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC17	87,310													53		132	337	0,38	0,44		
MB C D'dorf	Zulauf HS Süd	170303251	25.-26.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC18	94,650													91,5		218	591	1,02	1,65		

Düsseldorf Stichproben (Zulauf HS Mitte) Allgemeine Informationen								Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel				Zinnorganika						Sonstige aus Anhang X									
Messblock	Probenahmeort	Probennummer DPU	Probenahme-datum	Probenahme-zeit	Probe-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	Atrazin [µg/l]	Diuron [µg/l]	Isoproturon [µg/l]	Lindan [µg/l]	Tributylzinn-Kation [µg/l]	Dibutylzinn-Kation [µg/l]	Monobutyl-zinn-Kation [µg/l]	Tetrabutyl-zinn [µg/l]	Diocetylzinn-Kation [µg/l]	Tricyclohexyl-zinn-Kation [µg/l]	Triphenylzinn-Kation [µg/l]	DEHP TÜV [µg/l]	DEHP LUA [µg/l]	Nonylphenol TÜV [µg/l]	Nonylphenol LUA [µg/l]	p-tert.-Octylphenol TÜV [µg/l]	p-tert.-Octylphenol LUA [µg/l]	PCP TÜV [µg/l]	PCP LUA [µg/l]	
MB A D'dorf	Zulauf HS Mitte (k)	205761	02.07.02	13:45	SP	DA13	123,040	<0,25	2,70	<0,25	<0,12	<0,01	0,10	0,30	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			18			2,10			0,04
MB B D'dorf	Zulauf HS Mitte	209497	12.11.02	11:15	SP	DB6	89,170													19,9		6,02		0,36		<0,05	
MB B D'dorf	Zulauf HS Mitte	180303171	17.-18.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC13	94,220																				
MB B D'dorf	Zulauf HS Mitte	180303181	18.-19.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC14	102,670																				
MB B D'dorf	Zulauf HS Mitte	180303191	19.-20.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC15	107,150																				
MB B D'dorf	Zulauf HS Mitte	180303201	20.-21.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC16	82,640																				
MB B D'dorf	Zulauf HS Mitte	180303241	24.-25.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC17	87,310													91,5		4,54	16,70	0,17	0,15		
MB B D'dorf	Zulauf HS Mitte	180303251	25.-26.03.03	07.00 h -07.00 h	24 MP zp	DC18	94,650													82,5		5,70	18,40	0,17	0,17		

Konzentrationen

Köln Zulauf (Gesamt Zulauf) - Allgemeine Informationen								Polyaromatisierte Kohlenwasserstoffe (Köln)														Chlorbenzole und HCB (Düsseldorf)												
Messblock	Probe-nahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Probe-nahmeart	Bezeichnung Probennahmetag	Wassermenge [m3/d]	Acenaph-then	Anthracen	Benz-(a)-anthracen	Chrysen	Dibenz-(a,h)-anthracen	Fluoren	Naphtalin	Phen-anthren	Pyren	Benzo-(a)-pyren	Benzo-(b)-fluoranthren	Benzo-(k)-fluoranthren	Benzo-(g,h,i)-perylene	Fluoranthren	Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	Summe PAK	Summe PAK nach TVO	Summe PAK nach TVO2001	1,2,3-Trichlorbenzol	1,2,4-Trichlorbenzol	1,3,5-Trichlorbenzol	Pentachlorbenzol	Hexachlorbenzol	Hexachlor-butadien			
MB A Köln	Gesamtzulauf	206738	07-08.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA1	178.694	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.09	0.09	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.44	<0.12	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206739	08-09.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA2	187.071	0.04	<0.02	0.06	0.06	<0.02	<0.02	0.25	0.16	<0.02	0.05	0.05	0.03	0.02	<0.02	0.03	<0.85	<0.20	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206740	10-11.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA3	163.233	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.11	0.06	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.43	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206741	11-12.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA4	148.162	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.12	0.12	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.50	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206742	17-18.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA5	145.376	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.31	0.16	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.73	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206743	18-19.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA6	142.055	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.12	0.07	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.45	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206744	19-20.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA7	450.846	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.28	0.09	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.63	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206745	22-23.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA8	189.405	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.09	0.13	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.48	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206746	25-26.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA9	139.350	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.07	0.06	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.07	<0.44	<0.17	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302161	16-17.02.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KB1	158.222																											
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302231	23-24.02.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KB2	161.195																											
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302241	24-25.02.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KB3	176.319																											
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302251	25-26.02.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KB4	172.749																											
MB B Köln	Gesamtzulauf	110303041	04-05.03.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KB5	186.334																											
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303051	05.06.03.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KC1	184.271																											
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303091	09-10.03.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KC2	160.896																											
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303101	10-11.03.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KC3	177.259																											
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303111	11-12.03.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KC4	362.875																											
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303121	12-13.03.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KC5	187.723																											
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303161	16-17.03.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KC6	157.344																											
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303241	24-25.03.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KC7	165.925																											
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303251	25-26.03.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KC8	177.777																											
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303261	26-27.03.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KC9	265.993																											
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303271	27-28.03.03	07.00h-07.00h	24 MP zp	KC10	174.307																											

Median MB A	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.12	0.09	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.48	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
MW MB A	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.16	0.10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.55	<0.13	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
Maximum MB A	0.04	<0.02	0.06	0.06	<0.02	<0.02	0.31	0.16	0.02	0.05	0.05	0.03	0.02	0.07	0.03	<0.85	<0.20	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.85	<0.20	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
Median MB B																																		
MW MB B																																		
Maximum MB B																																		
Median MB C																																		
MW MB C																																		
Maximum MB C																																		
Median MB A bis C	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.12	0.09	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.48	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
MW MB A bis MB C	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.16	0.10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.55	<0.13	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			
Maximum MB A bis MB C	0.04	<0.02	0.06	0.06	<0.02	<0.02	0.31	0.16	0.02	0.05	0.05	0.03	0.02	0.07	0.03	<0.85	<0.20	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.85	<0.20	<0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			

Köln Ablauf (Ablauf Filter) - Allgemeine Informationen								Polyaromatisierte Kohlenwasserstoffe														Chlorbenzole und HCB										
Messblock	Probe-nahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Probe-nahmeart	Probe-nahmetag	Wassermenge [m3/d]	Acenaph-then	Anthracen	Benz-(a)-anthracen	Chrysen	Dibenz-(a,h)-anthracen	Fluoren	Naphtalin	Phen-anthren	Pyren	Benzo-(a)-pyren	Benzo-(b)-fluoranthren	Benzo-(k)-fluoranthren	Benzo-(g,h,i)-perylene	Fluor-anthren	Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	Summe PAK	Summe PAK nach TVO	Summe PAK nach TVO2001	1,2,3-Trichlorbenzol	1,2,4-Trichlorbenzol	1,3,5-Trichlorbenzol	Pentachlorbenzol	Hexachlorbenzol	Hexachlor-butadien	
MB A Köln	Ablauf Filter	206752	07-08.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA1	178.694	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.30	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
MB A Köln	Ablauf Filter	206753	08-09.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA2	187.071	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.30	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
MB A Köln	Ablauf Filter	206754	10-11.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA3	163.233	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.30	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
MB A Köln	Ablauf Filter	206755	11-12.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA4	148.162	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	0.04	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.32	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
MB A Köln	Ablauf Filter	206756	17-18.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA5	145.376	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.30	<0.12	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
MB A Köln	Ablauf Filter	206757	18-19.08.02	07.00h-07.00h	24 MP zp	KA6	142.055	<0.02	<0.02	<0.02																						

Konzentrationen

Köln Zulauf (Gesamt Zulauf) - Allgemeine Informationen								Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel				Organozinn Verbindungen LUA						Sonstige aus Anhang X									
Messblock	Probenahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Proben-nahmetag	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m³/d]	Atrazin LUA [µg/l]	Diuron LUA [µg/l]	Isoproturon LUA [µg/l]	Lindan TÜV [µg/l]	Tributylzinn-Kation [µg/l]	Dibutylzinn-Kation [µg/l]	Monobutylzinn-Kation [µg/l]	Tetrabutylzinn-Kation [µg/l]	Diocetylzinn-Kation [µg/l]	Tricyclohexylzinn-Kation [µg/l]	Triphenylzinn-Kation [µg/l]	DEHP TÜV [µg/l]	DEHP LUA [µg/l]	Nonylphenol TÜV [µg/l]	Nonylphenol LUA [µg/l]	Nonylphenol INFU [µg/l]	p-tert-Octylphenol TÜV [µg/l]	p-tert-Octylphenol LUA [µg/l]	PCP TÜV [µg/l]	PCP LUA [µg/l]
MB A Köln	Gesamtzulauf	206738	07-08.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA1	178.694	<0.5	<0.5	<0.5	0.07	<0.01	0.48	0.32	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	28.2		5.99			0.12		<0.05	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206739	08-09.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA2	187.071	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	<0.01	0.35	0.23	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	25.8		4.94	27.0		0.10	0.10	<0.05	<0.01
MB A Köln	Gesamtzulauf	206740	10-11.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA3	163.233	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	<0.01	0.51	0.37	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	42		13.30			0.25		0.07	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206741	11-12.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA4	148.162	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	<0.01	0.32	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	34		5.42			0.12		<0.05	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206742	17-18.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA5	145.376																				
MB A Köln	Gesamtzulauf	206743	18-19.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA6	142.055																				
MB A Köln	Gesamtzulauf	206744	19-20.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA7	450.846	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	<0.01	0.67	0.13	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	32.7		1.89			0.18		<0.05	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206745	22-23.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA8	189.405	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	<0.01	0.90	0.30	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	23.5		3.13			0.22		<0.05	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206746	25-26.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA9	139.350	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	<0.01	0.17	0.12	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	14.4		7.81			0.63		<0.05	
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302161	16-17.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB1	158.222																				
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302231	23-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB2	161.195																				
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302241	24-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB3	176.319																				
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302251	25-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB4	172.749																				
MB B Köln	Gesamtzulauf	110303041	04-05.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB5	186.334																21.3			0.16	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303051	05.06.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC1	184.271																				
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303091	09-10.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC2	160.896																				
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303101	10-11.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC3	177.259																				
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303111	11-12.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC4	362.875																				
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303121	12-13.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC5	187.723																				
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303161	16-17.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC6	157.344																				
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303241	24-25.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC7	165.925													80.7							
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303251	25-26.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC8	177.777													58.5							
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303261	26-27.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC9	265.993													57.5							
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303271	27-28.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC10	174.307													61							

Median MB A	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	<0.01	0.48	0.23	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	28.2		5.42	27.0					0.18	0.10	<0.05	<0.01	
MW MB A	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	<0.01	0.49	0.24	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	29		6	27.0					0	0.10	<0.05	<0.01	
Maximum MB A	<0.5	<0.5	<0.5	0.07	<0.01	0.90	0.37	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	42		13	27.0					1	0.10	<0.07	<0.01	
Median MB B																										0.16	
MW MB B																										0.16	
Maximum MB B																										0.16	
Median MB C																				60						0.27	
MW MB C																				64						0.26	
Maximum MB C																				81						0.35	
Median MB A bis C	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	<0.01	0.48	0.23	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	34.0		5.4	27.0					0.2	0.16	<0.05	<0.01	
MW MB A bis MB C	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	<0.01	0.49	0.24	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	41.7		6.1	24.3					0.2	0.21	<0.05	<0.01	
Maximum MB A bis MB C	<0.5	<0.5	<0.5	0.07	<0.01	0.90	0.37	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	80.7		13.3	28.0					0.6	0.35	<0.07	<0.01	

Köln Ablauf (Ablauf Filter) - Allgemeine Informationen								Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel				Organozinn Verbindungen						Sonstige aus Anhang X									
Messblock	Probenahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Proben-nahmetag	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m³/d]	Atrazin [µg/l]	Diuron [µg/l]	Isoproturon [µg/l]	Lindan [µg/l]	Tributylzinn-Kation [µg/l]	Dibutylzinn-Kation [µg/l]	Monobutylzinn-Kation [µg/l]	Tetrabutylzinn-Kation [µg/l]	Diocetylzinn-Kation [µg/l]	Tricyclohexylzinn-Kation [µg/l]	Triphenylzinn-Kation [µg/l]	DEHP TÜV [µg/l]	DEHP LUA [µg/l]	Nonylphenol TÜV [µg/l]	Nonylphenol LUA [µg/l]	Nonylphenol INFU [µg/l]	p-tert-Octylphenol TÜV [µg/l]	p-tert-Octylphenol LUA [µg/l]	PCP TÜV [µg/l]	PCP LUA [µg/l]
MB A Köln	Ablauf Filter	206752	07-08.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA1	178.694	<0.1	<0.1	<0.1	0.013	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2.65		0.21			0.034		0.020	
MB A Köln	Ablauf Filter	206753	08-09.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA2	187.071	<0.1	<0.1	<0.1	0.018	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2.75		0.34			<0.050		0.026	
MB A Köln	Ablauf Filter	206754	10-11.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA3	163.233	<0.1	0.25	<0.1	<0.005	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.97		0.35			0.029		0.021	
MB A Köln	Ablauf Filter	206755	11-12.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA4	148.162	<0.1	<0.1	<0.1	0.012	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.51		0.16			0.033		0.032	
MB A Köln	Ablauf Filter	206756	17-18.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA5	145.376																				
MB A Köln	Ablauf Filter	206757	18-19.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA6	142.055																				
MB A Köln	Ablauf Filter	206758	19-20.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA7	450.846	<0.1	<0.1	<0.1	0.013	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.74		0.95			0.017		0.034	
MB A Köln	Ablauf Filter	206759	22-23.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA8	189.405	<0.1	<0.1	<0.1	<0.005	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.46		0.68			0.02		0.034	
MB A Köln	Ablauf Filter	206760	25-26.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA9	139.350	<0.1	<0.1	<0.1	<0.005	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.78		0.72	2.8		0.025	<0.10	0.030	<0.01
MB B Köln	Ablauf Filter	120302161	16-17.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB1	158.222																				
MB B Köln	Ablauf Filter	120302231	23-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB2	161.195																				
MB B Köln	Ablauf Filter	120302241	24-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB3	176.319																				
MB B Köln	Ablauf Filter	120302251	25-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB4	172.749																				
MB B Köln	Ablauf Filter	120303041	04-05.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB5	186.334																				
MB C Köln	Ablauf Filter	120303051	05.06.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC1	184.271																				
MB C Köln	Ablauf Filter	120303091	09-10.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC2	160.896																				
MB C Köln	Ablauf Filter	120303101	10-11.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC3	177.259																				
MB C Köln	Ablauf Filter	120303111	11-12.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC4	362.875																				
MB C Köln	Ablauf Filter	120303121	12-13.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC5	187.723																				
MB C Köln	Ablauf Filter	1																									

Frachten

Köln Zulauf (Gesamt Zulauf) - Allgemeine Informationen								Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel				Organozinn Verbindungen LUA							Sonstige aus Anhang X								
Messblock	Probenahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Proben-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	Atrazin LUA [g/d]	Diuron LUA [g/d]	Isoproturon LUA [g/d]	Lindan TÜV [g/d]	Tributylzinn-Kation [g/d]	Dibutylzinn-Kation [g/d]	Monobutylzinn-Kation [g/d]	Tetrabutylzinn-Kation [g/d]	Diocetylzinn-Kation [g/d]	Tricyclohexylzinn-Kation [g/d]	Triphenylzinn-Kation [g/d]	DEHP TÜV [g/d]	DEHP LUA [g/d]	Nonylphenol TÜV [g/d]	Nonylphenol LUA [g/d]	Nonylphenol INFU [g/d]	p-tert-Octylphenol TÜV [g/d]	p-tert-Octylphenol LUA [g/d]	PCP TÜV [g/d]	PCP LUA [g/d]
MB A Köln	Gesamtzulauf	206738	07-08.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA1	178.694	<89.35	<89.35	<89.35	<12.51	<1.79	85.77	57.18	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	5039.17		1070.38	5039.92		21.44			
MB A Köln	Gesamtzulauf	206739	08-09.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA2	187.071	<93.54	<93.54	<93.54	<9.35	<1.87	65.47	43.03	<1.87	<1.87	<1.87	<1.87	4826.43		924.13	5050.92		18.71	18.71	<9.35	1.87
MB A Köln	Gesamtzulauf	206740	10-11.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA3	163.233	<81.62	<0.00	<81.62	<8.16	<1.63	83.25	60.40	<1.63	<1.63	<1.63	<1.63	6855.79		2171.00			40.81		<11.43	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206741	11-12.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA4	148.162	<74.08	<74.08	<74.08	<7.41	<1.48	47.41	29.63	<1.48	<1.48	<1.48	<1.48	5037.51		803.04			17.78		<7.41	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206742	17-18.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA5	145.376																				
MB A Köln	Gesamtzulauf	206743	18-19.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA6	142.055																				
MB A Köln	Gesamtzulauf	206744	19-20.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA7	450.846	<225.42	<225.42	<225.42	<22.54	<4.51	302.07	58.61	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	14742.66		852.10			81.15		<22.54	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206745	22-23.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA8	189.405	<94.70	<94.70	<94.70	<9.47	<1.89	170.46	56.82	<1.89	<1.89	<1.89	<1.89	4451.02		592.84			41.67		<9.47	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206746	25-26.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA9	139.350	<69.68	<69.68	<69.68	<6.97	<1.39	23.69	16.72	<1.39	<1.39	<1.39	<1.39	2006.64		1088.32			87.79		<6.97	
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302161	16-17.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB1	158.222																				
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302231	23-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB2	161.195																				
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302241	24-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB3	176.319																				
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302251	25-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB4	172.749																				
MB B Köln	Gesamtzulauf	110303041	04-05.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB5	186.334															3968.91				29.81	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303051	05.06.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC1	154.271																			27.64	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303091	09-10.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC2	160.896																			43.44	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303101	10-11.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC3	177.259																			62.04	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303111	11-12.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC4	362.875																				
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303121	12-13.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC5	187.723																				
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303161	16-17.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC6	157.344																				
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303241	24-25.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC7	165.925																				
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303251	25-26.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC8	177.777																				
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303261	26-27.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC9	265.993																				
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303271	27-28.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC10	174.307																				

Median MB A	<89.35	<89.35	<89.35	<9.35	<1.79	83.25	56.82	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	5037.51		924.13	5050.92		40.81	18.71	<9.35	1.87	
MW MB A	<104.05	<92.39	<104.05	<10.92	<2.08	111.16	46.06	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	6137.03		1071.69	5050.92		44.19	18.71	<10.87	1.87	
Maximum MB A	<225.42	<225.42	<225.42	<22.54	<4.51	302.07	60.40	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	14742.66		2171.00	5050.92		87.79	18.71	<22.54	1.87	
Median MB B																						3968.91				29.81	
MW MB B																						3968.91				29.81	
Maximum MB B																						3968.91				29.81	
Median MB C																				12011.44						43.44	
MW MB C																				12429.36						44.37	
Maximum MB C																				15294.60						62.04	
Median MB A bis C	<89.35	<89.35	<89.35	<9.35	<1.79	83.25	56.82	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	6855.79		924.13	4505.09		40.8	29.81	<9.35	1.87	
MW MB A bis C	<104.05	<92.39	<104.05	<10.92	<2.08	111.16	46.06	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	<2.08	8425.15		1071.7	4339.60		44.2	36.33	<10.87	1.87	
Maximum MB A bis C	<225.42	<225.42	<225.42	<22.54	<4.51	302.07	60.40	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	15294.60		2171.0	5050.92		87.8	62.04	<22.54	1.87	

Köln Ablauf (Ablauf Filter) - Allgemeine Informationen								Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel				Organozinn Verbindungen							Sonstige aus Anhang X								
Messblock	Probenahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Proben-nahmeart	Proben-nahmetag	Wassermenge [m3/d]	Atrazin LUA [g/d]	Diuron LUA [g/d]	Isoproturon LUA [g/d]	Lindan TÜV [g/d]	Tributylzinn-Kation [g/d]	Dibutylzinn-Kation [g/d]	Monobutylzinn-Kation [g/d]	Tetrabutylzinn-Kation [g/d]	Diocetylzinn-Kation [g/d]	Tricyclohexylzinn-Kation [g/d]	Triphenylzinn-Kation [g/d]	DEHP TÜV [g/d]	DEHP LUA [g/d]	Nonylphenol TÜV [g/d]	Nonylphenol LUA [g/d]	Nonylphenol INFU [g/d]	p-tert-Octylphenol TÜV [g/d]	p-tert-Octylphenol LUA [g/d]	PCP TÜV [g/d]	PCP LUA [g/d]
MB A Köln	Ablauf Filter	206752	07-08.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA1	178.694	<17.87	<17.87	<17.87	<2.32	<1.79	<1.79	3.57	<1.79	<1.79	<1.79	<1.79	473.54		37.53			6.08		3.57	
MB A Köln	Ablauf Filter	206753	08-09.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA2	187.071	<18.71	<18.71	<18.71	<3.37	<1.87	<1.87	1.87	<1.87	<1.87	<1.87	<1.87	514.45		63.60			<9.35		4.86	
MB A Köln	Ablauf Filter	206754	10-11.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA3	163.233	<16.32	<40.81	<16.32	<0.82	<1.63	<1.63	1.63	<1.63	<1.63	<1.63	<1.63	321.57		57.13			4.73		3.43	
MB A Köln	Ablauf Filter	206755	11-12.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA4	148.162	<14.82	<14.82	<14.82	<1.78	<1.48	<1.48	<1.48	<1.48	<1.48	<1.48	<1.48	223.72		23.71			4.89		4.74	
MB A Köln	Ablauf Filter	206756	17-18.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA5	145.376																				
MB A Köln	Ablauf Filter	206757	18-19.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA6	142.055																				
MB A Köln	Ablauf Filter	206758	19-20.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA7	450.846	<45.08	<45.08	<45.08	<5.86	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	<4.51	333.63		428.30			7.66		15.33	
MB A Köln	Ablauf Filter	206759	22-23.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA8	189.405	<18.94	<18.94	<18.94	<0.95	<1.89	<1.89	<1.89	<1.89	<1.89	<1.89	<1.89	87.13		128.80			3.79		6.44	
MB A Köln	Ablauf Filter	206760	25-26.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA9	139.350	<13.94	<13.94	<13.94	<0.70	<1.39	<1.39	2.79	<1.39	<1.39	<1.39	<1.39	108.69		100.33	3					

Konzentrationen

Köln Zulauf (Gesamt Zulauf) - Allgemeine Informationen								
Messblock	Probe-nahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahme-zeit	Probe-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m ³ d]	Erythromycin LUA [µg/l]
MB A Köln	Gesamtzulauf	206738	07.-08.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA1	178,694	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206739	08.-09.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA2	187,071	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206740	10.-11.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA3	163,233	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206741	11.-12.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA4	148,162	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206742	17.-18.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA5	145,376	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206743	18.-19.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA6	142,055	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206744	19.-20.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA7	450,846	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206745	22.-23.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA8	189,405	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206746	25.-26.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA9	139,350	
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302161	16.-17.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB1	158,222	
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302231	23.-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB2	161,195	
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302241	24.-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB3	176,319	
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302251	25.-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB4	172,749	
MB B Köln	Gesamtzulauf	110303041	04.-05.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB5	186,334	0,25
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303051	05.06.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC1	184,271	0,23
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303091	09.-10.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC2	160,896	0,25
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303101	10.-11.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC3	177,259	0,30
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303111	11.-12.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC4	362,875	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303121	12.-13.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC5	187,723	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303161	16.-17.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC6	157,344	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303241	24.-25.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC7	165,925	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303251	25.-26.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC8	177,777	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303261	26.-27.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC9	265,993	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303271	27.-28.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC10	174,307	

Median MB A	
MW MB A	
Maximum MB A	
Median MB B	0,25
MW MB B	0,25
Maximum MB B	0,25
Median MB C	0,26
MW MB C	0,26
Maximum MB C	0,30
Median MB A bis C	0,25
MW MB A bis C	0,26
Maximum MB A bis C	0,30

Köln Ablauf (Ablauf Filter) - Allgemeine Informationen								
Messblock	Probe-nahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahme-zeit	Probe-nahmeart	Probe-nahmetag	Wassermenge [m ³ d]	Erythromycin LUA [µg/l]
MB A Köln	Ablauf Filter	206752	07.-08.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA1	178,694	
MB A Köln	Ablauf Filter	206753	08.-09.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA2	187,071	
MB A Köln	Ablauf Filter	206754	10.-11.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA3	163,233	
MB A Köln	Ablauf Filter	206755	11.-12.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA4	148,162	
MB A Köln	Ablauf Filter	206756	17.-18.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA5	145,376	
MB A Köln	Ablauf Filter	206757	18.-19.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA6	142,055	
MB A Köln	Ablauf Filter	206758	19.-20.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA7	450,846	
MB A Köln	Ablauf Filter	206759	22.-23.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA8	189,405	
MB A Köln	Ablauf Filter	206760	25.-26.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA9	139,350	
MB B Köln	Ablauf Filter	120302161	16.-17.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB1	158,222	
MB B Köln	Ablauf Filter	120302231	23.-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB2	161,195	
MB B Köln	Ablauf Filter	120302241	24.-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB3	176,319	
MB B Köln	Ablauf Filter	120302251	25.-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB4	172,749	
MB B Köln	Ablauf Filter	120303041	04.-05.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB5	186,334	0,20
MB C Köln	Ablauf Filter	120303051	05.06.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC1	184,271	0,24
MB C Köln	Ablauf Filter	120303091	09.-10.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC2	160,896	0,27
MB C Köln	Ablauf Filter	120303101	10.-11.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC3	177,259	0,30
MB C Köln	Ablauf Filter	120303111	11.-12.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC4	362,875	
MB C Köln	Ablauf Filter	120303121	12.-13.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC5	187,723	
MB C Köln	Ablauf Filter	120303161	16.-17.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC6	157,344	
MB C Köln	Ablauf Filter	120303241	24.-25.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC7	165,925	
MB C Köln	Ablauf Filter	120303251	25.-26.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC8	177,777	
MB C Köln	Ablauf Filter	120303261	26.-27.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC9	265,993	
MB C Köln	Ablauf Filter	120303271	27.-28.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC10	174,307	

Median MB A	
MW MB A	
Maximum MB A	
Median MB B	0,20
MW MB B	0,20
Maximum MB B	0,20
Median MB C	0,27
MW MB C	0,27
Maximum MB C	0,30
Median MB A bis C	0,26
MW MB A bis C	0,25
Maximum MB A bis C	0,30

Elimination aus Median MB A	
Elimination aus MW MB A	
Elimination aus Median MB B	20,00
Elimination aus MW MB B	20,00
Elimination aus Median MB C	-8,00
Elimination aus MW MB C	-3,65
Elimination aus Median MB A bis C	-2,00
Elimination aus MW MB A bis C	1,94

Frachten

Köln Zulauf (Gesamt Zulauf) - Allgemeine Informationen								
Messblock	Probe-nahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Probe-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m3/d]	Erythromycin LUA [g/d]
MB A Köln	Gesamtzulauf	206738	07-08.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA1	178,694	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206739	08-09.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA2	187,071	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206740	10-11.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA3	163,233	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206741	11-12.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA4	148,162	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206742	17-18.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA5	145,376	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206743	18-19.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA6	142,055	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206744	19-20.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA7	450,846	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206745	22-23.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA8	189,405	
MB A Köln	Gesamtzulauf	206746	25-26.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA9	139,350	
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302161	16-17.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB1	158,222	
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302231	23-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB2	161,195	
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302241	24-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB3	176,319	
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302251	25-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB4	172,749	
MB B Köln	Gesamtzulauf	110303041	04-05.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB5	186,334	46,58
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303051	05.06.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC1	184,271	42,38
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303091	09-10.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC2	160,896	40,22
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303101	10-11.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC3	177,259	53,18
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303111	11-12.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC4	362,875	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303121	12-13.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC5	187,723	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303161	16-17.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC6	157,344	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303241	24-25.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC7	165,925	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303251	25-26.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC8	177,777	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303261	26-27.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC9	265,993	
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303271	27-28.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC10	174,307	

Median MB A	
MW MB A	
Maximum MB A	
Median MB B	46,58
MW MB B	46,58
Maximum MB B	46,58
Median MB C	42,38
MW MB C	45,26
Maximum MB C	53,18
Median MB A bis C	44,48
MW MB A bis C	45,59
Maximum MB A bis C	53,18

Köln Ablauf (Ablauf Filter) - Allgemeine Informationen								
Messblock	Probe-nahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Probe-nahmeart	Probe-nahmetag	Wassermenge [m3/d]	Erythromycin LUA [g/d]
MB A Köln	Ablauf Filter	206752	07-08.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA1	178,694	
MB A Köln	Ablauf Filter	206753	08-09.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA2	187,071	
MB A Köln	Ablauf Filter	206754	10-11.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA3	163,233	
MB A Köln	Ablauf Filter	206755	11-12.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA4	148,162	
MB A Köln	Ablauf Filter	206756	17-18.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA5	145,376	
MB A Köln	Ablauf Filter	206757	18-19.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA6	142,055	
MB A Köln	Ablauf Filter	206758	19-20.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA7	450,846	
MB A Köln	Ablauf Filter	206759	22-23.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA8	189,405	
MB A Köln	Ablauf Filter	206760	25-26.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA9	139,350	
MB B Köln	Ablauf Filter	120302161	16-17.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB1	158,222	
MB B Köln	Ablauf Filter	120302231	23-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB2	161,195	
MB B Köln	Ablauf Filter	120302241	24-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB3	176,319	
MB B Köln	Ablauf Filter	120302251	25-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB4	172,749	
MB B Köln	Ablauf Filter	120303041	04-05.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB5	186,334	37,27
MB C Köln	Ablauf Filter	120303051	05.06.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC1	184,271	44,23
MB C Köln	Ablauf Filter	120303091	09-10.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC2	160,896	43,44
MB C Köln	Ablauf Filter	120303101	10-11.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC3	177,259	53,18
MB C Köln	Ablauf Filter	120303111	11-12.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC4	362,875	
MB C Köln	Ablauf Filter	120303121	12-13.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC5	187,723	
MB C Köln	Ablauf Filter	120303161	16-17.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC6	157,344	
MB C Köln	Ablauf Filter	120303241	24-25.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC7	165,925	
MB C Köln	Ablauf Filter	120303251	25-26.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC8	177,777	
MB C Köln	Ablauf Filter	120303261	26-27.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC9	265,993	
MB C Köln	Ablauf Filter	120303271	27-28.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC10	174,307	

Median MB A	
MW MB A	
Maximum MB A	
Median MB B	37,27
MW MB B	37,27
Maximum MB B	37,27
Median MB C	44,23
MW MB C	46,95
Maximum MB C	53,18
Median MB A bis C	43,83
MW MB A bis C	44,53
Maximum MB A bis C	53,18

Elimination aus Median MB A	
Elimination aus MW MB A	
Elimination aus Median MB B	20,00
Elimination aus MW MB B	20,00
Elimination aus Median MB C	-4,35
Elimination aus MW MB C	-3,73
Elimination aus Median MB A bis C	1,46
Elimination aus MW MB A bis C	2,33

Konzentrationen

Köln Zulauf (Gesamt Zulauf) - Allgemeine Informationen								P-org FSM INFU							Moschusduftstoffe INFU				Lineare Alkylbenzolsulfonate LUA					Sonstige Stoffe INFU	
Messblock	Probe-nahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Probe-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wassermenge [m ³ /d]	TCPP [µg/l]	TIBP [µg/l]	TrBP [µg/l]	TCEP [µg/l]	TDCP [µg/l]	TPP [µg/l]	TBEP [µg/l]	HHCB: Galaxolide [µg/l]	AHTN: Tonalide [µg/l]	Moschus-Xylol [µg/l]	Moschus-Keton [µg/l]	LAS C10 [µg/l]	LAS C11 [µg/l]	LAS C12 [µg/l]	LAS C13 [µg/l]	Summe LAS [µg/l]	Bisphenol A [µg/l]	Triclosan [µg/l]
MB A Köln	Gesamtzulauf	206738	07-08.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA1	178.694												620	1100	790	520	3000		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206739	08-09.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA2	187.071												610	1100	710	470	2900		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206740	10-11.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA3	163.233												870	1500	960	590	3900		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206741	11-12.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA4	148.162												750	1400	910	580	3600		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206742	17-18.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA5	145.376																		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206743	18-19.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA6	142.055																		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206744	19-20.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA7	450.846												470	910	640	400	2400		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206745	22-23.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA8	189.405												930	1700	1300	840	4700		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206746	25-26.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA9	139.350												590	1100	750	490	2900		
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302161	16-17.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB1	158.222	1.636	1.03	0.225	0.165	0.080	0.055	2.4	4.661	1.080	0.010	0.084						2.1	5.891
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302231	23-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB2	161.195	2.016	0.91	0.290	0.230	0.067	0.185	2.8	7.270	1.616	0.028	0.086						2.0	9.512
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302241	24-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB3	176.319	1.804	1.50	0.345	0.325	0.086	0.145	4.0	4.766	1.103	0.030	0.083						5.0	7.882
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302251	25-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB4	172.749	4.142	2.15	1.700	0.635	0.130	0.290	6.1	3.726	0.884	0.024	0.057						5.0	6.012
MB B Köln	Gesamtzulauf	110303041	04-05.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB5	186.334	11.401	1.20	5.500	0.245	0.086	0.160	2.8	4.507	1.068	0.032	0.069						10.0	7.807
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303051	05.06.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC1	184.271	12.859	1.35	0.795	0.250	0.094	0.210	4.3	5.276	1.345	0.030	0.088						5.3	7.982
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303091	09-10.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC2	190.896	1.590	0.77	0.275	0.180	0.084	0.060	2.4	6.754	1.544	0.038	0.088						2.2	9.386
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303101	10-11.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC3	177.259	3.575	1.35	0.385	0.390	0.094	0.105	3.2	4.310	1.010	0.023	0.088						10.0	9.510
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303111	11-12.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC4	362.875	3.332	0.93	0.815	0.285	0.175	0.130	4.2	2.263	0.537	0.008	0.038						4.3	4.479
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303121	12-13.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC5	187.723	4.091	1.45	2.350	0.255	0.135	0.101	4.3	3.770	0.882	0.023	0.055						5.2	7.667
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303161	16-17.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC6	157.344	1.231	1.10	0.490	0.118	0.061	0.047	2.4	3.977	0.882	0.024	0.066						1.8	6.125
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303241	24-25.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC7	165.925	7.005	1.15	1.135	0.255	0.071	0.106	3.6	4.633	1.093	0.030	0.070						7.7	7.925
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303251	25-26.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC8	177.777																	4.6	7.737
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303261	26-27.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC9	265.993												691	1259	866	556	3343	4.5	7.307
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303271	27-28.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC10	174.307												930	1700	1300	840	4700	10.0	9.512

Median MB A	MW MB A	Maximum MB A	Median MB B	MW MB B	Maximum MB B	Median MB C	MW MB C	Maximum MB C	Median MB A bis C	MW MB A bis MB C	Maximum MB A bis MB C														
			2.016	1.200	0.345	0.245	0.086	0.160	2.8	4.661	1.068	0.028	0.069					620	1100	790	520	3000		5.0	7.807
			4.200	1.358	1.612	0.320	0.086	0.167	3.6	4.986	1.146	0.025	0.072					691	1259	866	556	3343		4.8	7.421
			11.401	2.150	5.500	0.635	0.130	0.290	6.1	7.270	1.616	0.033	0.088					930	1700	1300	840	4700		10.0	9.510
			3.575	1.150	0.795	0.255	0.094	0.105	3.6	4.310	1.010	0.024	0.066											4.3	7.667
			4.808	1.156	0.894	0.248	0.102	0.108	3.5	4.426	1.042	0.025	0.068											4.4	7.225
			12.859	1.450	2.350	0.390	0.175	0.210	4.3	6.754	1.544	0.038	0.098											7.7	9.386
			3.454	1.175	0.643	0.253	0.086	0.118	3.4	4.570	1.064	0.026	0.068					620	1100	790	520	3000		4.6	7.737
			4.554	1.240	1.193	0.278	0.095	0.133	3.5	4.659	1.085	0.025	0.069					691	1259	866	556	3343		4.5	7.307
			12.859	2.150	5.500	0.635	0.175	0.290	6.1	7.270	1.616	0.038	0.098					930	1700	1300	840	4700		10.0	9.512

Köln Ablauf (Ablauf Filter) - Allgemeine Informationen								P-org FSM							Moschusduftstoffe				Lineare Alkylbenzolsulfonate					Sonstige Stoffe		
Messblock	Probe-nahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Probe-nahmeart	Probe-nahmetag	Wassermenge [m ³ /d]	TCPP [µg/l]	TIBP [µg/l]	TrBP [µg/l]	TCEP [µg/l]	TDCP [µg/l]	TPP [µg/l]	TBEP [µg/l]	HHCB: Galaxolide [µg/l]	AHTN: Tonalide [µg/l]	Moschus-Xylol [µg/l]	Moschus-Keton [µg/l]	LAS C10 [µg/l]	LAS C11 [µg/l]	LAS C12 [µg/l]	LAS C13 [µg/l]	Summe LAS [µg/l]	Bisphenol A [µg/l]	Triclosan [µg/l]	
MB A Köln	Ablauf Filter	206752	07-08.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA1	178.694												<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<25.0			
MB A Köln	Ablauf Filter	206753	08-09.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA2	187.071													<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<25.0		
MB A Köln	Ablauf Filter	206754	10-11.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA3	163.233													<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<25.0		
MB A Köln	Ablauf Filter	206755	11-12.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA4	148.162													<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<25.0		
MB A Köln	Ablauf Filter	206756	17-18.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA5	145.376																			
MB A Köln	Ablauf Filter	206757	18-19.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA6	142.055																			
MB A Köln	Ablauf Filter	206758	19-20.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA7	450.846													<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<25.0		
MB A Köln	Ablauf Filter	206759	22-23.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA8	189.405													<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<25.0		
MB A Köln	Ablauf Filter	206760	25-26.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA9	139.350													<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<25.0		
MB B Köln	Ablauf Filter	120302161	16-17.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB1	158.222	4.367	0.120	0.110	0.265	0.080	0.052	0.29	1.275	0.236	<0.002	0.035							<0.3	0.250
MB B Köln	Ablauf Filter	120302231	23-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB2	161.195	5.479	0.290	0.590	0.305	0.100	0.445	0.42	1.276	0.250	<0.002	0.036							<0.3	0.204
MB B Köln	Ablauf Filter	120302241	24-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB3	176.319	3.383	0.250	0.250	0.325	0.075	0.250	0.37	1.217	0.228	<0.002	0.035							<0.3	0.194
MB B Köln	Ablauf Filter	120302251	25-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB4	172.749	3.064	0.185	0.225	0.390	0.083	0.135	0.40	1.358	0.268	<0.002	0.039							<0.3	0.512
MB B Köln	Ablauf Filter	120303041	04-05.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB5	186.334	8.612	0.200	2.300	0.245	0.180	0.096	0.30	1.257	0.231	<0.002	0.026							<0.3	0.295
MB C Köln	Ablauf Filter	120303051	05.06.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC1	184.271	8.971	0.205	1.600	0.370	0.175	0.083	0.34	1.169	0.216	<0.002	0.029							<0.3	0.247
MB C Köln	Ablauf Filter	120303091	09-10.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC2	160.896	3.767	0.100	0.160	0.310	0.185	0.037	0.35	1.194	0.223	<0.002	0.029							<0.3	0.316
MB C Köln	Ablauf Filter	120303101	10-11.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC3	177.259	2.907	0.110	0.130	0.370	0.140	0.029	0.35	1.256	0.249	<0.002	0.037							<0.3	0.255
MB C Köln	Ablauf Filter	120303111	11-12.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC4	362.875	3.334	0.165	0.165	0.380	0.115	0.023	0.83	1.329	0.250	<0.002	0.035							<0.3	0.582
MB C Köln	Ablauf Filter	120303121	12-13.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC5	187.723	2.989	0.145	0.490	0.410	0.150	0.032	0.79	1.424	0.274	<0.003									

Frachten

Köln Zulauf (Gesamt Zulauf) - Allgemeine Informationen							P-org FSM INFU								Moschusduftstoffe INFU				Lineare Alkylbenzolsulfonate LUA					Sonstige Stoffe INFU	
Messblock	Probe-nahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Probe-nahmeart	Bezeichnung Probennahmetag	Wassermenge [m3/d]	TCPP [g/d]	TIBP [g/d]	TnBP [g/d]	TCEP [g/d]	TDCEP [g/d]	TPP [g/d]	TBEP [g/d]	HHCB: Galaxolide [g/d]	AHTN: Tonalide [g/d]	Moschus-Xylol [g/d]	Moschus-Keton [g/d]	LAS C10 [kg/d]	LAS C11 [kg/d]	LAS C12 [kg/d]	LAS C13 [kg/d]	Summe LAS [kg/d]	Bisphenol A [g/d]	Triclosan [g/d]
MB A Köln	Gesamtzulauf	206738	07-08.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA1	178.694												110.79	196.56	141.17	92.92	536.08		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206739	08-09.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA2	187.071												114.11	205.78	132.82	87.92	542.51		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206740	10-11.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA3	163.233												142.01	244.85	156.70	96.31	636.61		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206741	11-12.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA4	148.162												111.12	207.43	134.83	85.93	533.38		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206742	17-18.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA5	145.376																		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206743	18-19.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA6	142.055																		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206744	19-20.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA7	450.846												211.90	410.27	288.54	180.34	1082.03		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206745	22-23.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA8	189.405												176.15	321.99	246.23	159.10	890.20		
MB A Köln	Gesamtzulauf	206746	25-26.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA9	139.350												82.22	153.29	104.51	68.28	404.12		
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302161	16-17.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB1	158.222	258.85	162.97	35.60	26.11	9.49	8.70	379.73	737.47	167.72	1.58	10.13						332.27	932.09
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302231	23-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB2	161.195	324.97	146.69	46.75	37.07	10.80	29.82	443.29	1171.89	260.49	4.51	13.86						314.33	1533.29
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302241	24-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB3	176.319	318.08	264.48	60.83	57.30	15.16	25.57	696.46	840.34	194.48	5.29	14.63						872.78	1389.75
MB B Köln	Gesamtzulauf	110302251	25-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB4	172.749	715.53	371.41	293.67	109.70	22.46	50.10	1053.77	643.66	152.71	4.15	9.85						855.11	1038.57
MB B Köln	Gesamtzulauf	110303041	04-05.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB5	186.334	2124.39	223.60	1024.94	45.65	16.02	29.81	521.74	839.81	199.50	5.96	12.86						855.11	1389.75
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303051	05.06.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC1	184.271	2369.54	248.77	146.50	46.07	17.32	38.70	783.15	972.21	247.84	5.33	16.22						976.84	1470.85
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303091	09-10.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC2	160.896	251.00	123.09	44.25	28.96	13.52	9.65	378.11	1086.69	248.42	6.11	15.77						345.93	1510.17
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303101	10-11.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC3	177.259	633.70	239.30	70.02	69.13	16.66	18.61	567.23	763.99	179.03	4.08	10.28						726.76	1242.59
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303111	11-12.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC4	362.875	1209.10	337.47	295.74	103.42	63.50	47.17	1524.08	821.19	194.86	2.90	13.79						1560.36	1625.32
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303121	12-13.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC5	187.723	767.97	272.20	441.15	47.87	25.34	18.96	807.21	707.72	165.57	4.32	10.32						976.16	1439.27
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303161	16-17.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC6	157.344	193.69	173.08	77.10	18.57	9.60	7.40	377.63	625.76	138.78	3.78	10.38						283.22	963.73
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303241	24-25.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC7	165.925	590.69	190.81	188.32	42.31	11.78	17.59	597.33	768.73	181.36	4.98	11.61						1269.33	1314.96
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303251	25-26.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC8	177.777																		
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303261	26-27.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC9	265.993																		
MB C Köln	Gesamtzulauf	110303271	27-28.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC10	174.307																		

Median MB A																			114.11	207.43	141.17	92.92	542.51			
MW MB A																			135.47	248.59	172.11	110.12	660.70			
Maximum MB A																			211.90	410.27	288.54	180.34	1082.03			
Median MB B							324.97	223.60	60.83	45.65	15.16	29.81	521.74	839.81	194.48	4.51	12.86							855.11	1389.75	
MW MB B							748.36	233.83	292.34	55.17	14.79	28.80	619.00	846.63	194.88	4.30	12.27								845.70	1269.68
Maximum MB B							2124.39	371.41	1024.94	109.70	22.46	50.10	1053.77	1171.89	260.49	5.96	14.63							1854.02	1533.29	
Median MB C							767.97	239.30	146.50	46.07	16.66	18.61	597.33	768.73	181.36	4.32	11.61							976.16	1439.27	
MW MB C							941.04	226.39	180.44	50.90	22.53	22.58	719.25	820.90	193.70	4.53	12.63							876.91	1366.70	
Maximum MB C							2369.54	337.47	441.15	103.42	63.50	47.17	1524.08	1086.69	248.42	6.11	16.22							1560.36	1625.32	
Median MB A bis C							674.61	231.45	111.80	45.86	15.59	22.26	582.28	794.96	187.92	4.42	12.24			114.11	207.43	141.17	92.92	542.51	863.94	1414.51
MW MB A bis MB C							860.76	229.49	227.06	52.68	19.31	25.17	677.48	831.62	194.19	4.43	12.48			135.47	248.59	172.11	110.12	660.70	863.91	1326.27
Maximum MB A bis MB C							2369.54	371.41	1024.94	109.70	22.46	50.10	1524.08	1171.89	260.49	6.11	16.22			211.90	410.27	288.54	180.34	1082.03	1854.02	1625.32

Köln Ablauf (Ablauf Filter) - Allgemeine Informationen							P-org FSM								Moschusduftstoffe				Lineare Alkylbenzolsulfonate					Sonstige Stoffe	
Messblock	Probe-nahmeort	Proben-nummer DPU	Probenahme-datum	Probenahmezeit	Probe-nahmeart	Probe-nahmetag	Wassermenge [m3/d]	TCPP [g/d]	TIBP [g/d]	TnBP [g/d]	TCEP [g/d]	TDCEP [g/d]	TPP [g/d]	TBEP [g/d]	HHCB: Galaxolide [g/d]	AHTN: Tonalide [g/d]	Moschus-Xylol [g/d]	Moschus-Keton [g/d]	LAS C10 [kg/d]	LAS C11 [kg/d]	LAS C12 [kg/d]	LAS C13 [kg/d]	Summe LAS [kg/d]	Bisphenol A [g/d]	Triclosan [g/d]
MB A Köln	Ablauf Filter	206752	07-08.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA1	178.694												<0.89	<0.89	<0.89	<0.89	<4.47		
MB A Köln	Ablauf Filter	206753	08-09.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA2	187.071												<0.94	<0.94	<0.94	<0.94	<4.68		
MB A Köln	Ablauf Filter	206754	10-11.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA3	163.233												<0.82	<0.82	<0.82	<0.82	<4.08		
MB A Köln	Ablauf Filter	206755	11-12.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA4	148.162												<0.74	<0.74	<0.74	<0.74	<3.70		
MB A Köln	Ablauf Filter	206756	17-18.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA5	145.376																		
MB A Köln	Ablauf Filter	206757	18-19.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA6	142.055																		
MB A Köln	Ablauf Filter	206758	19-20.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA7	450.846												<2.25	<2.25	<2.25	<2.25	<11.27		
MB A Köln	Ablauf Filter	206759	22-23.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA8	189.405												<0.95	<0.95	<0.95	<0.95	<4.74		
MB A Köln	Ablauf Filter	206760	25-26.08.02	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KA9	139.350												<0.70	<0.70	<0.70	<0.70	<3.48		
MB B Köln	Ablauf Filter	120302161	16-17.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB1	158.222	690.96	18.99	17.40	41.93	12.66	8.23	45.88	201.73	37.34	<0.32	5.54						<47.5	39.56
MB B Köln	Ablauf Filter	120302231	23-24.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB2	161.195	803.90	48.15	49.16	49.16	16.12	71.73	67.70	205.68	40.30	<0.32	5.82						<48.4	32.86
MB B Köln	Ablauf Filter	120302241	24-25.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB3	176.319	596.49	25.57	44.08	57.30	13.22	44.08	64.36	214.58	40.20	<0.35	6.17						<52.9	34.21
MB B Köln	Ablauf Filter	120302251	25-26.02.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB4	172.749	529.30	31.96	38.87	67.37	14.34	23.32	69.10	234.59	46.30	<0.35	6.74						<51.8	88.45
MB B Köln	Ablauf Filter	120303041	04-05.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KB5	186.334	1604.71	37.27	428.57	45.65	33.54	17.89	55.90	234.22	43.04	<0.37	4.84						<56.9	54.97
MB C Köln	Ablauf Filter	120303051	05.06.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC1	184.271	1653.10	37.78	294.83	68.18	32.25	15.29	61.73	215.41	39.80	<0.37	5.34						<56.3	45.51
MB C Köln	Ablauf Filter	120303091	09-10.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC2	160.896	606.10	16.09	25.74	49.88	26.55	5.95	56.31	192.11	35.88	<0.32	4.67						<48.3	50.84
MB C Köln	Ablauf Filter	120303101	10-11.03.03	07.00 h-07.00 h	24 MP zp	KC3	177.259	515.29	19.50	23.04	65.59	24.82													

Köln Stichproben (Ablauf ZK) Allgemeine Informationen								Polyaromatisierte Kohlenwasserstoffe																
Messblock	Probenort	Probennummer DPU	Probenahme-datum	Probenahme-zeit	Proben-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wasser-menge	Acenaphthen	Anthracen	Benz(a)-anthracen	Chrysen	Dibenz(a,h)-anthracen	Fluoren	Naphthalin	Phen-anthren	Pyren	Benzo(a)-pyren	Benzo(b)-fluoranthren	Benzo(k)-fluoranthren	Benzo(g,h,i,per)lylen	Fluor-anthen	Indeno(1,2,3cd)pyren	Summe PAK	
MB A Köln	Abi ZK	206766	13.08.02	9:45	SP	KA10	156771	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.18	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.30	
MB A Köln	Abi ZK	206767	15.08.02	13:30	SP	KA11	160231	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.30	
MB B Köln	Abi ZK	130302171	17.02.03	9:30	SP	KB6	163249																	
MB B Köln	Abi ZK	130302181	18.02.03	11:15	SP	KB7	170285																	
MB C Köln	Abi ZK	130303121	12.03.03	14:15	SP	KC11	187723																	
MB C Köln	Abi ZK	130303171	17.03.03	8:30	SP	KC12	175876																	
MB C Köln	Abi ZK	130303181	18.03.03	15:30	SP	KC13	166876																	
MB C Köln	Abi ZK	130303201	20.03.03	13:45	Sp	KC14	169452																	

Köln Stichproben (Ablauf NK) Allgemeine Informationen								Polyaromatisierte Kohlenwasserstoffe																
Messblock	Probenort	Probennummer DPU	Probenahme-datum	Probenahme-zeit	Proben-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wasser-menge	Acenaphthen	Anthracen	Benz(a)-anthracen	Chrysen	Dibenz(a,h)-anthracen	Fluoren	Naphthalin	Phen-anthren	Pyren	Benzo(a)-pyren	Benzo(b)-fluoranthren	Benzo(k)-fluoranthren	Benzo(g,h,i,per)lylen	Fluor-anthen	Indeno(1,2,3cd)pyren	Summe PAK	
MB A Köln	Abi NK	206768	13.08.02	9:40	SP	KA10	156771	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.30	
MB A Köln	Abi NK	206769	15.08.02	13:30	SP	KA11	160231	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.30	
MB B Köln	Abi NK	140302171	17.02.03	9:45	SP	KB6	163249																	
MB B Köln	Abi NK	140302181	18.02.03	11:30	SP	KB7	170285																	
MB C Köln	Abi NK	140303121	12.03.03	14:30	SP	KC11	187723																	
MB C Köln	Abi NK	140303171	17.03.03	8:15	SP	KC12	175876																	
MB C Köln	Abi NK	140303181	18.03.03	15:45	SP	KC13	166876																	
MB C Köln	Abi NK	140303201	20.03.03	14:00	Sp	KC14	169452																	

Köln Stichproben (Ablauf ZK) Allgemeine Informationen								Chlorbenzole und HCB						Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel				Organozinn Verbindungen						Sonstige aus Anhang X										
Messblock	Probenort	Probennummer DPU	Probenahme-datum	Probenahme-zeit	Proben-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wasser-menge	1,2,3-Trichlorbenzol	1,2,4-Trichlorbenzol	1,3,5-Trichlorbenzol	Pentachlorbenzol	Hexachlorbenzol	Hexachlorbutadien	Atrazin	Diuron	Isoproturon	Lindan	Tributylzinn-Kation	Dibutylzinn-Kation	Monobutylzinn-Kation	Tetrabutylzinn	Diethylzinn-Kation	Tricyclohexylzinn-Kation	Triphenylzinn-Kation	DEHP TÜV	DEHP LUA	Nonylphenol TÜV	Nonylphenol LUA	p-tert-Octylphenol TÜV	p-tert-Octylphenol LUA	PCP TÜV	PCP LUA		
MB A Köln	Abi ZK	206766	13.08.02	9:45	SP	KA10	156771	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.5	<0.5	<0.5	0.13	<0.01	<0.01	0.04	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	58.9	<0.01	8.37	<0.06	<0.06	<0.05	<0.05		
MB A Köln	Abi ZK	206767	15.08.02	13:30	SP	KA11	160231	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	<0.01	<0.01	0.08	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	3.07	<0.01	4.21	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
MB B Köln	Abi ZK	130302171	17.02.03	9:30	SP	KB6	163249																											
MB B Köln	Abi ZK	130302181	18.02.03	11:15	SP	KB7	170285																											
MB C Köln	Abi ZK	130303121	12.03.03	14:15	SP	KC11	187723																											
MB C Köln	Abi ZK	130303171	17.03.03	8:30	SP	KC12	175876																											
MB C Köln	Abi ZK	130303181	18.03.03	15:30	SP	KC13	166876																											
MB C Köln	Abi ZK	130303201	20.03.03	13:45	Sp	KC14	169452																											

Köln Stichproben (Ablauf NK) Allgemeine Informationen								Chlorbenzole und HCB						Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel				Organozinn Verbindungen						Sonstige aus Anhang X											
Messblock	Probenort	Probennummer DPU	Probenahme-datum	Probenahme-zeit	Proben-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wasser-menge	1,2,3-Trichlorbenzol	1,2,4-Trichlorbenzol	1,3,5-Trichlorbenzol	Pentachlorbenzol	Hexachlorbenzol	Hexachlorbutadien	Atrazin	Diuron	Isoproturon	Lindan	Tributylzinn-Kation	Dibutylzinn-Kation	Monobutylzinn-Kation	Tetrabutylzinn	Diethylzinn-Kation	Tricyclohexylzinn-Kation	Triphenylzinn-Kation	DEHP TÜV	DEHP LUA	Nonylphenol TÜV	Nonylphenol LUA	p-tert-Octylphenol TÜV	p-tert-Octylphenol LUA	PCP TÜV	PCP LUA			
MB A Köln	Abi NK	206768	13.08.02	9:40	SP	KA10	156771	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10	<0.10	<0.10	0.23	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.42	<0.01	0.09	2.8	0.026	<0.1	0.026	<0.01		
MB A Köln	Abi NK	206769	15.08.02	13:30	SP	KA11	160231	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10	<0.10	<0.10	0.22	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.84	<0.01	0.09	2.8	0.02	<0.1	0.031	<0.01		
MB B Köln	Abi NK	140302171	17.02.03	9:45	SP	KB6	163249																												
MB B Köln	Abi NK	140302181	18.02.03	11:30	SP	KB7	170285																												
MB C Köln	Abi NK	140303121	12.03.03	14:30	SP	KC11	187723																												
MB C Köln	Abi NK	140303171	17.03.03	8:15	SP	KC12	175876																												
MB C Köln	Abi NK	140303181	18.03.03	15:45	SP	KC13	166876																												
MB C Köln	Abi NK	140303201	20.03.03	14:00	Sp	KC14	169452																												

Köln Stichproben (Ablauf ZK) Allgemeine Informationen								Pharmaka																												
Messblock	Probenort	Probennummer DPU	Probenahme-datum	Probenahme-zeit	Proben-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wasser-menge	Clofrinsäure UMSICHT	Clofrinsäure LUA	Carbamazepin UMSICHT	Carbamazepin LUA	Propranolol UMSICHT	Propranolol LUA	Clarithromycin UMSICHT	Clarithromycin n LUA	Ciprofloxacin	Roxithromycin UMSICHT	Roxithromycin n LUA	Atenolol LUA	Sotalol LUA	Sulfadiazin LUA	Nadolol LUA	Trimethoprim LUA	Sulfamethazol n LUA	Phenazon LUA	Metoprolol LUA	Sulfamethoxazol LUA	Bisoprolol LUA	Bezafibrat LUA	Naproxen LUA	Diclofenac LUA	Ibuprofen LUA	Erythromycin			
MB A Köln	Abi ZK	206766	13.08.02	9:45	SP	KA10	156771																													
MB A Köln	Abi ZK	206767	15.08.02	13:30	SP	KA11	160231																													
MB B Köln	Abi ZK	130302171	17.02.03	9:30	SP	KB6	163249																													
MB B Köln	Abi ZK	130302181	18.02.03	11:15	SP	KB7	170285																													
MB C Köln	Abi ZK	130303121	12.03.03	14:15	SP	KC11	187723	0.15		1.0		0.078		0.66			0.29																			
MB C Köln	Abi ZK	130303171	17.03.03	8:30	SP	KC12	175876	0.25		1.7		0.114		0.66			0.66																			
MB C Köln	Abi ZK	130303181	18.03.03	15:30	SP	KC13	166876	0.17		0.2		0.083		0.63			0.39																			
MB C Köln	Abi ZK	130303201	20.03.03	13:45	Sp	KC14	169452	0.15	0.14	0.7	1.5	0.077	<0.05	0.73	0.47		0.52	0.58	1.3	1.8	<0.05	<0.05	0.40	<0.05	0.19	1.6	1.9	0.13	3	0.61	1.7	5.7	0.44			

Köln Stichproben (Ablauf NK) Allgemeine Informationen								Pharmaka																									
Messblock	Probenort	Probennummer DPU	Probenahme-datum	Probenahme-zeit	Proben-nahmeart	Bezeichnung Probenahmetag	Wasser-menge	Clofrinsäure UMSICHT	Clofrinsäure LUA	Carbamazepin UMSICHT	Carbamazepin LUA	Propranolol UMSICHT	Propranolol LUA	Clarithromycin UMSICHT	Clarithromycin n LUA	Ciprofloxacin	Roxithromycin UMSICHT	Roxithromycin n LUA	Atenolol LUA	Sotalol LUA	Sulfadiazin LUA	Nadolol LUA	Trimethoprim LUA	Sulfamethazol n LUA	Phenazon LUA	Metoprolol LUA	Sulfamethoxazol LUA	Bisoprolol LUA	Bezafibrat LUA	Naproxen LUA	Diclofenac LUA	Ibuprofen LUA	Erythrom