

Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft
Technische Universität Kaiserslautern

Schadstoffströme im urbanen Wasserkreislauf –
Aufkommen und Verteilung, insbesondere in den
Abwasserentsorgungssystemen

Habilitationsschrift

vorgelegt von

Dr.-Ing. Antje Welker

Januar 2004

Dank

Dem Leiter des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft Prof. Schmitt möchte ich sehr herzlich für die Betreuung und Diskussion im Rahmen des Habilitationsverfahrens und die sonstige Förderung während meiner Zeit am Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft danken.

Herrn Prof. Hahn danke ich für die Übernahme des Korreferats und für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegen brachte. Ferner gebührt den Mitgliedern der Habilitationskommission, insbesondere dem Vorsitzenden Prof. Koehler, Dank für die Abwicklung des Verfahrens.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Jacobitz, der die vorliegende Arbeit durchgesehen und vielfältige Vorschläge zu ihrer Verbesserung gemacht hat.

Meinen ehemaligen Studienkolleginnen Frau Dr. Fuchs und Frau Dr. Gölzer bin ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes aus chemischer und toxikologischer Sicht zu Dank verpflichtet.

Bei allen derzeitigen und ehemaligen Kollegen und Kolleginnen des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft bedanke ich mich für ihre Unterstützung und das angenehme Betriebsklima.

Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Wiese für die wertvollen Diskussionen sowie Herrn Dittmer und Herrn Illgen für die vielen fachlichen und redaktionellen Anmerkungen und besonders bei Herrn Thomas für die Hilfe in allen Belangen der EDV.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1	Einleitung	22
2	Stoffströme und Wirkungen von Stoffen – Darstellung der Grundlagen	25
2.1	Grundlagen des Aufkommens und der Verteilung von Stoffen im urbanen Wasserkreislauf	25
2.1.1	<i>Atmosphäre</i>	<i>27</i>
2.1.2	<i>Boden</i>	<i>28</i>
2.1.3	<i>Grundwasser</i>	<i>31</i>
2.1.4	<i>Oberflächengewässer</i>	<i>33</i>
2.1.5	<i>Teilstrom Oberflächenabfluss</i>	<i>36</i>
2.1.6	<i>Teilsystem Kanalisation</i>	<i>39</i>
2.1.7	<i>Teilsystem Kläranlage.....</i>	<i>44</i>
2.2	Grundlagen der Wirkungen von Stoffen.....	48
3	Beschreibung von Stoffen in aquatischen Systemen.....	54
3.1	Anorganische Substanzen und Cyanide.....	54
3.1.1	<i>Fluor</i>	<i>54</i>
3.1.2	<i>Aluminium.....</i>	<i>55</i>
3.1.3	<i>Eisen.....</i>	<i>56</i>
3.1.4	<i>Beryllium.....</i>	<i>57</i>
3.1.5	<i>Silber</i>	<i>58</i>
3.1.6	<i>Selen.....</i>	<i>58</i>
3.1.7	<i>Arsen</i>	<i>59</i>
3.1.8	<i>Platingruppenelemente (PGE): Platin, Paladium, Rhodium und seine Verbindungen.....</i>	<i>61</i>
3.1.9	<i>Bor.....</i>	<i>63</i>
3.1.10	<i>Cyanide</i>	<i>64</i>
3.2	Organische Verbindungen	67
3.2.1	<i>Insektizide.....</i>	<i>67</i>
3.2.1.1	Chlorkohlenwasserstoff (CKW)-Pestizide	68
3.2.1.2	Phosphorsäureester/Thiophosphorsäureester	79
3.2.2	<i>Chlorkohlenwasserstoffe (CKW).....</i>	<i>83</i>
3.2.2.1	Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (chlorierte Aliphaten mit geringer Kettenlänge)....	83
3.2.2.2	Chlorierte Aromaten	88
3.2.3	<i>Hexachlorbutadien.....</i>	<i>91</i>
3.2.4	<i>Phenole (Phenol, Kresole und Xylenole, Phenylphenole, mehrwertige Phenole).....</i>	<i>92</i>
3.2.5	<i>Chlorphenole.....</i>	<i>94</i>
3.2.6	<i>BTXE (Benzol, Toluol, Xylole, Ethylbenzol)</i>	<i>99</i>
3.2.7	<i>Moschusverbindungen.....</i>	<i>102</i>
3.2.8	<i>Bromierte Flammschutzmittel (Polybromierte Diphenylether, polybromierte Biphenyle, Bromphenole).....</i>	<i>104</i>
3.2.9	<i>Chlorparaffine.....</i>	<i>107</i>
3.2.10	<i>Polychlorierte Biphenyle (PCB).....</i>	<i>109</i>

3.2.11	<i>Dioxine</i>	114
3.2.12	<i>Triclosan</i>	120
3.2.13	<i>Benzothiazole und Benzotriazole</i>	121
3.2.14	<i>Optische Aufheller, Organophosphate und MBTE</i>	121
3.2.15	<i>Zusammenfassende Betrachtung und Folgerungen</i>	124
4	Aufkommen und Verbleib ausgewählter Stoffe im Abwasserentsorgungssystem	125
4.1	Feststoffparameter	128
4.2	Kohlenstoffverbindungen und sauerstoffzehrende Verbindungen (Parameter CSB/ BSB/ TOC/ DOC).....	136
4.3	Stickstoff und Phosphor als Nährstoffe	146
4.4	Ausgewählte Schwermetalle	168
4.5	Relevante organische Schadstoffe	203
4.5.1	<i>Mineralkohlenwasserstoffe (MKW)</i>	204
4.5.2	<i>Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)</i>	213
4.5.3	<i>AOX</i>	226
4.5.4	<i>Ausgewählte Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PSBM)</i>	233
4.5.5	<i>Nitrophenole</i>	263
4.5.6	<i>Arzneimittel</i>	268
4.5.6.1	<i>Humanarzneimittel</i>	268
4.5.6.2	<i>Tierarzneimittel und pharmakologisch wirksame Futterzusatzstoffe</i>	296
4.5.7	<i>Alkylphenoethoxylate (AP_nEO)/ Alkylphenole (AP)</i>	303
4.5.8	<i>Komplexbildner EDTA und NTA</i>	314
4.5.9	<i>Anionische Tenside: Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) und sekundäre Alkylsulfonate (SAS)</i>	320
4.5.10	<i>Bisphenol A</i>	324
4.5.11	<i>Zinnorganische Verbindungen (Triorganozinnverbindungen, Mono- und Diorganozinnverbindungen)</i>	328
4.5.12	<i>Phthalate/ Phthalsäureester</i>	334
4.6	Ergebnisse und Schlussfolgerungen.....	341
4.7	Exkurs: Allgemeine Empfehlungen für Untersuchungsprogramme in den Abwasserentsorgungssystemen (Schwerpunkt Entwässerungssystem).....	342
5	Allgemeine Empfehlungen zur Schadstoffreduktion und Bewertung der Relevanz der betrachteten Stoffe bzw. Stoffparameter	346
5.1	Allgemeine Empfehlungen	346
5.1.1	<i>Maßnahmen an der Quelle</i>	346
5.1.2	<i>Maßnahmen in den Abwasserentsorgungssystemen</i>	346
5.2	Einschätzung der Relevanz von ausgewählten Stoffen anhand der Kenngrößen Aufkommen, Wirkungen und Stoffeigenschaften.....	349
5.3	Bewertung der Relevanz von ausgewählten Stoffen in Abwasserentsorgungssystemen ..	355
5.3.1	<i>Bisher im Abwassersystem betrachtete Stoffe/Stoffparameter (schmutzwasser- und oberflächenbürtig): CSB und AFS</i>	355
5.3.2	<i>Bisher im Abwassersystem betrachtete Stoffe/Stoffparameter (schmutzwasserbürtig): Ammonium</i> ..	356

5.3.3	<i>Schwermetalle (vorwiegend oberflächenbürtig): Kupfer und Blei</i>	357
5.3.4	<i>Organische Schadstoffe (vorwiegend oberflächenbürtig) und DEHP</i>	359
5.3.5	<i>Organische Schadstoffe (schmutzwasserbürtig, hoher Anteil partikulärer Transport, hoher Rückhalt in Kläranlagen (Nonylphenol, Tributylzinnverbindungen))</i>	362
5.3.6	<i>Organische Schadstoffe (schmutzwasserbürtig, geringer Anteil partikulärer Transport, geringer Rückhalt in Kläranlagen (EDTA, Ethinylestradiol, Cyclophosphamid))</i>	363
5.3.7	<i>Organische Schadstoffe (schmutzwasserbürtig, geringer Anteil partikulärer Transport, hoher Rückhalt in Kläranlagen (NTA, Estradiol, LAS))</i>	365
5.3.8	<i>Wirkungsbezogene Analytik</i>	365

Literaturverzeichnis370

(incl. Zitate aus dem Anhangsband).....370

Inhalt des Anhangsbandes.....

A.1 Untersuchungen zur Verteilung von Stoffen in den Abwasserentsorgungssystemen (Stoffstromanalysen)

A.1.1 Stoffverteilung im Abwassersystem

A.1.1.1 Ansätze zu Stoffbilanzen

A.1.1.2 Bislang durchgeführte Untersuchungen im urbanen Wasserkreislauf

A.1.1.3 Folgerungen aus den Untersuchungen für die eigene Fragestellung

A.1.2 Ermittlung von emittierten Stofffrachten aus den Abwasserentsorgungssystemen mit Hilfe der Schmutzfrachtsimulation

A.1.2.1 Beschreibung des fiktiven Einzugsgebietes, des verwendeten Modells/Programms und der stofflichen Eingangswerte

A.1.2.2 Vergleich der emittierten Jahresfrachten aus Misch- und Trennsystemen für verschiedene Stoffe (klassische Abwasserkennwerte, anorganische und organische Schadstoffe) für einen „mittleren Fall“

A.1.2.3 Szenarien mit variablen stofflichen Eingangsdaten

A.1.2.4 Szenarien mit Varianten im Einzugsgebiet/Kanalnetz („Netzszenerien“)

A.1.2.5 Besonderheiten von einzelnen Stoffen bzw. Stoffparametern

A.1.2.6 Abschätzung der Relevanz der Stoffeinträge aus Mischwasserentlastungen durch Berechnung von Gewässermischkonzentrationen und Vergleich mit Wirkkonzentrationsdaten

A.2 Tabellen zu Aufkommensdaten der Feststoffparameter, der Schmutzstoffparameter, der Nährstoffe, der Schwermetalle und der organischen Substanzen

A.3 Beschreibung der stofflichen Eingangswerte und allgemeine Festlegungen zur Simulation der Einzelverbindungen

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Darstellung des urbanen Wasserkreislaufs mit den wichtigsten Umweltkompartimenten und Teilsystemen der Abwasserentsorgung. MW-Kanal: Mischwasserkanal; RW-Kanal: Regenwasserkanal.....	26
Abbildung 2-2: Auswahl an maßgeblichen Mechanismen zur Beschreibung der Trocken- und Nassdeposition /verändert nach Haritopoulou 1996/	27
Abbildung 2-3: Darstellung der wichtigsten Transferprozesse und Kenngrößen von Stoffen in den Kompartimenten Atmosphäre und Fließgewässer (Wasserphase und Feststoffphase) /verändert nach Fent 1998/	35
Abbildung 2-4: Darstellung der stofflichen Vorgänge im Teilsystem Oberfläche mit dem Teilstrom Oberflächenabfluss.....	39
Abbildung 2-5: Darstellung der Vorgänge im Trennsystem mit Schmutzwasserkanal und Regenwasserkanal	41
Abbildung 2-6: Darstellung der Vorgänge im Mischsystem mit Mischwasserkanal und Mischwasserentlastung	42
Abbildung 2-7: Schema zu ausgewählten Prozessen im Abwasserkanal /verändert nach Kühn und Gebhard 1998/.....	44
Abbildung 2-8: Darstellung der wichtigsten Ein- und Austräge des Teilsystems Kläranlage im Mischsystem (PS: Primärschlamm; ÜS: Überschussschlamm; NK: Nachklärung; DENI: Denitrifikation).....	47
Abbildung 2-9: Zusammenhang zwischen Exposition, Wirkung und Gefahrenbeurteilung /Fent 1998/	48
Abbildung 2-10: Risikoabschätzung über die erwartete Konzentration eines Stoffes (PEC) im Vergleich zur höchsten erwarteten Konzentration ohne Wirkung (PNEC) nach TGD der EU /EU 1996a/.....	49
Abbildung 3-1: Chemische Struktur von γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan).....	68
Abbildung 3-2: Chemische Struktur von DDT und seinen Metaboliten DDD und DDE.....	72
Abbildung 3-3: Chemische Struktur von Dieldrin, Aldrin und Endosulfan	76
Abbildung 3-4: Chemische Struktur von Parathion(ethyl) und Chlorpyrifos	79
Abbildung 3-5: Chemische Struktur von Dichlormethan (DCM), Trichlormethan (Chloroform), Trichlorethen (TRI) und Tetrachlorethen (PER).....	83
Abbildung 3-6: Chemische Struktur von 1,3-Dichlorbenzol (DCB), 1,3,5-Trichlorbenzol (TCB) und Hexachlorbenzol (HCB).....	88
Abbildung 3-7: Chemische Struktur von Hexachlorbutadien.....	91
Abbildung 3-8: Chemische Struktur von Phenol, 1,3-Dihydroxybenzol und 2-Phenylphenol.....	93
Abbildung 3-9: Struktur der Verbindungen 2-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, und Pentachlorphenol (PCP).....	94
Abbildung 3-10: Chemische Struktur der Verbindungen Benzol, Toluol und m-Xylol	99

Abbildung 3-11: Chemische Struktur von Moschus-Xylol und AHTN.....	102
Abbildung 3-12: Grundstruktur von Polybromierten Diphenylethern und Polybromierten Biphenylen	105
Abbildung 3-13: Chemische Grundstruktur von PCB-Verbindungen	109
Abbildung 3-14: Chemische Struktur von 2,3,7,8-TCDD Tetrachlor-Dibenzo[1,4]dioxine und der 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzofurane	115
Abbildung 4-1: Darstellung stofflicher Vorgaben der EG-WRRL und der gegenwärtigen Überschneidungen mit der EU-Richtlinie 76/464 (verändert nach /Vogt 2002/)	126
Abbildung 4-2: Aufkommen von AFS in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=9); Dachabfluss (n=16); Verkehrsflächenabfluss (n=53); Schmutzwasser (n=20); Mischwasser (n=30); Mischwasserentlastungsabfluss (n=20); Ablauf KA (n=5); Fließgewässer (n=2).....	134
Abbildung 4-3: Aufkommen von VSS in verschiedenen Matrices. Dachabfluss (n=2); Verkehrsflächenabfluss (n=4); Schmutzwasser (n=4); Mischwasser (n=5); Mischwasserentlastungsabfluss (n=3); Ablauf KA (n=2).....	134
Abbildung 4-4: Aufkommen von ASS in verschiedenen Matrices. Verkehrsflächenabfluss (n=1); Schmutzwasser (n=9); Mischwasser (n=8); Mischwasserentlastungsabfluss (n=6); Ablauf KA (n=1).....	135
Abbildung 4-5: Quellen und Verteilung von CSB im urbanen Wasserkreislauf.....	143
Abbildung 4-6: Aufkommen von CSB in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=7); Dachabfluss (n=8); Verkehrsflächenabfluss (n=32); Schmutzwasser (n=25); Mischwasser (n=33); Mischwasserentlastungsabfluss (n=24); Ablauf KA (n=7); Fließgewässer (n=3).....	144
Abbildung 4-7: Aufkommen von BSB in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=4); Dachabfluss (n=5); Verkehrsflächenabfluss (n=19); Schmutzwasser (n=17); Mischwasser (n=11); Mischwasserentlastungsabfluss (n=12); Ablauf KA (n=5); Fließgewässer (n=3).....	144
Abbildung 4-8: Quellen und Verteilung von Stickstoffverbindungen (Gesamt-N; org-N: organischer Stickstoff; NO ₃ : Nitrat; NH ₄ : Ammonium) im urbanen Wasserkreislauf	163
Abbildung 4-9: Aufkommen von Gesamt-N in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=2); Dachabfluss (n=2); Verkehrsflächenabfluss (n=9); Schmutzwasser (n=14); Mischwasser (n=6); Mischwasserentlastungsabfluss (n=10); Ablauf KA (n=6).....	164
Abbildung 4-10: Aufkommen von NH ₄ in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=10); Dachabfluss (n=8); Verkehrsflächenabfluss (n=24); Schmutzwasser (n=12); Mischwasser (n=11); Mischwasserentlastungsabfluss (n=17); Ablauf KA (n=7); Fließgewässer (n=5).....	164
Abbildung 4-11: Aufkommen von Gesamtphosphor in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=6); Dachabfluss (n=7); Verkehrsflächenabfluss (n=26); Schmutzwasser (n=21); Mischwasser (n=8); Mischwasserentlastungsabfluss (n=12); Ablauf KA (n=9); Fließgewässer (n=4).....	165
Abbildung 4-12: Aufkommen von ortho-Phosphat in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=4); Dachabfluss (n=5); Verkehrsflächenabfluss (n=12); Schmutzwasser (n=7); Mischwasser (n=6); Mischwasserentlastungsabfluss (n=12); Ablauf KA (n=2).....	165
Abbildung 4-13: Auftretensformen von Schwermetallen am Beispiel des Kupfers /Paulson und Amy 1993/.....	169

Abbildung 4-14: Quellen und Verteilung von ausgewählten Schwermetallen (Cu, Zn, Pb, Cd) im urbanen Wasserkreislauf (OA: Oberflächenabfluss von unbefestigten Flächen)	180
Abbildung 4-15: Aufkommen von Kupfer in verschiedenen Matrices. TW (Trinkwasser)/ GW (Grundwasser) (n=4); Niederschlagswasser (n=22); Dachabfluss (n=25); Verkehrsflächenabfluss (n=73); Schmutzwasser (n=16); Mischwasserabfluss (n=9); Mischwasserentlastungsabfluss (n=17); Ablauf KA (n=18); Fließgewässer (n=5); Klärschlamm (n=7)	200
Abbildung 4-16: Aufkommen von Zink in verschiedenen Matrices. TW (Trinkwasser)/ GW (Grundwasser) (n=8); Niederschlagswasser (n=22); Dachabfluss (n=38); Verkehrsflächenabfluss (n=74); Schmutzwasser (n=17); Mischwasserabfluss (n= 10); Mischwasserentlastungsabfluss (n=14); Ablauf KA (n=17); Fließgewässer (n=4); Klärschlamm (n=7)	200
Abbildung 4-17: Aufkommen von Blei in verschiedenen Matrices. TW (Trinkwasser)/ GW (Grundwasser) (n=7); Niederschlagswasser (n=23); Dachabfluss (n=33); Verkehrsflächenabfluss (n=53); Schmutzwasser (n=19); Mischwasserabfluss (n=13); Mischwasserentlastungsabfluss (n=19); Ablauf KA (n=19); Fließgewässer(n=10); Klärschlamm (n=7)	201
Abbildung 4-18: Aufkommen von Cadmium in verschiedenen Matrices. TW (Trinkwasser)/ GW (Grundwasser) (n=7); Niederschlagswasser (n=22); Dachabfluss (n=21); Verkehrsflächenabfluss (n=54); Schmutzwasser (n=17); Mischwasserabfluss (n=9); Mischwasserentlastungsabfluss (n=12); Ablauf KA (n=18); Fließgewässer (n=9); Klärschlamm (n=7)	201
Abbildung 4-19: Quellen und Verteilung von MKW im urbanen Wasserkreislauf	208
Abbildung 4-20: Aufkommen von MKW in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=5), Dachabfluss (n=2); Verkehrsflächenabfluss (n=18); Schmutzwasser (n=4); Mischwasser (n=2); Ablauf KA (n=2).....	211
Abbildung 4-21: Zusammenstellung ausgewählter Einzelverbindungen der PAK (Benzo[a]pyren, Benzo[ghi]perylen, Fluoranthen)	213
Abbildung 4-22: Quellen und Verteilung von PAK im urbanen Wasserkreislauf.....	218
Abbildung 4-23: Aufkommen von PAK in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (n=1); Niederschlagswasser (n=8); Dachabfluss (n=6); Verkehrsflächenabfluss (n=19); Schmutzwasser (n=4); Mischwasserentlastungsabfluss (n=4); Mischwasser (n=4); Ablauf KA (n=7); Fließgewässer (n=1); Boden (n=4); Klärschlamm (n=8)	224
Abbildung 4-24: Aufkommen von AOX in verschiedenen Matrices. TW (Trinkwasser)/ GW (Grundwasser) (n=9), Niederschlagswasser (n=7), Dachabfluss (n=3); Verkehrsflächenabfluss (n=4); Schmutzwasser (n=6); MW-Entlastungsabfluss (n=2); Ablauf KA (n=8); Fließgewässer (n=5); Klärschlamm (n=7)	231
Abbildung 4-25: Quellen und Haupteintragspfade von Pflanzenschutzmitteln	239
Abbildung 4-26: Quellen und Verteilung von Pflanzenschutzmitteln im urbanen Wasserkreislauf (MW: Mischwasser; RW: Regenwasser; LW: Landwirtschaft).....	240
Abbildung 4-27: Chemische Struktur von wichtigen Herbizidwirkstoffen (Gruppe Harnstoffderivate: Diuron, Isoproturon, Mecoprop; Gruppe Triazine: Atrazin;).....	243
Abbildung 4-28: Aufkommen von Atrazin in verschiedenen Matrices. TW (Trinkwasser)/GW (Grundwasser) (n=5); Niederschlagswasser (n=8); Dachabfluss (n=2); Straßen-	

/Hofabflüsse (n=5); Mischwasserentlastungsabfluss (n=1); Ablauf KA (n=15); Fließgewässer (n=15).....	258
Abbildung 4-29: Aufkommen von Isoproturon in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=3); Straßen-/Hofabflüsse (n=5); Mischwasser (n=1); Schmutzwasser (n=1); Mischwasserentlastungsabfluss (n=1); Ablauf KA (n=17); Fließgewässer (n=12) ...	259
Abbildung 4-30: Aufkommen von Diuron in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=1); Straßen-/Hofabflüsse (n=4); Mischwasser (n=1); Schmutzwasser (n=1); Mischwasserentlastungsabfluss (n=1); Ablauf KA (n=18); Fließgewässer (n=18) ...	260
Abbildung 4-31: Aufkommen von Mecoprop in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=2); Dachabfluss (n=1); Mischwasser (n=1); Schmutzwasser incl. Dichlorprop (n=1); Ablauf KA zum Teil incl. Dichloprop (n=6); Fließgewässer (n=13)	260
Abbildung 4-32: Chemische Struktur von 2-Nitrophenol und 4-Nitrophenol.....	263
Abbildung 4-33: Aufkommen von 4-Nitrophenol in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=5), Dachabfluss (n=1); Verkehrsflächenabfluss (n=2); Ablauf KA (n=1).....	266
Abbildung 4-34: Verfahrensschema zur ökotoxikologischen Bewertung von Arzneimitteln /LUA Brandenburg 2002b/.....	271
Abbildung 4-35: Quellen und Verteilung von Arzneimitteln (Human- und Tierarzneimittel) im urbanen Wasserkreislauf.....	273
Abbildung 4-36: Chemische Struktur von Clofibrat.....	274
Abbildung 4-37: Aufkommen von Clofibrinsäure in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (TW) (n=8); Schmutzwasser (n=6); Ablauf Kläranlage (n=11); Fließgewässer (n=14)	275
Abbildung 4-38: Chemische Struktur von Diclofenac und Acetylsalicylsäure	278
Abbildung 4-39: Aufkommen von Diclofenac in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (TW) (n=4); Schmutzwasser (n=6); Ablauf KA (n=11); Fließgewässer (n=12).....	278
Abbildung 4-40: Chemische Struktur von Cyclophosphamid	283
Abbildung 4-41: Chemische Struktur von Ethinylestradiol und Estradiol	286
Abbildung 4-42: Aufkommen von Estradiol in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (TW) (n=5); Schmutzwasser (n=14); Ablauf KA (n=16); Fließgewässer (n=9).....	288
Abbildung 4-43: Aufkommen von Ethinylestradiol in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (TW) (n=4); Dachabfluss (n=1); Schmutzwasser (n=10); Ablauf KA (n=18); Fließgewässer (n=9)	289
Abbildung 4-44: Verteilung von Tierarzneimitteln und pharmakologisch wirksamen Futtermittelzusatzstoffen	296
Abbildung 4-45: Quellen und Verteilung von Arzneimitteln (Human- und Tierarzneimittel) im urbanen Wasserkreislauf.....	300
Abbildung 4-46: Abbau von nonylphenolischen Verbindungen im Abwasserentsorgungssystem (Metabolismusbeschreibung)	303
Abbildung 4-47: Quellen und Verteilung von nonylphenolischen Verbindungen im urbanen Wasserkreislauf; PSM: Pflanzenschutzmittel.....	306
Abbildung 4-48: Aufkommen von Nonylphenol in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (n=6); ND- Wasser (Niederschlag) (n=1); Dachabfluss (n=1); Schmutzwasser (n=18); Ablauf KA (n=32); Fließgewässer (n=22); Klärschlamm (KS) (n=23)	307

Abbildung 4-49: Aufkommen von NP1EO und NP2EO in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (n=3); Schmutzwasser (n=8); Ablauf KA (n=19); Fließgewässer (n=13).....	308
Abbildung 4-50: Struktur der Verbindungen EDTA und NTA	314
Abbildung 4-51: Aufkommen von NTA in verschiedenen Matrices. Schmutzwasser (n=2); Ablauf KA (n=7); Fließgewässer (n=3).....	318
Abbildung 4-52: Aufkommen von EDTA in verschiedenen Matrices. Grundwasser (n=1); Schmutzwasser (n=2); Ablauf KA (n=7); Fließgewässer (n=4).....	318
Abbildung 4-53: Struktur von LAS (Lineare Alkylbenzolsulfonate).....	320
Abbildung 4-54: Aufkommen von LAS in verschiedenen Matrices. Schmutzwasser (n=8); Ablauf KA (n=11); Fließgewässer (n=5), Klärschlamm (n=12).....	323
Abbildung 4-55: Struktur von Bisphenol A (BPA)	324
Abbildung 4-56: Aufkommen von BPA in verschiedenen Matrices. Grundwasser (n=1); Schmutzwasser (n=10); Ablauf KA (n=13); Fließgewässer (n=12); Klärschlamm (KS) (n=5).....	327
Abbildung 4-57: Struktur von Tributylzinnverbindungen (TBT)	328
Abbildung 4-58: Aufkommen von TBT in verschiedenen Matrices. Schmutzwasser (n=3); Ablauf KA (n=5); Gewässer (n=10); Gewässersedimente (n=12); Klärschlamm (KS) (n=12)...	332
Abbildung 4-59: Grundstruktur der Phthalsäureester	334
Abbildung 4-60: Aufkommen von DEHP in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=3); Verkehrsflächenabfluss (n=1); Schmutzwasser (n=6); Ablauf KA (n=11); Gewässer (n=6); Gewässersediment (n=6); Klärschlamm (KS) (n=13).....	339

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Biologische Ebenen und Beispiele für Wirkungen, Wirkungsorte (Organismen) und auslösende Substanzen /verändert nach Fent 1998/.....	51
Tabelle 3-1:	Zusammenstellung von Feldstudien zu Cyanidgehalten in Oberflächenabflüssen, Straßenabflüssen und Oberflächengewässern /Paschka et al. 1999/	66
Tabelle 3-2:	Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für HCH-Verbindungen	69
Tabelle 3-3:	Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für DDT, DDE und DDD	73
Tabelle 3-4:	Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben zu Pestiziden aus der Familie der chlorierten Cyclodiene (Aldrin, Dieldrin).....	77
Tabelle 3-5:	Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben zu Pestiziden aus der Familie der chlorierten Cyclodiene (Heptachlor, Endosulfan).....	77
Tabelle 3-6:	Auswahl von rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für einige Insektizide aus der Gruppe der Phosphorsäureester/ Thiophosphorsäureester	80
Tabelle 3-7:	Häufig eingesetzte Insektizide mit relevanten Einträgen in Gewässer aus den Eintragspfaden Runoff, Drainagen und Abdrift in Deutschland mit Koc- und DT50-Werten /Bach et al. 2000/.....	81
Tabelle 3-8:	Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für LCKW-Verbindungen	85
Tabelle 3-9:	Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für einige chlorierte Aromaten	89
Tabelle 3-10:	Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für einige Chlorphenole	95
Tabelle 3-11:	Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben zu PCB-Verbindungen	110
Tabelle 3-12:	Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für Dioxine.....	116
Tabelle 4-1:	Verteilung der Feststoffe und Blei auf Kornklassen im Straßenabfluss /Xanthopoulos 1993/ in Prozent	131
Tabelle 4-2:	Mindestanforderungen an kommunales Abwasser nach Anhang 1 der AbwV /AbwV 2002/.....	137
Tabelle 4-3:	Sauerstoffbedarfsstufen zur Einteilung der Kläranlagenabläufe /ATV-DVWK 2001b/	138
Tabelle 4-4:	Zusammenhang zwischen Saprobitätsstufe und den CSB- und BSB-Werten in Fließgewässern /Leithe 1975, zitiert in Hütter 1992/.....	142
Tabelle 4-5:	Prozentanteile Ammoniak-N in Abhängigkeit von pH und Temperatur /Fenz und Nowak 1998/.....	147
Tabelle 4-6:	Mindestanforderungen an kommunales Abwasser nach Anhang 1 der AbwV /AbwV 2002/.....	148

Tabelle 4-7:	Sauerstoffbedarfs- und Nährstoffbelastungsstufen zur Einteilung der Kläranlagenabläufe /ATV-DVWK 2001b/	149
Tabelle 4-8:	Ammoniak-Grenzwerte aus England [mg/l] in Abhängigkeit von der Dauer und der Wiederkehrhäufigkeit der Belastung (Foundation of Water Research 1994, zitiert in Schäfer und Hoffmann 1998)	149
Tabelle 4-9:	Güteklassifizierung der Nährstoffe /LAWA 1998b/	150
Tabelle 4-10:	Quellen von Stickstoff und Phosphor im Zulauf der Kläranlage für eine Modellregion /Raach et al. 1999/	154
Tabelle 4-11:	Versuch einer Bewertung von Hypothesen zur Rolle des Nitrats in Gewässern einerseits als Pflanzennährstoff (Eutrophierungsfaktor) und andererseits als Wasserstoffakzeptor (Oligotrophierungsfaktor), verändert nach /Röske und Uhlmann /2000/	158
Tabelle 4-12:	Haupteintragspfade an Stickstoff in deutsche Gewässer /Behrendt et al. 1999, UBA 2000a, ATV-DVWK 2001a/	160
Tabelle 4-13:	Haupteintragspfade an Phosphor in deutsche Gewässer /Behrendt et al. 1999, UBA 2000a, ATV-DVWK 2001a/	161
Tabelle 4-14:	Regelungen zur Schwermetallbelastung auf der Emissionsseite (Direkt- und Indirekteinleiter) /ATV 1999a/	170
Tabelle 4-15:	Definition von Qualitätszielen zur ökologischen Bewertung der Schwermetallbelastung in Fließgewässern und Gewässerorganismen für die Belastungskategorie II /Wachs 1998/	171
Tabelle 4-16:	Regelungen zur Schwermetallbelastung auf der Immissionsseite (Wasserphase der Oberflächengewässer)	172
Tabelle 4-17:	LAWA-Regelungen zur Schwermetallbelastung (gesamt) auf der Immissionsseite (Wasserphase der Gewässer) Quelle: LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) /UBA 2001b/	173
Tabelle 4-18:	Regelungen zur Schwermetallbelastung auf der Immissionsseite (Sedimente der Gewässer) Quelle: LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser); IKSE (Internationale Kommission zum Schutz der Elbe); IKSr (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins)	173
Tabelle 4-19:	Weitere Regelungen zur Schwermetallbelastung in der Wassermatrix	174
Tabelle 4-20:	Regelungen zur Schwermetallbelastung in Boden und Klärschlamm	174
Tabelle 4-21:	Bilanzierung der durch Deposition verursachten Schwermetallfrachten /Haritopoulou 1996/	181
Tabelle 4-22:	Gesamte atmosphärische Deposition in Deutschland /Böhm et al. 2000 *1, Hullmann und Kraft 2003 *2, Zessner 1999 *3, ATV 1999a *4/	181
Tabelle 4-23:	Verkehrsbürtige Quellen von Schwermetallen nach /Sansalone et al. 1996, Sansalone und Buchberger 1997a, Davis et al. 2001 und Hütter und Remmler 1997/:	186
Tabelle 4-24:	Prozentuale Verteilung von Schwermetallfrachten auf die Korngrößenfraktionen im Straßenabfluss /Xanthopoulos 1990/	187
Tabelle 4-25:	Prozentuale Verteilung von Schwermetallen auf die Korngrößenfraktionen in den Feststoffen des Mischwasserabflusses /Kari und Herrmann 1989, abgelesen aus Diagramm/	189

Tabelle 4-26:	Quellen von Schwermetallen im Abwassersystem /1: ADEME 1995, zitiert in Thornton et al. 2001; 2: Zessner 1999; 3: Palmgren und Bennerstedt 1984; 4: Raach et al. 1999/.....	191
Tabelle 4-27:	Aufteilung der Schwermetallanteile in häuslichem Schmutzwasser	192
Tabelle 4-28:	Toxizität von Schwermetallen gegenüber Mikroorganismen in Kläranlagen /ATV 1999a/.....	193
Tabelle 4-29:	Rückhalt von Schwermetallen in biologischen Kläranlagen aus Literaturzusammenstellungen	193
Tabelle 4-30:	Eingeleitete Schwermetallfrachten in Gewässer in Deutschland für den Bezugszeitraum 1993-1997 (Bezugsjahr für industrielle Einleiter 1997) /Böhm et al. 2000/.....	195
Tabelle 4-31:	Hintergrundkonzentration von Schwermetallen in Oberflächengewässern	196
Tabelle 4-32:	Zielvorgaben der LAWA und Konzentration in Weser und Rhein und Hintergrundbelastung in Gewässersedimenten /ATV 1999a/	197
Tabelle 4-33:	Schwermetallgehalte verschiedener Böden /1: ATV 1999a, 2: Haritopoulou 1996, 3: Dierkes 1999, 4: Böhm et al. 2000/.....	198
Tabelle 4-34:	Gemessene Konzentrationen in Grundwasser (GW) in Baden-Württemberg (LfU BW 1996) und Nordrhein-Westfalen (Landesamt für Wasser und Abfall NRW 1994) (50 % Perzentil und Maximalwert) und Trinkwasser (TW) /ATV 1999a/	199
Tabelle 4-35:	Hauptvertreter der Mineralkohlenwasserstoffe	204
Tabelle 4-36:	Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben für MKW	206
Tabelle 4-37:	Stoffeigenschaften ausgewählter Einzelverbindungen aus der Gruppe der PAK /Haritopoulou 1996/	214
Tabelle 4-38:	Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben für PAK-Verbindungen.....	215
Tabelle 4-39:	Bundesweite Aufwandsmengen der wichtigsten PSBM im Jahr 1993/94 [t] /Bach et al. 2000/.....	233
Tabelle 4-40:	Vereinfachte Einteilung von ausgewählten PBSM-Wirkstoffen nach ihrem Sorptionsverhalten und der Persistenz im Boden /LUA NRW 1999/	234
Tabelle 4-41:	Pflanzenschutzmitteleinträge in die Oberflächengewässer in Deutschland aus diffusen Quellen, Mittelwerte und Spannbreiten der Modellschätzung, summiert über 42 Wirkstoffe, Bezugsjahr 1993/94 /Bach et al. 2000/	236
Tabelle 4-42:	Auswahl bundesweit eingesetzter Pflanzenschutzmittel mit relevanten Emissionen in Gewässer aus den Eintragspfaden Runoff (R), Drainagen (D) und Abdrift (A) sowie Koc- und DT50-Werte /Bach et al. 2000/	237
Tabelle 4-43:	Zusammenstellung der Stoffeigenschaften von ausgewählten Herbizidwirkstoffen /Beudert 1997, LUA NRW 1999 und Bach et al. 2000/	244
Tabelle 4-44:	Gewässerrelevante Regelungen und Vorgaben sowie Grenzwerte der Trinkwasserverordnung für ausgewählte Herbizidwirkstoffe.....	245
Tabelle 4-45:	Rückhalt von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Kläranlagen	252
Tabelle 4-46:	Wirkung verschiedener Pharmaka im Daphnien-Akutttest (alle Angaben in mg/l) von zwei Laboratorien /Römbke et al. 1996/.....	270
Tabelle 4-47:	Wirkung verschiedener Estrogene an aquatischen Organismen.....	287

Tabelle 4-48:	Übersicht zu eingesetzten Wirkstoffmengen (Tierarzneimittel).....	297
Tabelle 4-49:	LC50-, EC50- und NOEC-Werte von Zinnorganylanen /Kollotzek et al. 1998/.....	330
Tabelle 4-50:	Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben für DEHP	335
Tabelle 4-51:	Bilanzierung zudosierter Phthalate in einer biologischen Abwasserreinigung [% der zudosierten Menge] /Kollotzek et al. 1998/	337
Tabelle 5-1:	Einordnung der verschiedenen Stoffe bzw. Stoffparameter bezogen auf das Aufkommen und den Rückhalt in den Teilsystemen Kläranlage (Zulauf, Ablauf, Klärschlamm) und Mischwasserbehandlung (Oberflächenabfluss, Mischwasserabfluss, Mischwasserentlastungsabfluss) (Aufkommen/ Rückhalt: ++: sehr hoch; +: hoch; o: mittel; - : niedrig; - - : sehr niedrig); (Datenlage: - : gering; o : mittel; + : hoch).....	351
Tabelle 5-2:	(Fortsetzung) Einordnung der verschiedenen Stoffe bzw. Stoffparameter bezogen auf das Aufkommen und den Rückhalt in den Teilsystemen Kläranlage und Mischwasserbehandlung.....	352
Tabelle 5-3:	Einordnung der verschiedenen Stoffe bzw. Stoffparameter nach Stoffeigenschaften und Wirkungen (++: sehr hoch; +: hoch; o: mittel; - : niedrig; - - : sehr niedrig); (Datenlage: - : gering; o : mittel; + : hoch).....	354
Tabelle 5-4:	Einordnung der Stoffe bzw. Stoffparameter mit Kenngrößen und die Bewertung ihrer Relevanz in den Abwasserentsorgungssystemen (Relevanz: +: hoch; o: mittel; -: niedrig).....	368

Abkürzungsverzeichnis

A _E	Gesamtfläche des Einzugsgebiets
A _{E,b}	befestigte Fläche des Einzugsgebiets
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AOX	An Aktivkohle Adsorbierbare Organische Halogene (X)
AP	Alkylphenole
AP _n EO	Alkylphenoethoxylate
As	Arsen
ASS	Absetzbare Stoffe
ATV-DVWK	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
AWWR	Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr
B	Bor
B(a)P	Benzo[a]pyren
BBzP	Butyl-Benzylphthalat
BCF	Biokonzentrationsfaktor
Be	Beryllium
BMU	Bundesministerium für Umwelt
BPA	Bisphenol A
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
BTXE	Summe von Benzol, Toluol, Xylol und Ethylbenzol
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
C-Ent	Konzentration Entlastungsabfluss
C-Gewässer	Konzentration Gewässer
C-KATW	Konzentration Kläranlagenablauf bei Trockenwetter
C-KARW	Konzentration Kläranlagenablauf bei Regenwetter
CKW	Chlorkohlenwasserstoffe
Cl	Chlorid
CN	Cyanid
C-OA	Konzentration Oberflächenabfluss
Cr	Chrom

CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
C-TW	Konzentration Trockenwetterabfluss
Cu	Kupfer
DBP	Dibutylphthalat
DBT	Dibutylzinnverbindungen
DCM	Dichlormethan
DCP	Dichlorphenol
DDT	p,p'-Dichlor-2,2-Diphenyl-1,1,1-Trichlorethan
DEHP	Diethylhexylphthalat
DEP	Diethylphthalat
DKRR	Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins
2,4-DNP	2,4-Dinitrophenol
DOC	Dissolved Organic Carbon
DT ₅₀	Disappearance Time
E2	Estradiol
EC ₅₀	Effect Concentration
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EGW	Einwohnergleichwert
EOX	Extrahierbare Organische Halogene (X)
EPA	Environmental Protection Agency
FK	Feldkapazität
GV	Glühverlust
GW	Grundwasser
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
Hg	Quecksilber
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
K ₂ Cr ₂ O ₇	Kaliumdichromat
KA	Kläranlage
K _d	Sorptionskonstante
k _f	Durchlässigkeitsbeiwert
K _H	Henry-Konstante

KMnO ₄	Kaliumpermanganat
K _{OC}	Sorptionskoeffizient, bezogen auf die organische Substanz im Boden
K _p	Festkörper-Wasser-Verteilungs-Konstante
KW	Kohlenwasserstoffe
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Boden
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
LAI	Länderausschuss für Immissionsschutz
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LCKW	leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe
LD(C) ₅₀	Lethal Dose/Concentration
LOEC-Wert	Lowest Observed Effect Concentration
LUA	Landesumweltamt
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
MBT	Monobutylzinnverbindungen
MBTE	Methyl-tert-butylether
MCB	Monochlorbenzol
Mg	Magnesium
MG	Molekulargewicht
MHQ	mittlerer Hochwasserabfluss
MKW	Mineralkohlenwasserstoffe
MNQ	mittlerer Niedrigwasserabfluss
MQ	mittlerer Mittelwasserabfluss
MS	Mischsystem
n.b.	nicht bestimmt
n.n.	nicht nachweisbar
NA	Niederschlagsabfluss
N _{anorg}	Summe anorganischer Stickstoff (NH ₄ -N und NO ₃ -N)
NH ₃	Ammoniak
NH ₄	Ammonium
Ni	Nickel
NO ₂ ⁻	Nitrit
NO ₃ ⁻	Nitrat

NOEC-Wert	No Observed Effect Concentration
2-NP	2-Nitrophenol
4-NP	4-Nitrophenol
NP _n EO	Nonylphenoethoxylate
NP _{1,2} EO	Nonylphenolmono- und diethoxylat
NP _{1,2} EC	Carboxylverbindungen von NP _{1,2} EO
NP	Nonylphenol
NTA	Nitrilotriacetat
OCDD	Octachlordibenzo-p-dioxin
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OP _n EO	Octylphenoethoxylate
OP	Octylphenol
ortho-P	Phosphor, ortho
OSPARCOM	Oslo-Paris Kommission zur Verhütung von Meeresverschmutzungen des Nordwestatlantiks
PAK	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
Pb	Blei
PBDE	Pentabromdiphenylether
PCB	Polychlorierten Biphenyle
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-1,4-dioxine
PCDF	Dibenzofurane
PCMP	Parachlor-3-methyl-phenol
PCP	Pentachlorphenol
Pd	Palladium
PEC	Predicted Environmental Concentration
PER	Tetrachlorethen
PGE	Platingruppenelemente
P _{ges}	Phosphor, gesamt
PNEC	Predicted No Effect Concentration
POP	persistant organic pollutant
POX	Purgable Organische Halogene (X)
PSBM	Pflanzenschutz- und Behandlungsmittel
Pt	Platin
PVC	Polyvinylchlorid

q _A	Flächenbeschickung
Q _{Ent}	Entlastungsabfluss
Q _F	Fremdwasserabfluss
Q _G	Gewerblicher Abfluss
Q _{Gew}	Abfluss Gewässer
Q _{RT,TG}	Regenwasserabfluss aus Trenngebieten
Q _S	Schmutzwasserabfluss
Q _{S,TG}	Schmutzwasserabfluss aus Trenngebieten
Q _T	Trockenwetterabfluss
Rh	Rhodium
RÜ	Regenüberlauf
RÜB	Regenüberlaufbecken
RW	Regenwetter
SAS	Lineare Alkansulfonate
Se	Selen
SF	Schmutzfracht
SFA	Stoffflussanalysen
SO ₄ ²⁻	Sulfat
T	Temperatur
TA	Technische Anleitung
TBT	Tributylzinnverbindungen
TC	Total Carbon
TCDD	2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin
TCM	Trichlormethan (Chloroform)
TCP	Trichlorphenol
TEQ	Toxizitätsäquivalente
TIC	Total Inorganic Carbon
TKN	Total Kjehldahl Nitrogen
TOC	Total Organic Carbon
TPhT	Triphenylzinnverbindungen
t _R	Aufenthaltszeit
TRI	Trichlorethen
TS	Trennsystem

TW	Trockenwetter
UBA	Umweltbundesamt
UMK-AG	Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz
UNEP	United Nations Environment Programme
V-KA	Volumen Kläranlagenablauf
V-MWE	Volumen Mischwasserentlastung
VSS	Volatile Suspended Solids
WGK	Wassergefährdungsklasse
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
w _s	Wasserverbrauch
Zn	Zink
ZV	Zielvorgaben

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, das Aufkommen und die Verteilung von Stoffen im urbanen Wasserkreislauf, insbesondere in den Abwassersystemen, in einer umfassenden Gesamtschau zu untersuchen und zu bewerten. Diese ganzheitliche Betrachtungsweise unterscheidet sich von den bisherigen Untersuchungen, die sich in der Regel auf einen Stoff oder auf einzelne Komponenten in diesem Kreislauf beziehen.

Das untersuchte Stoffspektrum reicht von den herkömmlichen Abwasserparametern, wie dem Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB), bis hin zu „neuen“, vorwiegend organischen Verbindungen, die in der EG-Wasserrahmenrichtlinie als prioritäre Stoffe bzw. prioritäre gefährliche Stoffe aufgelistet sind. Eine Sichtung der verfügbaren Daten zeigt, dass die Kenntnisse über das Aufkommen und die Wirkung dieser Stoffe sehr lückenhaft sind. Es ist deshalb erforderlich und für die siedlungswasserwirtschaftliche Praxis dringlich, sich mit der Problematik der organischen Schadstoffe zu befassen und die wichtigsten Stoffströme im Abwassersystem zu analysieren. Besonders interessiert die Frage, wie sich die Stoffe auf die einzelnen Systemkomponenten verteilen.

In einem ersten Schritt wird das Gesamtsystem des urbanen Wasserkreislaufs mit seinen naturräumlichen (z.B. Grundwasser) und abwassertechnischen Elementen (z.B. Kanalisation und Kläranlage) dargestellt. Die wichtigsten Wechselbeziehungen zwischen den einzelnen Teilsystemen und der Verlauf der maßgeblichen Stoffströme werden erläutert. Im Anschluss daran werden die möglichen humantoxischen und ökotoxischen Wirkungen beschrieben, die von den Stoffen ausgehen können.

Es werden dann die wichtigsten Erkenntnisse über Stoffeigenschaftsgrößen, die Wirkungen und das Aufkommen der Stoffe in den verschiedenen Matrices des urbanen Wasserkreislaufs sowie die einschlägigen rechtlichen Regelungen stoffweise erörtert. Um einen ersten Überblick zu gewinnen und eine geeignete Grundlage für die weitere Vorgehensweise zu erhalten, wird zunächst ein breites Spektrum von Stoffen, aufgeteilt nach anorganischen und organischen Substanzen, beschrieben. Unter den organischen Stoffen sind einige typische „Altstoffe“, wie die PCB, die trotz Anwendungsverbots bzw. -beschränkungen noch immer in einigen Kompartimenten des Wasserkreislaufs zu finden sind. Es werden aber auch „neue“ Schadstoffarten, z.B. polycyclische Moschusverbindungen, berücksichtigt, für die bisher nur äußerst wenige Daten vorhanden sind. Als wichtige Folgerung für künftige Erhebungen ist aus dieser pauschalen Betrachtung abzuleiten, die Datenbasis durch weitere Messungen zu verbessern und die Messprogramme besser aufeinander abzustimmen.

Darauf aufbauend werden in einer zweiten Stufe ausgewählte Stoffe bzw. Stoffgruppen, die aufgrund ihres Aufkommens und ihrer potenziellen Auswirkungen auf Fließgewässer als relevant einzuordnen sind, sog. Leitparameter, detailliert behandelt.

Als Basis für die Auswahl dieser Leitparameter dienen zunächst die rechtlichen Regelungen, vor allem die der EG-Wasserrahmenrichtlinie. Als weitere Kriterien werden die mögliche toxische Wirkung der Stoffe, das signifikante Aufkommen in den Abwassermatrixen und die Verfügbarkeit von Daten herangezogen. Die wichtigsten Kenngrößen der Stoffe werden - differenziert nach den verschiedenen Emissionsquellen des Abwassersystems - beschrieben.

Eine erste Gruppe der Leitparameter umfasst bisher schon häufig im Abwassersystem untersuchte Stoffe bzw. Stoffgruppen: Feststoffparameter, die Summenparameter CSB und BSB, die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor sowie die Schwermetalle Kupfer, Blei, Cadmium und Zink. Die große Heterogenität der Daten ist eines der wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung. Das gilt sowohl für die verschiedenen Stoffe als auch für die verschiedenen Emissionsquellen des Abwassersystems, die Mischwasserentlastungen, die Trenngebietsauslässe und den Kläranlagenablauf.

Schwerpunktmäßig werden die Stoffkenngrößen für ausgewählte organische Schadstoffe behandelt. Die Ergebnisse lassen erkennen, wie groß die Vielfalt der untersuchten Verbindungen mit ihren variierenden Kenngrößen, Stoffeigenschaften und Wirkungen ist.

Als charakteristisches Unterscheidungskriterium wird die Herkunft der Stoffe definiert, die eindeutig die Belastung der verschiedenen Matrices des Abwassersystems bestimmt. Während sich die aus dem Schmutzwasser stammenden („schmutzwasserbürtigen“) Verbindungen (z.B. EDTA) überwiegend im Kläranlagenablauf finden, sind die von der Oberfläche stammenden („oberflächenbürtigen“) Verbindungen (z.B. PAK) vor allem in den niederschlagsbedingten Abflüssen zu erwarten. Beim Trennsystem sind das die Abflüsse aus den Trenngebietsauslässen, beim Mischsystem die Abflüsse aus den Mischwasserentlastungsbauwerken.

Allgemein lässt sich aus den Untersuchungsergebnissen folgern, dass stoffliche Emissionen aus den kommunalen Abwassersystemen im Vergleich zu anderen Emissionsquellen in erheblichem Maße zur Gewässerbelastung beitragen. Das ist insofern bedeutsam, als durch Maßnahmen im industriellen Bereich die Einträge aus Direkteinleitungen in letzter Zeit spürbar vermindert worden sind.

Damit stellt sich die Frage, wie in der siedlungswasserwirtschaftlichen Praxis in Zukunft mit herkömmlichen und „neuen“ Stoffen umgegangen werden soll. Wegen der außergewöhnlich hohen Vielfalt von Aufkommens- und Wirkungsdaten sowie der Stoffeigenschaften ist es nur in begrenztem Umfang möglich, allgemeingültige Empfehlungen zur Behandlung aller dieser Stoffe zu geben.

Es muss ein pragmatischer Kompromiss gefunden werden zwischen stoffbezogenen Einzelaussagen und den allgemeinen Anforderungen aus dem Ingenieurbereich nach praktikablen und kostengünstigen Problemlösungen.

Unabhängig davon, ob ein Stoff human- bzw. ökotoxisch wirkt, ist es fragwürdig, erhöhte Belastungen durch Xenobiotika in Fließgewässern und damit potenziell im Trinkwasser zu tolerieren. Der Aspekt der Trinkwasserästhetik, ein Begriff, der im Zusammenhang mit Humanarzneimittelbelastungen verwendet wird, ist zu berücksichtigen.

In Anbetracht der zukünftig mit großer Wahrscheinlichkeit auftretenden neuen Problemstoffe sollte grundsätzlich versucht werden, Schadstoffeinträge aus den Abwasserentsorgungssystemen - auf der Grundlage der besten verfügbaren Technologien - so weit wie möglich zu vermeiden bzw. zu vermindern.

Um in Erfahrung zu bringen, welche Maßnahmen dazu geeignet sind, werden als Erstes Überlegungen zur Verteilung dieser Stoffe in den Abwasserentsorgungssystemen angestellt. Mit Hilfe des Instruments der Schmutzfrachtsimulation werden für 32 ausgewählte Stoffe bzw. Stoffparameter die wesentlichen Emissionen aus einem fiktiven Mischsystem - dem

Modellnetz aus dem ATV-Arbeitsblatt A 128 - auf der Grundlage von mittleren Konzentrationsannahmen berechnet. Die Untersuchung hat vor allem das Ziel, die Verteilung der jährlich emittierten Frachten der Schadstoffe auf den Kläranlagenablauf und die Mischwasserentlastungen des Kanalnetzes zu quantifizieren. Die jeweiligen Bedingungen für die Berechnung werden in Anlehnung an aktuelle Fragen der Siedlungswasserwirtschaft (z.B. Abkopplung von Flächen) festgelegt.

Es werden Szenarien mit Variationen der stofflichen Eingangsdaten („Eingangsdatenvarianten“) und Szenarien mit Veränderungen im Einzugsgebiet bzw. im Kanalnetz („Netzvarianten“) berechnet. U.a. wird ein modifiziertes Mischsystem mit der Abkopplung von Flächen vom Kanalnetz berücksichtigt.

Unter Verwendung der gleichen Eingangsdaten werden auch die Emissionen für ein Trennsystem berechnet, die aus den Trenngebietsauslässen und den Abläufen der Kläranlage bei Trocken- und Regenwetter in das Gewässer gelangen.

Sowohl die Zusammenstellung der theoretischen Grundlagen als auch die Ergebnisse der Simulation, die im Anhangsband wiedergegeben sind, zeigen erhebliche Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Stoffe im Abwasserentsorgungssystem.

Aufgrund des Sachverhaltes, dass die Eigenschaften der einzelnen Stoffe sehr heterogen sind, werden weitere Betrachtungen stoffbezogen angestellt.

Für 19 ausgewählte Stoffe bzw. Stoffgruppen, die als relevant gelten müssen, wird eine abschließende Einordnung und Bewertung vorgenommen. Maßgebend für das Aufkommen und die Verteilung im Abwassersystem sind die Kenngrößen: „vorwiegende Herkunft“, „Anteil des partikulären Transports“ und „Rückhalt in der Kläranlage“.

Für jede Stoffgruppe werden Empfehlungen zur Verminderung der Gewässerbelastung ausgesprochen. Ein wesentlicher Aspekt dabei ist, die Schadstoffpotenziale bereits an der Quelle zu verringern, gemäß der Forderung der EG-Wasserrahmenrichtlinie, Einleitungen, Emissionen und Verluste prioritärer gefährlicher Stoffe der EG-WRRL zu beenden oder schrittweise einzustellen.

Aus den Ausführungen dieser Arbeit geht jedoch hervor, dass Anwendungsverbote bzw. -beschränkungen – das gilt z.B. für einige Herbizide – kurzfristig nicht immer zum Erfolg führen. Auch lassen sich für einige Stoffe, z.B. bestimmte Humanarzneimittel, in Abwägung mit ihrem Nutzen häufig keine Anwendungsverbote formulieren. Deshalb ist es unbedingt erforderlich, Überlegungen darüber anzustellen, welche Möglichkeiten gegeben sind, solche Stoffe im Entwässerungsnetz und/oder in der Kläranlage zurückzuhalten. Entsprechende Konzepte zur Entsorgung von mit Schadstoffen angereichertem Klärschlamm sollten in die Erörterungen einbezogen werden.

In einigen Szenarien konnte gezeigt werden, dass die wirkungsvollste Maßnahme zur Verminderung der Stoffeinträge in Gewässer die Erhöhung der Rückhalteleistung in der Kläranlage und der Regenentlastung ist, die mit bestimmten Techniken wie Membrananlagen, Aktivkohlefiltern und Bodenfiltern erreicht werden kann. Die Weiterentwicklung und der Einsatz moderner Technologien zur Abwasserreinigung und zur Regenwasserbehandlung bleiben damit wichtige Aufgaben für die Zukunft.

1 Einleitung

Der Schutz und die nachhaltige Bewirtschaftung der Gewässer sind Ziele gemeinschaftlicher Wasserpolitik in der Europäischen Union, die ihren Ausdruck in der EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) aus dem Jahr 2000 gefunden haben. Mit dieser Richtlinie wird ein stärkerer Schutz und eine Verbesserung der aquatischen Umwelt angestrebt, unter anderem durch spezifische Maßnahmen zur schrittweisen Reduktion bzw. der Beendigung oder schrittweisen Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten von Schadstoffen (Artikel 1, WRRL) /EU 2000b/.

Vor diesem Hintergrund stellen sich die Fragen nach den Schadstoffströmen, dem Aufkommen und der Verteilung von Schadstoffen im urbanen Wasserkreislauf. Deren Kenntnis ist eine wesentliche Voraussetzung für das Ergreifen geeigneter Maßnahmen.

In den dazu erforderlichen Überlegungen und Untersuchungen spielen die Abwasserentsorgungssysteme, in denen Schadstoffströme in auffälliger Weise sichtbar werden, eine Schlüsselrolle. Die Problematik ist dadurch gekennzeichnet, dass Schadstoffe der unterschiedlichsten Art in vielfältiger Weise aus der natürlichen und anthropogenen Umwelt in die Abwasser-systeme gelangen, in ihnen weitergeleitet, teilweise verändert und aus ihnen wieder an die Umwelt abgegeben werden. Durch diese Emissionen werden vor allem die Oberflächengewässer belastet, daneben sind Auswirkungen auf Boden und Grundwasser sowie die Atmosphäre festzustellen.

Bei den bisher durchgeführten Maßnahmen zum Gewässerschutz ging es vorwiegend um die Reduktion des Austrages der sauerstoffzehrenden Substanzen sowie der Nährstoffe. Die Verminderung der Emissionen anderer Stoffe, wie der Schwermetalle, war im Vergleich dazu von untergeordneter Bedeutung.

Erst in den letzten Jahren finden die organischen Stoffe und die von ihnen ausgehenden Wirkungen zunehmend Beachtung in der Gewässerschutzdiskussion. Die erwähnte Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) trägt dieser Entwicklung Rechnung, indem sie neben biologischen Kenngrößen für den ökologischen Zustand auch einige stoffliche Kenngrößen nennt. Die im Anhang X der Richtlinie aufgeführte Liste der prioritären Stoffe (33 Stoffe bzw. Stoffgruppen) enthält überwiegend organische Verbindungen /EU Kommission 2001a/.

Um die möglichen Auswirkungen von Emissionen aus Abwasserentsorgungssystemen zu vermindern, ist zunächst zu klären, von welchen Stoffen tatsächlich signifikante Belastungen ausgehen und ob diese Stoffe vorwiegend aus dem Abwassersystem stammen. Je nach betrachtetem Stoff sind große Unterschiede festzustellen. So gelangen einige Pflanzenschutzmittel- und Tierarzneimittelwirkstoffe vor allem durch Einträge von landwirtschaftlichen, vorwiegend unbefestigten Flächen in die Gewässer. Bei vielen anderen organischen Stoffen, z.B. PAK, Humanarzneimittel, Urbanherbizide, konnten die Emissionen aus dem Abwassersystem als Hauptquelle der Gewässerbelastung identifiziert werden.

Schadstoffe gelangen durch Oberflächenabflüsse und das Schmutzwasser in die Entwässerungssysteme und werden aus diesen auf unterschiedlichen Wegen an die Umwelt abgegeben, z.B. durch den Kläranlagenablauf und die Regenentlastungen. Gezielte Maßnahmen zur Reduktion bestimmter Stoffe setzen daher voraus, dass sowohl Art und Größenordnung

des Aufkommens als auch die Verteilung der Schadstoffströme in den Abwassersystemen hinreichend bekannt sind. Bisherige Veröffentlichungen beziehen sich in der Regel auf einzelne Komponenten, wie den Kläranlagenablauf, oder einzelne Stoffe (z.B. Kupfer). Eine ganzheitliche Betrachtung der Stoffflüsse im Abwassersystem, die auch die Wechselbeziehungen mit den angrenzenden Umweltkompartimenten einschließt, fehlt bislang.

Im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, das komplexe Beziehungs- und Wirkungsgefüge der Schadstoffprozesse im urbanen Wasserkreislauf mit seinen Komponenten darzustellen und im Hinblick auf seine Relevanz für die Abwasserentsorgung zu untersuchen. Damit soll ein Beitrag zum besseren Verständnis der Schadstoffproblematik bei allen Akteuren in der Siedlungswasserwirtschaft geleistet werden.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen über mögliche Eintragspfade in die Abwassersysteme sollen Potenziale zur Lenkung von Schadstoffströmen und ihrer technischen Kontrolle aufgezeigt und bewertet werden. Damit lassen sich Maßnahmen zur Verringerung der Gewässerbelastung zielgerichtet formulieren und in ihrer Wirksamkeit besser beurteilen.

Einschränkend ist zu sagen, dass Stoffströme im urbanen Wasserkreislauf im Gegensatz zu in sich geschlossenen Systemen, wie industriellen Prozessen, nur größenordnungsmäßig dargestellt werden können, da u.a. viele diffuse Einträge zu erfassen und zu berücksichtigen sind und die Übergänge zwischen einzelnen Systemkomponenten nicht untersucht bzw. dokumentiert sind. Insbesondere an den Übergängen von technischen zu natürlichen Systemkomponenten sind besondere Unsicherheiten festzustellen.

Um die genannten Ziele der Arbeit zu erreichen, wird eine zweigeteilte Vorgehensweise gewählt. Im ersten Teil (Kapitel 2 bis 4) werden verfügbare Ergebnisse von Untersuchungsprogrammen ausgewertet und die wichtigsten Kenngrößen für relevante Stoffe beschrieben und analysiert. Das betrifft die rechtlichen Grundlagen, die Stoffeigenschaften, die Wirkungen und die Herkunftsbereiche der Stoffe, das Aufkommen in den einzelnen Teilbereichen des urbanen Wasserkreislaufs und auch Vermeidungs- und Verringerungspotenziale.

Zunächst werden in Kapitel 2 die Stoffflüsse im urbanen Wasserkreislauf sowie die Grundsätze der toxischen Wirkungen von Stoffen erörtert. In Kapitel 3 folgt dann eine Kurzbeschreibung von ca. 30 Stoffen bzw. Stoffgruppen, die im urbanen Wasserkreislauf vorkommen, nach den oben genannten Kriterien. Im anschließenden Kapitel 4 werden ca. 20 ausgewählte Stoffe bzw. Stoffgruppen, die als relevant im urbanen Wasserkreislauf einzustufen sind, detailliert behandelt, wobei der Schwerpunkt auf dem Abwassersystem liegt. Aufgrund der nach Stoffen gegliederten Beschreibung stellen die Kapitel 3 und 4 ein Nachschlagewerk dar, in dem die für jede Verbindung wesentlichen Aspekte zu finden sind. Ein kurzes Fazit am Ende der Ausführungen über eine Stoffgruppe ermöglicht es dem schnellen Leser, sich einen Überblick zu verschaffen.

Im zweiten Teil der Arbeit (Kapitel A im Anhangband) werden tiefer gehende Betrachtungen über die stofflichen Verteilungsvorgänge im Abwassersystem angestellt. Zu diesem Zweck wird der Detaillierungsgrad deutlich erhöht und zwar durch die Beschränkung auf ein Teilsystem - vornehmlich das Mischsystem mit den Emissionen „Kläranlagenablauf“ und „Mischwasserentlastung“ - sowie die gewählte Methodik. So werden mit Hilfe des Instruments der

Schmutzfrachtsimulation die maßgeblichen Stoffemissionen aus dem Mischsystem auf der Basis von Annahmen mittlerer Konzentrationen berechnet (Kapitel A.1.2.2). Die jeweiligen Randbedingungen für die Berechnung werden dabei in Anlehnung an aktuelle Fragestellungen der Siedlungswasserwirtschaft, z.B. die Abkopplung von Flächen, festgelegt und mit verschiedenen Szenarien abgebildet.

Das Kapitel A wird aus drucktechnischen Gründen in den Anhangband aufgenommen. Vervollständigt wird dieser durch die Auflistung verfügbarer Datensätze zu Stoffen in verschiedenen Komponenten des urbanen Wasserkreislaufs. Im Anhang sind darüber hinaus auch die Vorgaben und Annahmen der Basiswerte für die Simulation zu finden.

Im letzten Kapitel 5 werden stoffspezifische Empfehlungen zum Umgang mit den betrachteten Stoffen im Abwassersystem ausgesprochen, ergänzt um allgemeine, auf das Abwassersystem bezogene Aspekte. Für 19 ausgewählte Stoffe bzw. Stoffgruppen wird eine zusammenfassende Einordnung und Bewertung vorgenommen.

2 Stoffströme und Wirkungen von Stoffen – Darstellung der Grundlagen

2.1 Grundlagen des Aufkommens und der Verteilung von Stoffen im urbanen Wasserkreislauf

Im Mittelpunkt der Abhandlung über Schadstoffströme im urbanen Wasserkreislauf, dem durch Eingriffe des Menschen beeinflussten natürlichen Kreislauf des Wassers, stehen die **Fließgewässer** mit den maßgeblichen Stoffeinträgen aus den urbanen Abwassersystemen durch **Regenentlastungen, Trenngebietsauslässe und Kläranlagenabläufe**.

Darüber hinaus sind auch die Wechselwirkungen zwischen den Fließgewässern und anderen Umweltbereichen von Interesse. So können **Boden** und **Grundwasser** Auswirkungen auf die Fließgewässer haben, direkt durch Bodenerosion, indirekt durch Stofftransport aus dem Grundwasser. Auch die **Atmosphäre** trägt zur stofflichen Belastung bei, unmittelbar durch Deposition oder mittelbar durch den Oberflächenabfluss.

Die aus stofflicher Sicht zum Teil bedeutsamen Direkteinleitungen aus **industriellen Kläranlagen** in Fließgewässer werden nicht näher behandelt. Die Beschaffenheit der Abwässer ist im starken Maß abhängig von der Art der Rohstoffe und Erzeugnisse und vom Herstellungsprozess. In letzter Zeit sind große Erfolge bei der Reduktion dieser Emissionen durch innerbetriebliche Maßnahmen erzielt worden. Industrielle Emissionen können in urbanen Systemen jedoch nicht ganz vernachlässigt werden, weil Stoffeinträge durch **Indirekteinleiter** in die städtischen Abwassersysteme stattfinden.

Auch wenn die Fließgewässer mit den Einträgen aus dem urbanen Bereich schwerpunktmäßig betrachtet werden, wird bei der Behandlung der Einzelstoffe versucht, wichtige Daten zu Aufkommen und Verteilung der Stoffe – soweit vorhanden und relevant – für die Umweltkompartimente Atmosphäre, Boden und Grundwasser anzugeben.

Die Abbildung 2-1 zeigt das Gesamtsystem „Urbaner Wasserkreislauf“ mit den wichtigsten Komponenten und den relevanten Stoffströmen. Für die Fließgewässer sind vor allem die Einträge aus den Abwasserentsorgungssystemen bedeutend. Sie stammen aus den Kläranlagenabläufen, den Regenentlastungen des Mischsystems und den Regenauslässen des Trennsystems, aus denen die Oberflächenabflüsse direkt in die Gewässer eingeleitet werden. Weitere Einträge in die Fließgewässer, z.B. durch Erosion von un bebauten, vorwiegend unbefestigten landwirtschaftlichen und sonstigen Flächen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Analoges gilt für die Stoffflüsse zwischen den Umweltkompartimenten Atmosphäre, Boden und Grundwasser.

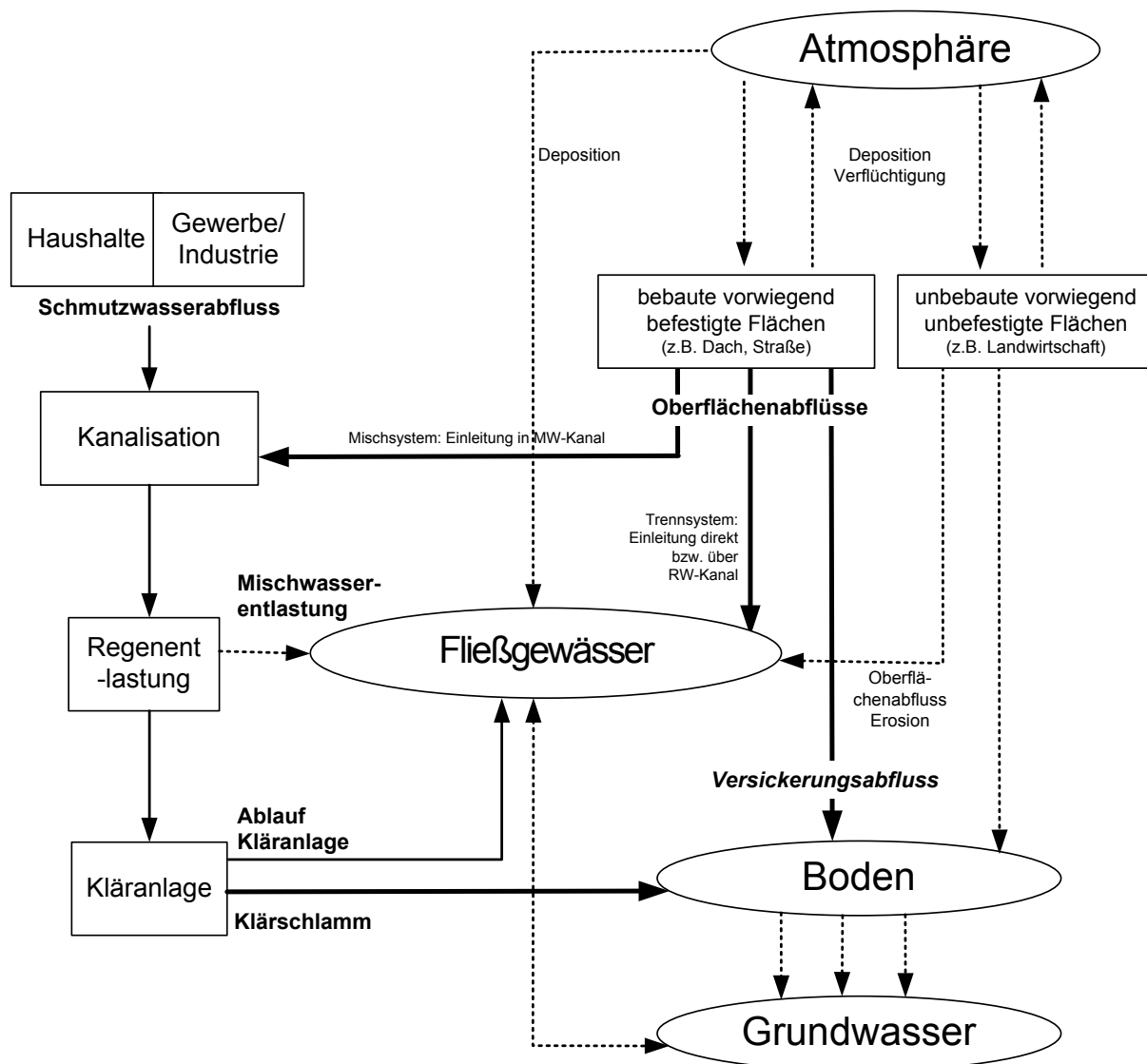


Abbildung 2-1: Darstellung des urbanen Wasserkreislaufs mit den wichtigsten Umweltkompartimenten und Teilsystemen der Abwasserentsorgung. MW-Kanal: Mischwasserkanal; RW-Kanal: Regenwasserkanal

Im Folgenden werden Vorkommen und Verteilung von Stoffen in den einzelnen Systemelementen des urbanen Wasserkreislaufs erörtert. Die Ausführungen beziehen sich auf den Ist-Zustand und mögliche zukünftige Veränderungen, die sich beispielsweise durch Maßnahmen der Regenwasserbewirtschaftung ergeben.

Ferner werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen bzw. Modellvorstellungen über Wassermengen und über das Aufkommen und den Transport bzw. die Verteilung von Stoffen zusammengestellt. Die Kompartimente Atmosphäre, Boden und Grundwasser werden dabei weniger ausführlich als die Fließgewässer beschrieben. Die Teilsysteme Kanalisation und Kläranlage sowie der Teilstrom Oberflächenabfluss werden auf Grund ihrer Bedeutung für das Abwassersystem detaillierter geschildert.

2.1.1 Atmosphäre

Die Atmosphäre steht mit einigen Komponenten des urbanen Wasserkreislaufes durch die Prozesse der Deposition und der Verflüchtigung in Wechselwirkung. Gasförmige und an Partikel gebundene Luftbestandteile gelangen aus der Atmosphäre durch trockene oder nasse Deposition auf die Erdoberfläche.

Die **trockene Deposition** erfasst den Austrag von Stoffen bei Trockenwetter. Das entscheidende Kriterium für den Transport der partikelgebundenen Stoffe ist die Partikelgröße. Größere Partikel verbleiben in der Regel kürzere Zeit in der Atmosphäre, entsprechend ist der örtliche Verteilungsradius um eine Emissionsquelle eher gering; kleinere Partikel werden dagegen länger und weiter transportiert.

In der **Nassdeposition** werden Wechselwirkungen von Stoffen mit der flüssigen Phase (z.B. Regentropfen) erfasst. Dabei können Stoffe partikulär in der Wasserphase oder auch echt gelöst transportiert werden. Obwohl in Messprogrammen häufig die Trocken- und die Nassdeposition unterschieden werden, gibt es Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Formen /Haritopoulou 1996/ (siehe Abbildung 2-2).

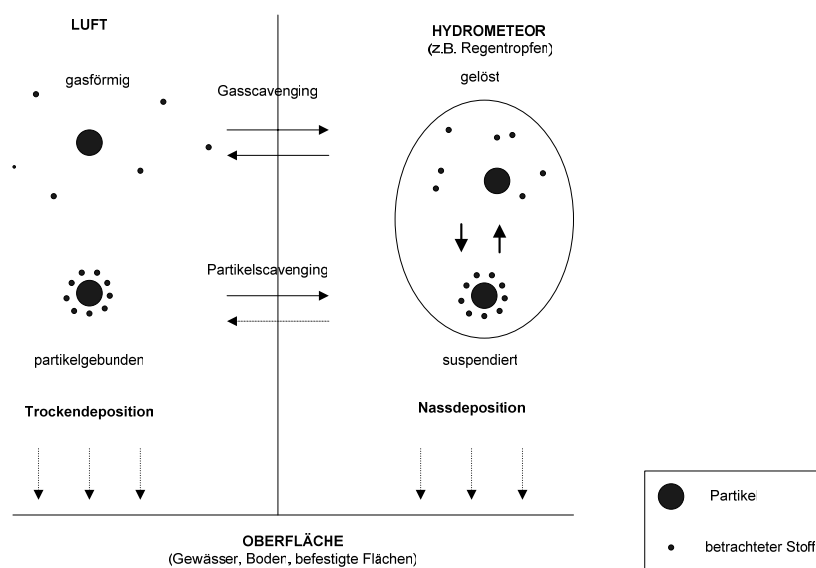


Abbildung 2-2: Auswahl an maßgeblichen Mechanismen zur Beschreibung der Trocken- und Nassdeposition /verändert nach Haritopoulou 1996/

Aus der Atmosphäre können Stoffe durch Deposition die Oberflächengewässer sowie die unbefestigten Flächen (z.B. Boden) und befestigten Flächen (z.B. Dachflächen) erreichen. Bei Niederschlägen gelangen sie von den überwiegend befestigten Oberflächen in die entsprechenden Abflüsse (z.B. Dachabflüsse, Verkehrsflächenabflüsse). Gemessene Konzentrationen in Oberflächenabflüssen enthalten also immer beide Austragsformen (trocken und nass). Demgegenüber zeigt sich in Stoffkonzentrationen von Straßenstäuben überwiegend die trockene Deposition.

In den letzten Jahren ist in Deutschland ein deutlicher Rückgang der atmosphärischen Belastung an Schwebstoffen und anderen Schadstoffen, wie Stickoxide, Schwefeldioxid, zu verzeichnen. Dies ist bedingt durch zahlreiche Regelungen auf der Emissionsseite (z.B. 17. BImSchV) und der Immissionsseite (z.B. TA Luft) /17. BImSchV 1990, TA Luft 1986/.

Allgemein lässt sich für viele (Schad)Stoffe eine stärkere atmosphärische Belastung der städtischen Gebiete im Vergleich zu ländlichen Gebieten feststellen /Fuchs 2000/. Neben der globalen Verteilung von Stoffen spielen für das Auftreten von Luftschadstoffen regionale bzw. lokale Emittenten eine entscheidende Rolle. Darüber hinaus sind bei einigen Stoffen jahreszeitliche Schwankungen bedeutend (z.B. PAK). Der Transport vieler Schadstoffe erfolgt partikelgebunden, weshalb eine positive Korrelation zwischen der Schwebstoff- und Schadstoffkonzentration besteht; das gilt z.B. für Blei.

Luftseitige Belastungen werden als Ursache für viele Stoffbelastungen genannt. Die hierbei häufig gemessenen Verbindungen sind z.B. die Schwermetalle, PAK, Nitrophenole und Phthalate.

2.1.2 Boden

Der Boden wird als oberster Bereich der festen Erdrinde bezeichnet und bildet mit der Atmosphäre, der Hydrosphäre und der Biosphäre die terrestrischen Ökosysteme /URömpf 2000/. Es existieren vielfältige Wechselwirkungen mit anderen Kompartimenten, z.B. dem Grundwasser. Die drei Phasen Gestein, Wasser und Luft überlagern sich im Bodensystem zeitlich wie örtlich /Bliefert 1997/. Der Boden bildet als Vegetationsstandort die Lebensgrundlage für viele Organismen (Mensch, Tier, Pflanzen, Mikroorganismen u.a.) und ist deshalb besonders vor Überbeanspruchung und Verunreinigungen zu schützen. Er erfüllt zahlreiche Funktionen, z.B. als Nährstoffspeicher bzw. als Puffer (Filter) für anthropogen eingetragene Schadstoffe.

Stoffliche Einträge in den Boden entstehen vorwiegend durch luftseitige Belastungen aus den Bereichen Industrie, Siedlungen und Verkehr. Des Weiteren können bestimmte Abfallstoffe (z.B. Kompost, Klärschlamm) bei landwirtschaftlicher Verwertung die Stoffkonzentrationen im Boden erhöhen. Eine dritte Gruppe wichtiger Einträge umfasst die Agrochemikalien, die aus Düngern und Pflanzenschutzmitteln bestehen /Bliefert 1997/.

Für die Fragestellung der stofflichen Einträge aus den Abwasserentsorgungssystemen sind die nachfolgend beschriebenen zwei Funktionen des Bodensystems besonders wichtig.

Bei der Nutzung als landwirtschaftliche Fläche (ca. 55 % der Bodenfläche in Deutschland) kann es bei der übermäßigen Aufbringung von Düngern oder Pflanzenschutzmitteln zu Beeinträchtigungen insbesondere des Grundwassersystems kommen /Bliefert 1997/. Die hohe Nährstoffbelastung der Böden, die auch indirekt über das Grundwasser die Zusammensetzung der Fließgewässer beeinflusst, wird bereits seit vielen Jahren thematisiert. Mit Hilfe von Bilanzen wird versucht, die wichtigsten Ein- und Austräge der Nährstoffe zu erfassen. Die hieraus berechneten Stickstoff- und Phosphorüberschüsse des Bodens sind seit 1987 deutlich zurückgegangen /Frede 2000/ (siehe auch Kapitel 4.3). Bei den Pflanzenschutzmitteln sind ebenfalls große Erfolge in der Reduktion der Einsatzmengen und der ordnungsgemäßen Applikation erzielt worden. Dies zeigt sich an sinkenden Gehalten in ober- und unterirdischen Gewässern (siehe Kapitel 4.5.4).

Aus Sicht der Abwasserentsorgung spielen die landwirtschaftlichen Flächen eine wichtige Rolle bei der **Verwertung von Klärschlämmen**. Das Ziel des Kläranlagenbetriebes ist es, Stoffe möglichst vollständig aus dem Abwasser zu entfernen. Dies kann durch einen hohen biologischen Abbau geschehen oder durch den Übergang der Stoffe in die Feststoffphase. Für nicht bzw. gering abbaubare Substanzen fungiert der Klärschlamm gezielt als eine Stoffsenke im Klärprozess. Hierdurch reichern sich viele anorganische Stoffe (z.B. Schwermetalle) und organische Stoffe (z.B. PCB, PAK, Dioxine) im Klärschlamm an und werden bei der landwirtschaftlichen Verwertung direkt auf das Boden-Grundwassersystem aufgebracht. Um diese Belastung zu minimieren, wurden in verschiedenen Regelungen Vorgaben formuliert, die die Konzentrationen von bestimmten Stoffen im Klärschlamm und im Boden begrenzen /AbfKlärV 1992, BBodSchV 1999/. Für diejenigen Stoffe, deren Aufkommen und Auswirkungen auf das Boden-Grundwassersystem noch nicht detailliert bekannt sind, fehlen bislang rechtlich verbindliche Werte. Es bleibt daher abzuwägen, ob bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung die sinnvolle Rückführung von organischer Substanz und Nährstoffen höher zu bewerten ist als das mögliche Risiko der Schadstoffanreicherung im Boden. In jedem Fall sollten auch an andere Düngemittel (z.B. Handelsdünger, Wirtschaftsdünger) ähnliche Bewertungsmaßstäbe angelegt werden, um zu einheitlichen Beurteilungen zu kommen.

Eine zweite wichtige Nutzung der Bodenpassage tritt bei der **Versickerung von Oberflächenabflüssen** auf. Darunter versteht man eine gezielte Ableitung von Niederschlagsabflüssen, vornehmlich von befestigten Flächen. Es sind verschiedene Formen bekannt, die von der Flächen-, Mulden-, Rigolen- bis zur Schachtversickerung reichen. Daneben existieren zahlreiche Sonderformen, wie das Mulden-Rigolen-System. Unterschiede bestehen im Verhältnis der Sickerfläche zur angeschlossenen befestigten Fläche und in der verschiedenen Intensität der Nutzung zum Stoffrückhalt. Diese ist abhängig von der Belastung des Oberflächenabflusses und von den Bodenkenngößen, wie beispielsweise dem Carbonatgehalt. Eine flächige Versickerung durch eine ausgeprägte Oberbodenschicht ist wesentlich günstiger einzustufen als eine Schachtversickerung.

Bei hinreichend durchlässigen Böden ist die Versickerung von Oberflächenabflüssen aus quantitativer Sicht vornehmlich positiv zu bewerten. Es kommt zu einer Erhöhung der Grundwasserneubildung und zu einer Entlastung der Kanalsysteme, im Mischsystem auch zu einer Entlastung der Kläranlage. Allerdings kann unter bestimmten Bedingungen eine zu starke Erhöhung des Grundwasserspiegels zu nachteiligen Wirkungen, z.B. zur Vernässung von Kellerräumen, führen.

Mögliche qualitative Beeinträchtigungen des Grundwassers und damit potenziell des Trinkwassers werden sehr kontrovers diskutiert. Dies liegt zum einen an den Unsicherheiten in der exakten Abschätzung der Zusammensetzung von Oberflächenabflüssen. Die verfügbaren Messdaten sind äußerst unterschiedlich und hängen von zahlreichen Einflussfaktoren ab (siehe Teilstrom Oberflächenabfluss). Zum anderen ist das Reinigungsverhalten des Bodens nur schwer zu prognostizieren. Die Vorhersage über Aufkommen und Zusammensetzung des entstehenden Sickerwassers wird von vielen Faktoren beeinflusst.

Zur praktischen Umsetzung der Versickerung von Oberflächenabflüssen wird in Deutschland eine Einteilung der Abflussart in drei Kategorien (unbedenklich, tolerierbar, nicht tolerierbar) vorgenommen. Je nach Herkunft der Abflüsse wird die Versickerung als zulässig bzw. nicht zulässig eingestuft (siehe auch Oberflächenabfluss).

Allgemein sind neben den stofflichen Vorgängen bei der Bodenpassage die hydraulischen Kenngrößen eines Bodens wichtig. Ein bodenhydraulischer Einflussfaktor ist das Wasserspeichervermögen. Dieses wird durch die sog. Feldkapazität (FK) ausgedrückt und hängt vom Porengehalt und dem Humusgehalt des Bodens ab /Wichmann 1996/. So weisen Sandböden eher niedrige und Tonböden hohe Feldkapazitäten bzw. Wasserspeichervermögen auf. Ein weiteres Kriterium ist die Wasseraufnahme durch Pflanzen, die eine Verlagerung von Wasser in tiefere Bodenschichten verhindert /Scheffer und Schachtschabel 1989/.

Der dritte hydraulische Einflussfaktor ist die Filtergeschwindigkeit, die im Wesentlichen durch den sog. k_f -Wert wiedergegeben wird. Für die Versickerung werden solche k_f -Werte als günstig angesehen, die einerseits die Durchsickerung, andererseits noch die stofflichen Rückhalte- und Reinigungsmechanismen im Boden (s.u.) gewährleisten /Wichmann 1996/.

Die wichtigsten stofflichen Rückhalte- und Reinigungsmechanismen im Boden sind nach Wichmann /1996/ die Verflüchtigung in die Atmosphäre, die mechanische Filterwirkung, die mikrobielle Aktivität und die physikalisch-chemische Filterwirkung, zu der Adsorption, Ionenaustausch, Komplexbildung und Fällung beitragen.

Wesentliche Vorgänge bei der physikalisch/-chemischen Filterwirkung sind Adsorptions- und Desorptionsprozesse. Bei ausgeprägtem Sorptionsverhalten können viele Stoffe, insbesondere organische Schadstoffe im Boden akkumulieren. Damit bildet das Bodensystem für einige Stoffe (z.B. Dioxine) Senken, in denen langfristige Stoffdepots angelegt werden. Unter bestimmten Bedingungen, z.B. bei Veränderungen des pH-Wertes, können Stoffe auch wieder desorbiert werden. Zwei Kennzahlen zur Beschreibung von Sorptionsvorgängen bei Stoffen sind der K_d und der K_{OC} -Wert. Die **Sorptionskonstante K_d** drückt den Grad der Akkumulation aus, sie ist definiert als Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von der Konzentration in der festen und flüssigen Phase.

$$C_{\text{fest}} = K_d \times C_{\text{gel}}^{1/n}$$

C_{fest} : Konzentration in der festen Phase [mg/kg]

C_{gel} : Konzentration in der gelösten Phase [mg/l]

K_d : Sorptionskoeffizient, bezogen auf die gesamte Bodensubstanz [l/kg]

n : Freundlich- Exponent [-]

Wegen der Bedeutung der organischen Substanz für die Sorption von vielen Verbindungen wird auch häufig der **K_{OC} Wert** angegeben:

$$K_{OC} = K_d \times 100 / C_{org}$$

K_{OC} : Sorptionskoeffizient, bezogen auf die organische Substanz im Boden [l/kg]

C_{org} : Gehalt an organischer Substanz im Boden [%]

Diese experimentell ermittelten Parameter unterliegen oft großen Schwankungen, bedingt durch unterschiedliche Versuchsbedingungen und die zeitliche Abhängigkeit der Rückhalte-mechanismen.

2.1.3 Grundwasser

Grundwasser, das überwiegend durch die Versickerung von Niederschlagswasser entsteht, ist ein wesentlicher Bestandteil des natürlichen Wasserkreislaufes. Vor allem wegen seiner großen Bedeutung als Trinkwasserressource, aber auch wegen seiner vielfältigen ökologi-schen Funktionen ist es wirksam gegen Stoffeinträge zu schützen. Dies umso mehr, weil Verunreinigungen des Grundwassers im Unterschied zu denen der Oberflächengewässer Langzeitschäden sind und – wenn überhaupt – nur in sehr langen Zeiträumen mit unverhält-nismäßig hohem Aufwand saniert werden können. Seit Jahrzehnten existieren entsprechen-de Regelungen zum Schutz des Grundwassers in quantitativer und qualitativer Hinsicht. Be-sondere Richtlinien, die normativen Charakter habe, gelten für Trinkwasserschutzgebiete der Wasserversorgung.

Als Maß für den Grundwasservorrat und seine zeitlichen Änderungen ist der Grundwasser-stand - bei freiem Grundwasser die Höhe des Grundwasserspiegels - anzusehen. Er wird von der Grundwasserneubildung beeinflusst; diese ist abhängig von Niederschlagsgesche-hen, Verdunstungsprozessen, der Wasseraufnahme durch Pflanzen und der Beschaffenheit des anstehenden Bodens. Der Transport des Wassers und der Stoffe (s.u.) im Grundwasser-leiter kann in vertikaler und horizontaler Richtung vor sich gehen /Wichmann 1996/.

Stoffliche Einträge in das Grundwasser können in punktförmige bzw. linienförmige (z.B. durch Altablagerungen oder Abwasserkanäle), flächenhafte (z.B. durch die Landwirtschaft) und ubiquitäre Formen (z.B. durch die Atmosphäre) unterschieden werden.

Die stofflichen Einträge aus der Atmosphäre finden indirekt über die Bodenpassage statt. Die sog. Verletzlichkeit (Vulnerabilität) des Grundwassers ist sehr unterschiedlich und hängt bei-spielsweise von der Säureneutralisationskapazität der Bodendeckschicht ab. Durch Luft-schadstoffe kann die Neutralisationskapazität, abhängig vom Karbonatgehalt deutlich redu-ziert werden. Die hierdurch mögliche Versauerung des Bodens begünstigt einen Eintrag or-ganischer Luftschadstoffe in das Grundwasser /Brauer 1996/.

Auch direkte punktuelle und flächenhafte Einträge in den Boden können die Grundwasser-beschaffenheit beeinflussen (s.o.). Weitere Einträge von Stoffen sind aus den Oberflächen-gewässern möglich, mit denen das Grundwasser in einer Wechselbeziehung steht.

Bezogen auf das auftretende Stoffspektrum können geogen und anthropogen bedingte Ver-bindungen unterschieden werden.

Die **geogen bedingten Stoffe** im Grundwasser sind in hohem Maße abhängig vom Spei-chergestein. Damit sind Daten zum Vorkommen und der Konzentration extrem heterogen. Häufig anzutreffende Verbindungen sind das Hydrogencarbonat, das Calcium und das Sulfat /Brauer 1996/.

Durch eine Lösung von Mineralien, wie Calcium und Magnesium, ist eine Aufhärtung des Grundwassers möglich. Dieser Prozess findet bevorzugt in mit Kohlendioxid angereicherterem Wasser statt, das aus dem mikrobiellen Abbau der organischen Substanz aus den oberen Bodenzonen stammt /Wichmann 1996/.

Unter den häufig im Grundwasser anzutreffenden reduktiven Bedingungen werden Eisen- und Manganverbindungen des Bodens in leicht lösliche Formen reduziert. Diese Formen treten daher in größeren Mengen im Grundwasser auf.

Das Stoffspektrum der **anthropogenen Stoffe** ist ebenfalls vielfältig; häufig anzutreffen sind organische Verbindungen /Wiggering und Schenk 1999/. Diese werden unter den vielfach vorliegenden anaeroben Bedingungen nur schwer abgebaut und sind daher noch nach sehr langen Fließwegen nachzuweisen (z.B. CKW).

So konnten in einigen Grundwasserproben erhöhte Chloroformgehalte gemessen werden. Chloroform stammt letztlich aus leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (z.B. 1,1,1-Trichlorethan, TRI, PER), die in der Atmosphäre durch photochemischen Abbau zur Trichloressigsäure (TCA) oxidiert werden. Die Trichloressigsäure wird auf dem Weg bis zum Grundwasser dehalogeniert und decarboxyliert zum Chloroform /Wiggering und Schenk 1999, Brauer 1996/.

Bei den aus Landwirtschaft stammenden Stoffen dominieren Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und das Nitrat aus Düngemitteln.

Stoffverteilungsprozesse im Grundwasser weisen im Vergleich zu anderen Kompartimenten einige Besonderheiten auf /Wiggering und Schenk 1999, Wichmann 1996/:

- Auswirkungen von möglichen Beeinträchtigungen werden nicht oder (zu) spät erkannt.
- Umwandlungsprozesse laufen wesentlich langsamer ab als im Oberflächengewässer. Die Milieubedingungen im Grundwasser sind häufig geprägt durch ein niedriges Redoxpotential, was zu reduzierenden Bedingungen führt.
- Die Stoffverteilung ist wesentlich weiträumiger. Die wichtigsten Transportmechanismen im Grundwasser für die überwiegend gelöst vorliegenden Stoffe sind die Advektion/ Konvektion, die Dispersion und die Diffusion.
- Die Beseitigung von möglichen Kontaminationen ist wesentlich schwieriger als in Oberflächengewässern.

Eine Beeinflussung des Grundwasserhaushaltes durch die Abwassersysteme erfolgt in zweifacher Hinsicht. Einmal wirkt die Versickerung von Oberflächenabflüssen über die Bodenpassage auf die Quantität und Qualität des Grundwassers. Zum anderen steht das Grundwasser in Kontakt mit den Oberflächengewässern. Damit wirken sich Einträge aus den Abwasserentsorgungssystemen mittelbar und langfristig auch auf die Grundwasser- und Trinkwasserqualität aus. Ein Beispiel für den Stellenwert dieses Eintragsweges stellen erhöhte Grundwasserkonzentrationen an bestimmten Humanarzneimitteln dar. Sie werden überwiegend schmutzwasserbürtig transportiert und bei fehlendem Rückhalt in der Kläranlage bzw. der Mischwasserentlastung in die Oberflächengewässer emittiert. Aus diesen können sie dann unter bestimmten Bedingungen in die Grundwässer gelangen (siehe auch Kapitel 4.5.6.1).

2.1.4 Oberflächengewässer

Die oberirdischen Gewässer (Oberflächengewässer) nehmen große Mengen von Stoffen der verschiedensten Art auf, die aus den Abwassersystemen und zahlreichen diffusen Quellen, z.B. von landwirtschaftlichen Flächen stammen. Gleichzeitig können aus ihnen Stoffe in andere Umweltbereiche, z.B. in das Grundwasser und in den Boden gelangen.

Oberflächengewässer sind vor Verunreinigungen oder sonstigen nachteiligen Veränderungen ihrer Eigenschaften zu schützen (vgl. §1a, Wasserhaushaltsgesetz) /WHG 2002/, denn Gewässerbelastungen können bestimmte Nutzungen der Gewässer durch den Menschen einschränken bzw. unmöglich machen. Auch die ökologische Funktionsfähigkeit der Gewässer kann durch Verschmutzungen beeinträchtigt werden.

Es wird grundsätzlich angestrebt, durch Maßnahmen zur Reinhaltung der Gewässer die Belastungen so gering zu halten, dass eine Gewässergüte erreicht wird, die dem anthropogen unbeeinflussten Zustand der Gewässer nahe kommt. Hierzu werden Immissionsgrenzwerte für die Gewässer festgelegt, die auf den Einzelfall abgestimmt sind. Darüber hinaus gibt es zahlreiche rechtliche Regelungen zur Eingrenzung der Emissionen, so im Wasserhaushaltsgesetz (§ 7a WHG) und der auf ihm basierenden Abwasserverordnung /WHG 2002, AbwV 2002/.

Grundsätzlich sind die folgenden Emissionen in Oberflächengewässer - im Weiteren am Beispiel der Fließgewässer gezeigt - denkbar:

- Deposition aus der **Atmosphäre**
- Interaktionen mit dem **Grundwasser**
- Emissionen der **Abwasserentsorgungssysteme**:
 - Kläranlagenabläufe (kommunal, industriell)
 - Trenngebietsauslässe (Niederschlagsabfluss, ggf. nach Vorbehandlung)
 - Mischwasserentlastungen (Niederschlagsabfluss und Schmutzwasser, ggf. nach Speicherung und/oder Behandlung)
- Sonstige **diffuse Emissionen**
 - Erosion
 - Oberflächenabfluss von landwirtschaftlichen bzw. sonstigen offenen Flächen

Je nach betrachtetem Stoff bzw. Stoffparameter sind unterschiedliche Quellen für den Eintrag in Fließgewässer maßgeblich. So dominieren beim Stickstoff neben den Einträgen aus dem Grundwasser trotz deutlicher Reduktionen nach wie vor die Abläufe von kommunalen Kläranlagen /Behrendt et al. 1999, UBA 2000a, siehe auch Kapitel 4.3/. Im Unterschied hierzu sind bei einigen Schwermetallen (z.B. Kupfer und Zink) die Einträge von den urbanen Flächen (Trenngebietsauslässen und Mischwasserentlastungen) dominant /Böhm et al. 2000, siehe auch Kapitel 4.4/.

Viele Vorgaben zur Emissionsbegrenzung sind daher sowohl für den Stoff als auch für einzelne Komponenten des Abwassersystems spezifisch. So werden im Ablauf von kommunal-

len Kläranlagen die Stickstoffverbindungen anorganischer Stickstoff (gesamt) und Ammonium je nach Größenklasse begrenzt /AbwV 2002/.

In letzter Zeit gewinnen neben den emissionsbezogenen Anforderungen zunehmend immisionsbasierte Ansätze an Bedeutung. So wird in der EG-WRRL ein ganzheitliches zielgerichtetes Vorgehen bei der Bewirtschaftung der Gewässer durch die Festlegung bestimmter Qualitätsziele gefordert. Diese sind die Erreichung bzw. der Erhalt des „guten chemischen und ökologischen Zustands“ bei nicht erheblich veränderten Oberflächengewässern. Für erheblich veränderte und künstliche Oberflächengewässer werden ein „guter chemischer Zustand“ und ein „gutes ökologisches Potenzial“ gefordert. Zur Definition dieser Zustände werden stoffbezogene Vorgaben bzw. biologische Qualitätskomponenten benannt /EU 2000b/.

Abgesehen von möglichen Ein- und Austrägen unterliegen Stoffe in Fließgewässern **Verteilungs- und Transformationsprozessen**.

Ein wichtiger Prozess ist die Verteilung zwischen der Gas- und Wasserphase. Dieser Vorgang kann durch die stoffspezifische Kenngröße der **Henry-Konstanten** K_H ausgedrückt werden. Sie ist ein Ausdruck für die Volatilität (Flüchtigkeit) einer Verbindung.

$$K_H = P_i / C_w$$

P_i : Sättigungsdampfdruck [Pa]

C_w : max. Wasserlöslichkeit [kg/m³]

Ein weiterer wichtiger Vorgang in Fließgewässern ist die Verteilung von Stoffen zwischen der Wasser- und Feststoffphase. Dabei können Verbindungen an Feststoffe (suspendierte Partikel und Sediment) adsorbiert (Sorption) und in Organismen (Bioakkumulation) aufgenommen werden. Die wesentliche Kenngröße für die Sorption ist die **Festkörper-Wasser-Verteilungs-Konstante** K_p . Sie beschreibt die Verteilung von Stoffen zwischen der festen Phase und der Lösung.

$$K_p = C_s / C_w$$

C_s : Konzentration des sorbierten Stoffes

C_w : Konzentration des gelösten Stoffes

Als Maß für die Lipophilie wird der **Verteilungskoeffizient** K_{ow} einer Substanz in einem Gemisch von 1-Octanol und Wasser angegeben. 1-Octanol wird deshalb verwendet, da es ähnliche Eigenschaften wie typische Teile von Organismen (z.B. Zellmembrane) hat /Fent 1998/. Damit fungiert der K_{ow} als wichtige Kenngröße zur Beschreibung der Akkumulation in der Biota von Fließgewässern (siehe auch Abbildung 2-3).

$$K_{OW} = C_o / C_w$$

C_o : Konzentration in der 1-Octanol-Phase

C_w : Konzentration in der Wasserphase

Die wichtigsten Prozesse, die zwischen der Wasserphase, der Gasphase und den verschiedenen Feststoffphasen ablaufen, sowie die Kenngrößen der Prozesse zeigt Abbildung 2-3.

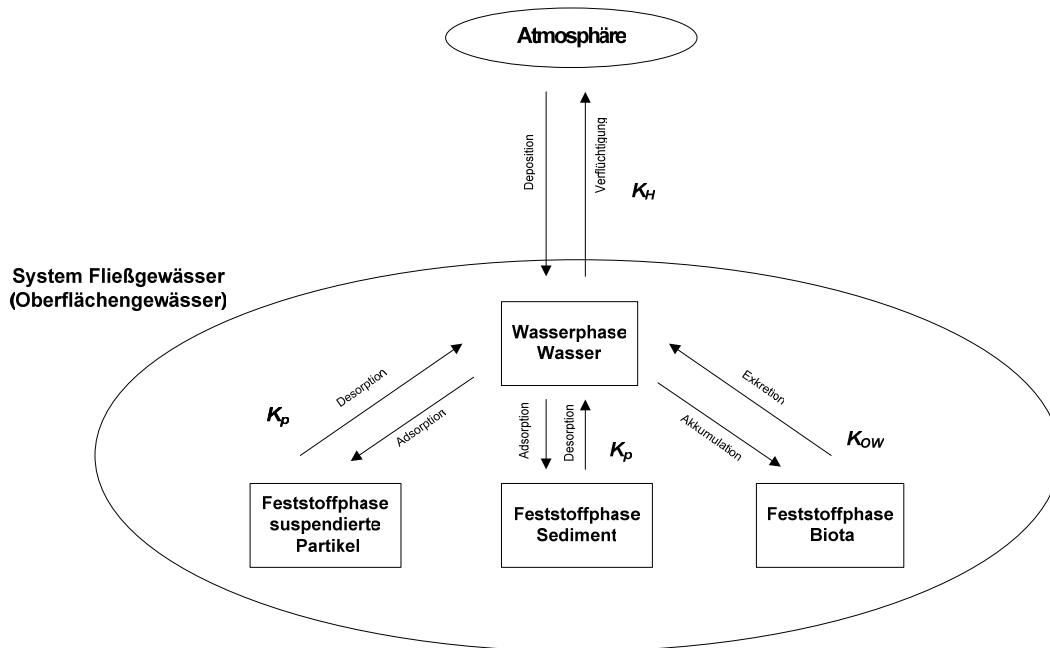


Abbildung 2-3: Darstellung der wichtigsten Transferprozesse und Kenngrößen von Stoffen in den Kompartimenten Atmosphäre und Fließgewässer (Wasserphase und Feststoffphase) /verändert nach Fent 1998/

In Fließgewässern können je nach Stoffeigenschaften und den jeweils herrschenden Randbedingungen abiotische und biotische Umwandlungen stattfinden.

Als **abiotische Prozesse** werden die Hydrolyse, die Photolyse und oxidative bzw. reduktive Prozesse bezeichnet. Dazu gehören auch stoffliche Veränderungen durch Dissoziation und Komplexbildung. Bei den Redoxreaktionen dominieren die reduktiven Vorgänge, die überwiegend im anaeroben Milieu der Sedimente stattfinden.

Bei den **biotischen Umwandlungen** werden Stoffe mit Hilfe des mikrobiellen Abbaus metabolisiert. Wichtige Einflussfaktoren sind die Stoffeigenschaften (z.B. Löslichkeit, sterische Effekte) und die Milieubedingungen (z.B. pH, Temperatur, Hemmstoffe). Aber auch andere Gegebenheiten der Fließgewässerbiozönose spielen eine Rolle. So wirken sich der Gesundheitszustand der Organismen und eine mögliche Adaption nach einer stofflichen Belastung auf Art und Umfang des biotischen Abbaus aus /Fent 1998/. Im Verlauf dieser Prozesse werden Stoffe in Fließgewässern entweder mineralisiert oder zu **Metaboliten** umgewandelt.

Diese können weniger oder stärker toxisch als ihre Ausgangsverbindungen wirken (siehe Kapitel 2.2).

2.1.5 Teilstrom Oberflächenabfluss

Als Oberflächenabfluss wird das von unbefestigten und befestigten Flächen abfließende Niederschlagswasser bezeichnet.

Von **unbefestigten Flächen** werden häufig feste Bodenbestandteile durch Erosion und Nährstoffe abgeschwemmt. So tragen die Oberflächenabflüsse von unbefestigten Flächen bedeutend zur Phosphor-Belastung der Fließgewässer bei (siehe auch Kapitel 4.3). Das Ausmaß des Oberflächenabtrags von Böden ist von vielen Faktoren, z.B. dem Niederschlagsgeschehen, den Bodeneigenschaften und der Topographie abhängig.

Der Oberflächenabfluss von **befestigten Flächen**, der aufgrund der Zielsetzung der Arbeit von besonderer Bedeutung ist, gelangt je nach Entwässerungskonzeption in Regenwasserkanäle, in Mischwasserkanäle oder durch Versickerung in den Untergrund. Die Abflussmenge wird durch die Intensität und die Dauer des Niederschlags sowie durch den Prozess der Abflussbildung bestimmt, bei dem die Vorgänge der Benetzung und der Muldenauffüllung sowie der Befestigungsgrad eine Rolle spielen.

Die **Primärbelastung im Niederschlag** resultiert aus Stoffen, die als Gase, Stäube oder Aerosole auf die Erdoberflächen gelangen. Die in Messprogrammen vorwiegend erfassten Stoffparameter kommen aus dem Abwasserbereich (z.B. CSB, Stickstoff, Phosphor). In letzter Zeit werden aber auch zunehmend Schwermetalle und organische Schadstoffe betrachtet. Hierbei werden vornehmlich diejenigen Verbindungen untersucht, die durch anthropogene Aktivitäten in die Atmosphäre eingetragen werden (z.B. PAK, Pflanzenschutzmittel, Schwermetalle) /Hütter und Remmler 1997/.

Es sind große Schwankungen in den ermittelten Stoffkonzentrationen im Niederschlagswasser festzustellen. Wichtige Einflussfaktoren sind nach Hütter und Remmler /1997/ die regionale Belastungssituation und die vorausgegangene Trockenperiode. Allgemein sind Niederschläge stärker verschmutzt, je länger die vorausgegangene Trockenzeit ist.

Beim Auftreffen auf Oberflächen und dem Abfließen nimmt der Niederschlag eine Vielzahl von Stoffen in unterschiedlicher Konzentration auf. Diese **Sekundärbelastung** ist wiederum von verschiedenen flächenspezifischen und ortsspezifischen Faktoren abhängig. Im untersuchten Stoffspektrum sind neben den Abwasserparametern die Schwermetalle, anorganische Salze und einige organische Schadstoffe, z.B. PAK und MKW, anzutreffen.

Abhängig von der Zielsetzung werden in Untersuchungsprogrammen der Oberflächenabfluss als Ganzes oder Teilabflüsse von bestimmten Flächenarten betrachtet, beispielsweise die Abflüsse von Dachflächen und von Verkehrsflächen.

Die Untersuchungen zur Qualität von **Dachabflüssen** unterscheiden sich in ihren Zielen. In einigen Studien werden Dachabflüsse zur Prüfung der Eignung für die Direkteinleitung in oberirdische Gewässer bzw. für die Versickerung untersucht /z.B. Förster 1996, Förster und Herrmann 1996b/. Bei anderen Messprogrammen steht die mögliche Nutzung als Brauchwasser in Regenwassernutzungsanlagen im Vordergrund /z.B. Rott und Schlichtig 1994/. Am

häufigsten werden Dachabläufe in Kombination mit anderen Abflussarten, z.B. Straßenabflüssen, untersucht, um so stoffliche Einträge in die Kanalsysteme zu erfassen und zu quantifizieren /z.B. Pitt et al. 1995, Bannermann et al. 1993/.

Vielfach gemessen werden einige Abwasserparameter (z.B. CSB), Schwermetalle, Keime und einige organische Schadstoffe (z.B. PAK, Nitrophenole, CKW-Pestizide).

Die Prozesse des Stofftransports auf Dachflächen werden von verschiedenen Autoren beschrieben /z.B. Förster und Herrmann 1996b/. Feststoffe bzw. die an sie adsorbierten Verbindungen können mit dem Niederschlagsabfluss abtransportiert werden bzw. je nach Dachform wieder sedimentieren. Diese Vorgänge werden beeinflusst von der Abflussintensität, der Partikelgröße und der Oberflächenrauigkeit des Dachmaterials /Hütter und Remmler 1997/. Zusätzlich können aus dem Dachmaterial (z.B. Kupfer), in Abhängigkeit vom Alter, Stoffe emittieren und so den Dachabfluss belasten.

Damit sind die wichtigsten Einflussfaktoren für das Aufkommen und die Zusammensetzung von Dachabflüssen das Dachmaterial, das Niederschlagsgeschehen und das Ausmaß der atmosphärischen Deposition.

Im Vergleich zu den Dachabflüssen ist die Variabilität der beobachteten Stoffkonzentrationen in **Verkehrsflächenabflüssen** noch stärker ausgeprägt. Dies liegt teilweise daran, dass sehr unterschiedliche Verkehrsflächen betrachtet wurden. Häufig wurden Autobahnabflüsse mit hohen Verkehrsbelastungen untersucht; hierbei standen mögliche Einflüsse auf den anstehenden Boden und das Bodensickerwasser im Vordergrund /z.B. Dierkes 1999/. Des Weiteren wurde der Niederschlagsabfluss von Stadtstraßen betrachtet, um die verschiedenen stofflichen Einträge in die Mischkanalisationen gegenüberzustellen /Xanthopoulos und Hahn 1993/. Nur wenige Daten sind bislang zur Abflusszusammensetzung von wenig befahrenen Wohnstraßen und Parkplätzen verfügbar.

Neben den Straßenabflüssen selbst werden in diesem Forschungsfeld häufiger Straßestäube, der anstehende Boden (z.B. Seitenbankette) und das Grundwasser im Einzugsbereich untersucht.

Das Stoffspektrum umfasst neben den Abwasserparametern (z.B. AFS, CSB), Schwermetalle (z.B. Blei, Zink, Platin), Stoffe aus Auftausalzen (z.B. Chlorid) und einige organische Verbindungen (z.B. PAK, MKW).

Einige Studien beschäftigen sich mit dem Konzentrationsverlauf von Verkehrsflächenabflüssen /z.B. Kari und Herrmann 1989, Sansalone und Buchberger 1997b/. Dabei werden u.a. für die eher gelösten Schwermetalle Cadmium und Zink deutliche first-flush-Effekte (sog. Spülstoß) gefunden. Allerdings gibt es widersprüchliche Ergebnisse zum Auftreten von Spülstoßen in Verkehrsflächenabflüssen.

Zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs des Abtrags von Stoffen von den Oberflächen sind nach Xanthopoulos und Hahn /1993/ materiallimitierte und transportlimitierte Abtragsprozesse zu unterscheiden. Der materiallimitierte Transport wird häufiger bei gelösten Stoffen beobachtet; die Konzentration nimmt im Ereignisverlauf schnell ab. Der transportlimitierte Abtrag tritt vornehmlich bei partikulär transportierten Verbindungen und bei flacheren Straßen auf. Konzentrationsspitzen sind während der gesamten Ereignisdauer zu beobachten.

Trotz der vielfältigen einzugsgebietsspezifischen, niederschlagspezifischen und untersuchungsmethodischen Einflüsse kann gefolgert werden, dass Verkehrsflächenabflüsse in der Regel höhere Belastungen als Dachabflüsse aufweisen. Die wesentlichen Parameter, die die Zusammensetzung von Verkehrsflächenabflüssen beeinflussen, sind im Folgenden zusammengestellt:

- Verkehrsbedingte Faktoren (z.B. Verkehrsbelastung (DTV), Geschwindigkeit, ruhen-der/fließender Verkehr, Fahrbahnmaterial, Straßenreinigung)
- Atmosphärische Deposition
- Sonstige Oberflächenverunreinigungen (z.B. Vegetation)
- Niederschlagsgeschehen (z.B. Ereignisdynamik, Intensität, Trockenzeit)
- Jahreszeit (z.B. Winterdienst)

Allgemein kann für Messprogramme zur Qualität von Oberflächenabflüssen gesagt werden, dass eine hohe Ergebnisvarianz vorliegt. Neben den bereits genannten Einflussfaktoren spielen verschiedene Untersuchungsziele (z.B. unterschiedliche Zielorte wie Fließgewässer und Grundwasser), unterschiedliche Untersuchungsmethodiken (Analytik, Probennahme, Auswertung u.a.) und die fehlende bzw. unzureichende Dokumentation eine große Rolle (siehe auch Fazit Kapitel 4). Wie aus Abbildung 2-4 zu ersehen, können Oberflächenabflüsse direkt in Fließgewässer, in die Kanalisation oder über die **Versickerung in den Boden** gelangen. Damit können sie theoretisch auch das Grundwasser beeinflussen. Aus Sicht des vorsorgenden Grundwasserschutzes ist sicherzustellen, dass keine nachteiligen Wirkungen durch die Versickerung zu befürchten sind. Dies ist nach derzeitiger Meinung gegeben, wenn die stoffliche Belastung eines Niederschlagsabflusses als unbedenklich eingestuft wird. Die Einstufung in die Bewertungsklassen (unbedenklich, tolerierbar, nicht tolerierbar) erfolgt in Deutschland über die Herkunftsart der Oberflächenflächenabflüsse /Hütter et al. 1999/. Diese grundsätzliche Vorgehensweise wurde übernommen in verschiedene Regelwerke der ATV-DVWK. Nach ATV-DVWK A 138 gilt die Versickerung von Niederschlagsabflüssen von vielen Dachflächen als unbedenklich, während die Versickerung von hoch belasteten Verkehrsflächenabflüssen als nicht tolerierbar eingestuft wird /ATV-DVWK 2002/. Trotz dieser pauschalen Einstufung ist eine Abwägung im Einzelfall unabdingbar.

**Teilsystem Oberfläche/
Teilstrom Oberflächenabfluss**

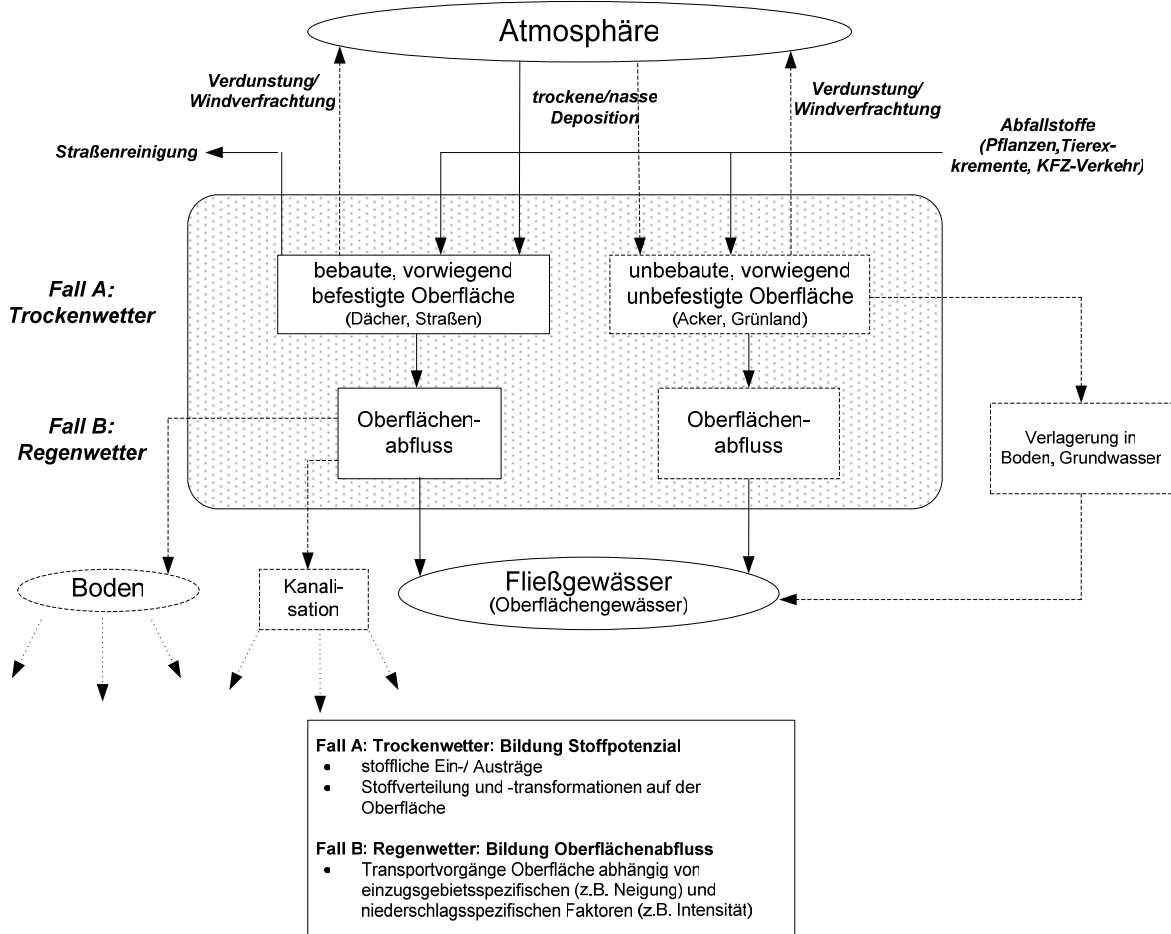


Abbildung 2-4: Darstellung der stofflichen Vorgänge im Teilsystem Oberfläche mit dem Teilstrom Oberflächenabfluss

2.1.6 Teilsystem Kanalisation

In den folgenden Ausführungen werden die baulichen Systeme des urbanen Wasserkreislaufs vorgestellt, unterteilt in das Teilsystem Kläranlage (siehe Kapitel 2.1.7) und das Teilsystem Kanalisation (s.u.).

Allgemein sind die Modellvorstellungen zur Quantifizierung von Stoffverteilungs- und Stofftransportvorgänge in der Kanalisation mit großen Unsicherheiten behaftet. Eine große Schwierigkeit besteht in der Heterogenität der einzelnen Untersysteme (z.B. Kanalhaltungen und Speicherbauwerk) und in der verschiedenen Bedeutung der maßgeblichen Prozesse, die von vielen Faktoren und den einzelfallspezifischen Gegebenheiten abhängig sind.

Untersuchungen zum Aufkommen und der Verteilung von Stoffen finden sich überwiegend für die klassischen Abwasserparameter (AFS, CSB, Stickstoff, Phosphor). Wesentlich weni-

ger ist bekannt über das Verhalten von BSB-Verbindungen und Schwermetallen. Fast keinerlei Messungen existieren zu organischen Schadstoffparametern.

Ein weiteres Unterscheidungskriterium ist die Wahl des Entwässerungsverfahrens. Deshalb werden im Folgenden die Unterschiede zwischen den am häufigsten in Deutschland verwendeten Trenn- und Mischsystemen beschrieben.

Trennkanalisation

In Deutschland werden Trennsysteme vorwiegend im nord- und ostdeutschen Raum realisiert. In der Trennkanalisation werden Schmutz- und Regenwasser getrennt in zwei Kanälen abgeleitet.

Der **Regenwasserkanal** erfasst den Oberflächenabfluss von Dach- und Verkehrsflächen. Das Aufkommen und die Zusammensetzung des Regenwasserabflusses sind abhängig vom Niederschlagsgeschehen, der Größe und Charakteristik des Kanalnetzes und des Einzugsgebietes (siehe bei Dach- und Verkehrsflächenabflüssen) und den naturräumlichen Rahmenbedingungen.

Der Regenwasserabfluss gelangt über die Trenngebietsauslässe in die oberirdischen Gewässer, ggf. nach einer Vorbehandlung in einer Regenwasserbehandlungsanlage (z.B. Regenklärbecken). Der Verlauf von Regenwasserabflüssen unterliegt niederschlagsbedingt einer ausgeprägten Dynamik in Quantität und Qualität (bis zwei Größenordnungen).

Der **Schmutzwasserkanal** leitet den Trockenwetterabfluss (Summe aus Schmutzwasser und Fremdwasser) ab, dessen Aufkommen und Zusammensetzung im Vergleich zum Oberflächenabfluss relativ konstant sind. Es sind Tages- und Wochenschwankungen in der Abflussmenge zu beachten; industrielle Einleiter können die Zusammensetzung beeinflussen. Die wichtigsten Einflussfaktoren sind die Zahl und das Verhalten der Einwohner, die Indirekt-einleiterstruktur und das Kanalnetz, in dem z.B. ein Vorabbau des BSB stattfindet. Aus dem Schmutzwasserkanal gelangt der Trockenwetterabfluss zur Reinigung in die Kläranlage (siehe Abbildung 2-5).

**Teilsystem
Trennkanalisation**

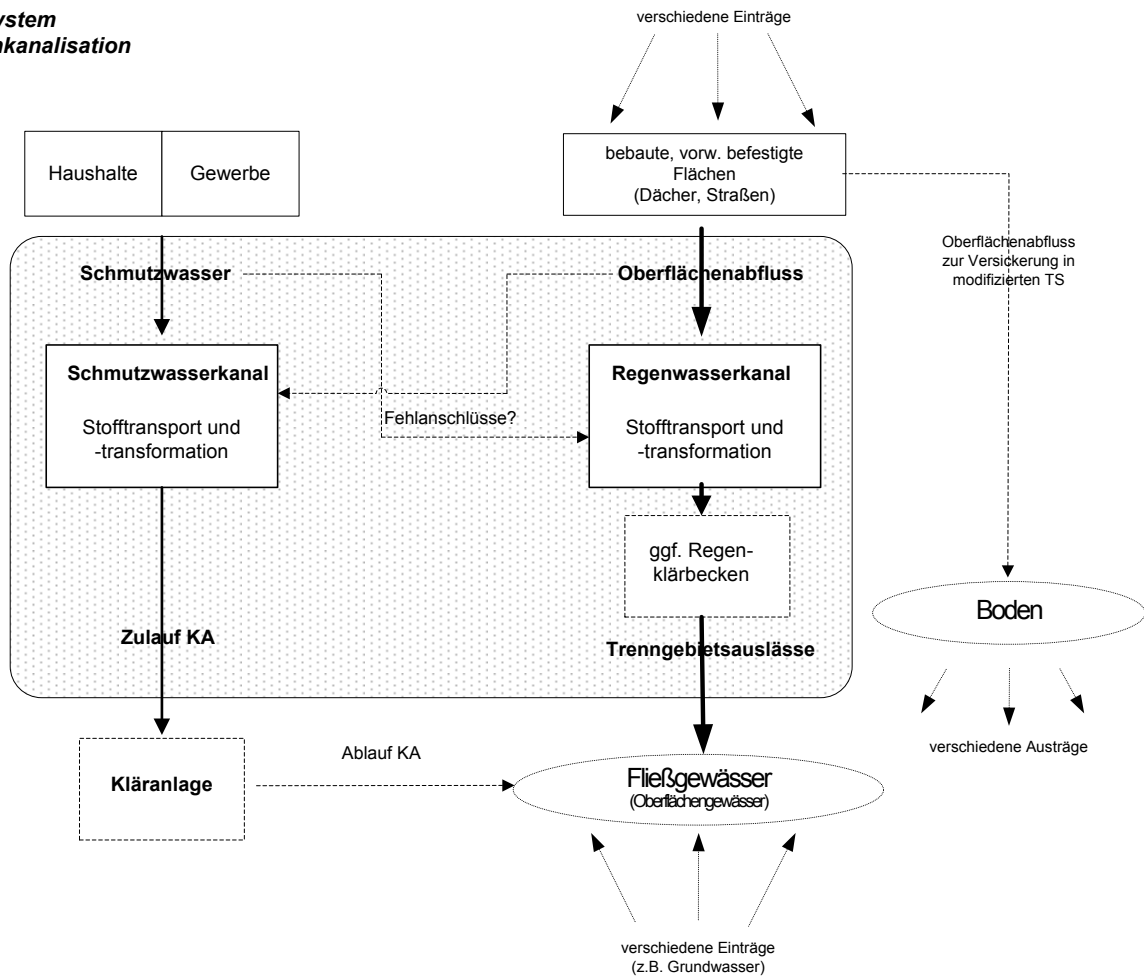


Abbildung 2-5: Darstellung der Vorgänge im Trennsystem mit Schmutzwasserkanal und Regenwasserkanal

Mischkanalisation

In der Mischkanalisation, die in Deutschland häufiger in West- und Süddeutschland sowie im Kernbereich der großen Städte anzutreffen ist, werden Schmutz- und Regenwasser in einem Mischkanal gemeinsam abgeleitet. Im Mischkanal entsteht bei abflusswirksamen Regenereignissen der **Mischwasserabfluss** (siehe Abbildung 2-6). Er besteht aus **Trockenwetter- und Oberflächenabfluss**; die Faktoren, die für Aufkommen und Zusammensetzung dieser Einzelabflusstypen maßgebend sind, wurden bereits beschrieben.

Im Mischwasserkanal unterliegt der Mischwasserabfluss verschiedenen **Transport- bzw. Transformationsprozessen**, z.B. durch Remobilisierung von Kanalablagerung und Sielhaul. Er ist geprägt durch eine hohe Dynamik in Menge und Zusammensetzung. Für Feststoffe werden teilweise ausgeprägte Frachtspitzen am Beginn (sog. first-flush) von Mischwasserereignissen gefunden. Auch bei gelösten Stoffen wird zum Teil ein Schmutzstoß beobachtet.

Krebs /2002/ erklärt dies durch das „Zusammenschieben“ des Schmutzwassers am Beginn eines Abflussereignisses.

Bei Überschreitung der Kapazität der Mischkanalisation wird der Mischwasserabfluss in die Oberflächengewässer entlastet, entweder über **Regenüberläufe** (ohne Speicherwirkung) oder über **Regenüberlaufbecken** (mit Speicherwirkung). Bei den Regenüberläufen kann kein gezielter Rückhalt von Stoffen erreicht werden; hier steht eine reine Stoffverteilung entsprechend der Abflussaufteilung im Vordergrund. Bei den Regenüberlaufbecken lässt sich, je nach Ausführung, ein signifikanter Feststoffrückhalt erzielen. Einzelne Untersuchungen zeigen, dass verschiedene Schadstoffe (z.B. Schwermetalle) überwiegend an den feinen und damit schlechter absetzbaren Feststoffen adsorbiert vorliegen. Damit ist der potenzielle Rückhalt dieser Stoffe in Regenbecken geringer als derjenige der Feststoffe anzusetzen.

Mischwasserentlastungen treten abhängig vom Niederschlagsgeschehen und von der Art der gewählten Speicherbauwerke auf. In der Zusammensetzung sind im Vergleich zu den Trenngebietsauslässen große Unterschiede, bedingt durch die Vermischung von Schmutzwasser und Oberflächenabfluss, zu beobachten.

**Teilsystem
Mischkanalisation**

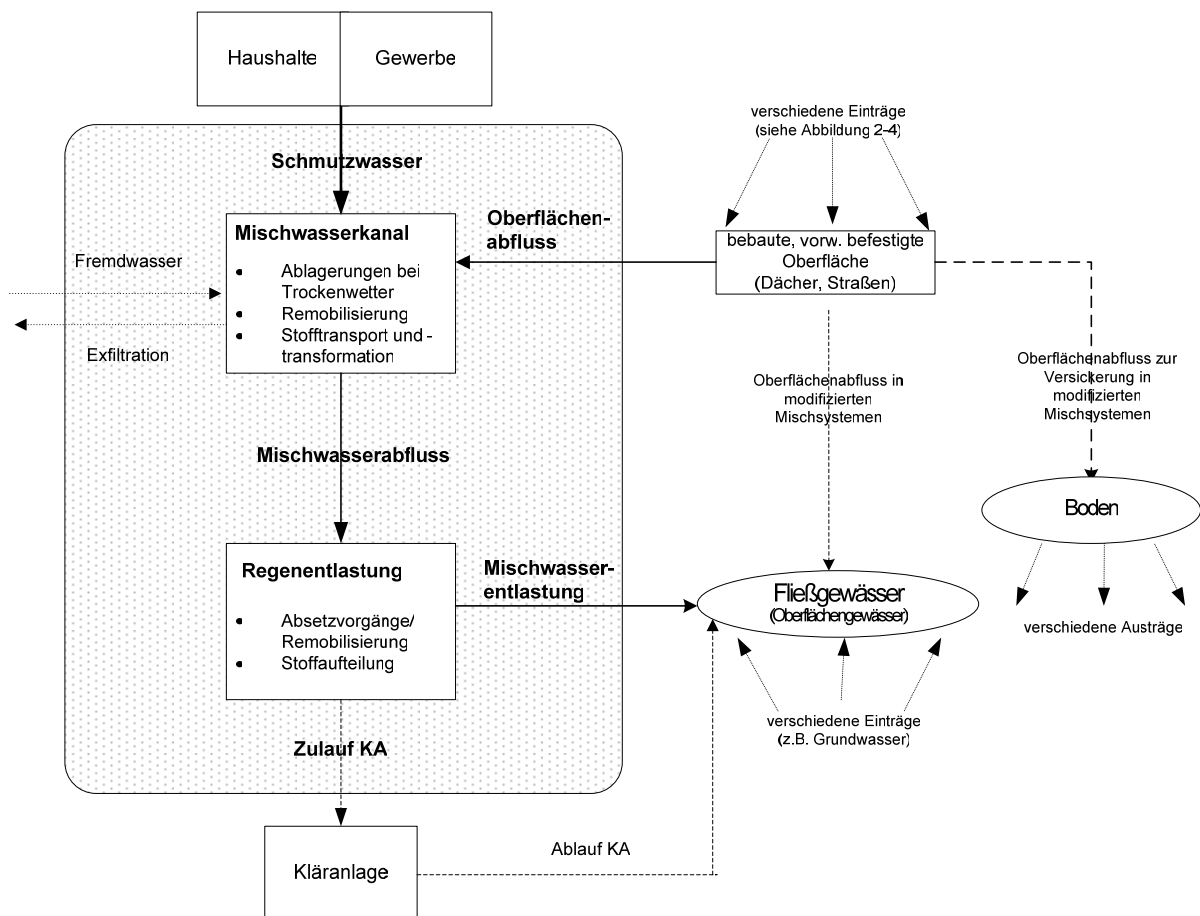


Abbildung 2-6: Darstellung der Vorgänge im Mischsystem mit Mischwasserkanal und Mischwasserentlastung

Modifizierte Entwässerungssysteme und alternative Sanitärkonzepte

Neben den reinen Misch- oder Trennsystemen existieren **geplante und ungeplante Modifikationen** der Entwässerungssysteme sowie alternative Sanitärkonzepte in verschiedenen Varianten. Zu den ungeplanten, vermeidbaren „Modifikationen“ gehören beispielsweise Trennsysteme, die durch Fehllanschlüsse von Oberflächenabflüssen an den Schmutzwasserkanal gekennzeichnet sind. Geplante Modifikationen zeichnen sich durch einen bewussten, am natürlichen Wasserkreislauf orientierten Umgang mit dem Regenwasser bzw. dem Oberflächenabfluss aus. Ein Beispiel für ein solches **modifiziertes System** ist das Mischsystem mit der Abkopplung von gering verschmutzten Niederschlagsabflüssen zur Versickerung. Eine solche Maßnahme vermindert das Mischwasservolumen und wirkt sich auf die Mischwasserzusammensetzung, häufig im Sinne einer Konzentrationserhöhung aus.

Alternative Sanitärkonzepte, die durch einen veränderten Umgang mit dem Schmutzwasser geprägt sind, werden zunehmend unter dem Aspekt der nachhaltigen Nutzung von Stoffen propagiert. Häusliches Schmutzwasser wird in getrennten Teilströmen, z.B. Grauwasser und Gelbwasser, gefasst und der jeweiligen Zusammensetzung entsprechend entsorgt /Otterpohl et al. 1999/. Aus stofflicher Sicht hat diese Idee wegen der Stoffstromtrennung einige Vorteile. Das Potenzial zur Umsetzung wird in Ländern mit nicht bzw. gering vorhandener Infrastruktur als hoch, in Deutschland und anderen Industrieländern geringer eingeschätzt /Dohmann 2003/.

Transformationsprozesse im Kanal („Kanalreaktor“)

In der Kanalisation können verschiedene Transformationsprozesse stattfinden. Diese sind grundsätzlich ähnlich in Kanälen von Trenn- und Mischsystemen. Beim Mischsystem ist bei langen und flachen Kanalnetzen die Feststoffproblematik besonders relevant /Kühn und Gebhard 1998/. Wichtige Faktoren, die die Zusammensetzung von Abwasser und die möglichen Prozesse im Abwasserkanal beeinflussen, sind die Wahl des Entwässerungsverfahrens, die Fließgeschwindigkeit und die Milieubedingungen /Kühn und Gebhard 1998/.

Stoffe können aus der Wasserphase an die Feststoffphasen Sediment und Sielhaut sorbiert werden, auch eine Desorption ist möglich. An diesen Feststoffen können sie in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit, den Hydrolyseprozessen und den Scherkräfteinflüssen transportiert werden. Im Detail sind die Vorgänge noch nicht verstanden; für die Einbeziehung in die Modellierung existieren bisher nur stark vereinfachte Ansätze /Fronteau et al. 1997, Kühn und Gebhard 1998/.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass Stoffe aus der Wasserphase in die Atmosphäre transportiert werden, z.B. Schwefelwasserstoff H_2S , Volatile Organic Carbon-Verbindungen (VOC). So konnten Haas und Herrmann /1996/ in der Gasphase von Kanälen einige flüchtige Verbindungen, z.B. Chloroform, nachweisen.

Ein besonderes Problem in Abwasserkanälen ist die potenzielle Bildung korrosiver Schwefelsäure in den Teilschritten der biologischen Reduktion von Sulfaten zu Sulfiden (S^{2-}). Der hieraus entstehende Schwefelwasserstoff (H_2S) wird im weiteren Verlauf durch die biogene Oxidation zu elementarem Schwefel (S) und Schwefelsäure (H_2SO_4) umgesetzt /Schulz 1995/.

In dem Vielphasengemisch des Abwasserkanals laufen je nach Randbedingungen aerobe und anaerobe Prozesse ab. Unter aeroben Bedingungen werden die CSB-Verbindungen vorwiegend in der Wasserphase vorabgebaut (siehe Abbildung 2-7). Unter anaeroben Milieubedingungen werden verschiedene Stoffwechselprodukte (z.B. Sulfid, Volatile Fatty Acids (VFA)) gebildet /Tanaka und Hvitved-Jacobsen 1999/. Die möglichen Auswirkungen dieser Stoffe auf die Fließgewässer bei Mischwasserentlastungen werden von Ashley et al. /1999/ beschrieben.

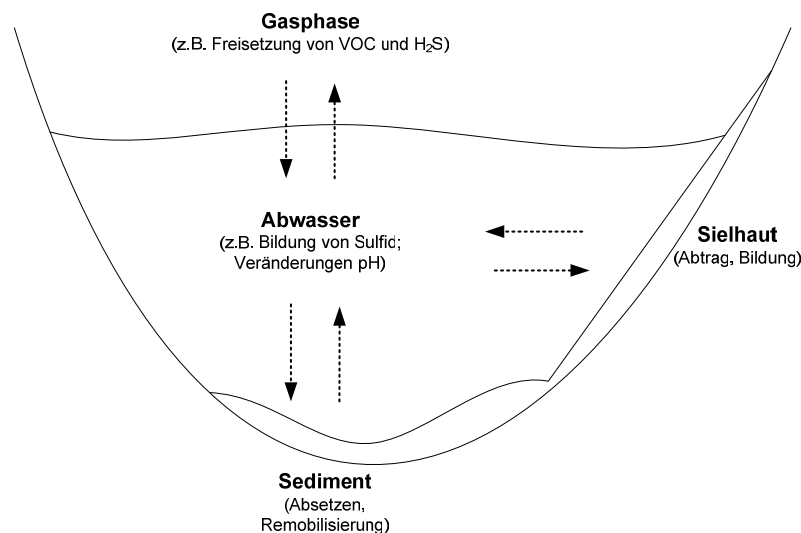


Abbildung 2-7: Schema zu ausgewählten Prozessen im Abwasserkanal /verändert nach Kühn und Gebhard 1998/

2.1.7 Teilsystem Kläranlage

Die stofflichen Einträge in die **Kläranlage bei Trockenwetter** sind beim Trenn- und Mischsystem weitgehend identisch. Maßgebend ist der Trockenwetterabfluss, resultierend aus dem Schmutzwasserabfluss aus Haushalten und ggf. den gewerblichen Einleitern sowie dem Fremdwasser. Das Aufkommen und die Zusammensetzung sind im Vergleich zum Oberflächen- bzw. Mischwasserabfluss relativ gleichmäßig. Zu beachten sind Schwankungen im Tages- und Wochenverlauf im Abflussvolumen und in der -zusammensetzung. Davon abgesehen kann die Zusammensetzung je nach Indirekteinleiterstruktur stark von den „normalen“ Konzentrationsannahmen im Schmutzwasser abweichen. Fremdwasserzuflüsse treten ortsspezifisch in höchst unterschiedlichem Maße auf, sie können 0 - 1.000 % der Schmutzwassermenge ausmachen. In der Regel bewirken Fremdwasserzuflüsse eine Verdünnung der Stoffkonzentrationen im Trockenwetterabfluss.

Die Qualität des Trockenwetterabflusses ist sehr intensiv untersucht, wobei der Schwerpunkt auf den abwasserrelevanten Parametern AFS, CSB, BSB, Stickstoff und Phosphor liegt.

Sehr viel weniger Informationen sind über das Aufkommen von Schwermetallen und organischen Schadstoffen verfügbar.

Die **Zulaufsituation der Kläranlage bei Regenwetter** variiert sowohl im Mischsystem als auch im Trennsystem, allerdings sind die Veränderungen beim Mischsystem stärker ausgeprägt. Dabei können nach Krebs /2002/ verschiedene Phasen unterschieden werden. Nach der Phase der Abflusssteigerung folgt eine Zuflusssituation, in der der Zufluss der hydraulischen Kapazität der Kläranlage entspricht (häufig ca. $2 Q_s + Q_f$). Nach dem Mischwasserereignis reduziert sich die Zulaufmenge; in diesen Zeitraum fällt die Entleerung der im Einzugsgebiet angeordneten Regenbecken. Nach der Entleerung folgt die Trockenwetterphase. In allen Phasen der Mischwasserbeschickung werden Prozesse in der Kläranlage durch Transportvorgänge im Kanal und durch interne Effekte beeinflusst. Beispielsweise erhöht sich die Gefahr des Schlammabtriebs aus der Nachklärung infolge gesteigerter Zulaufmengen. Des Weiteren kann eine Überlastung der Nitrifikationskapazität zu einer kurzfristigen Erhöhung der Ammoniumablaufwerte führen. Insgesamt wird die Nitrifikation neben der Denitrifikation und der biologischen Phosphorelimination als empfindlicher Kläranlagenprozess bei Mischwasserbeschickung angesehen /Seggelke 2002, Krebs 2002/.

Untersuchungen über mögliche Veränderungen der Stoffumsetzungsprozesse und der Ablaufkonzentrationen in Kläranlagen bei Mischwasserzufluss sind erst in letzter Zeit verstärkt durchgeführt worden. Entsprechend den einzuhaltenden Ablaufparametern wurden dabei häufig die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorparameter betrachtet /Seggelke 2002, Thöle 1999/. Vereinzelt wird über Untersuchungen zur Veränderung der Schwermetallablaufkonzentration berichtet /Schäfer 1999/.

Grundsätzlich sind die folgenden stofflichen Prozesse maßgebend auf der Kläranlage:

Gasaustausch in Teilsystemen der mechanischen Stufe, z.B. im belüfteten Sandfang, und der biologischen Stufe, vor allem im Belebungsbecken.

Hier ist die Stoffeigenschaft Flüchtigkeit, z.B. ausgedrückt über den K_H -Wert, entscheidend. Flüchtige Stoffe, wie das Tetrachlorethen (PER) werden bis zu über 80 % mit Hilfe dieses Prozesses aus dem Abwasser entfernt /Fent 1998/. Außerdem verlässt Stickstoff über die Denitrifikation, bei der Nitrat zu molekularem Stickstoff umgewandelt wird, über diesen Weg die Kläranlage.

Sorptions- bzw. Desorptionsvorgänge

Sorptions- bzw. Desorptionsvorgänge sind in allen Stufen der Kläranlage möglich. Das Ausmaß hängt von der Neigung der betrachteten Stoffe ab, an Feststoffe zu adsorbieren. Diese Eigenschaft kann z.B. durch den K_p - Wert einer Verbindung ausgedrückt werden. Viele lipophile Schadstoffe, aber auch Schwermetalle, haben eine hohe Sorptionsneigung und reichern sich dadurch in den Schlammfraktionen der Kläranlage an. Für viele organische Stoffe ist eine solche Anreicherung im Klärschlamm bereits nachgewiesen worden (z.B. PAK, Dioxine). Die hohe Belastung schränkt die Möglichkeiten der Verwertung des Klärschlammes, z.B. in der Landwirtschaft, ein.

Biologischer Abbau

Dieser wichtige Prozess findet in Festkörpern, vorwiegend aber in Belebungsbecken unter meist aeroben Bedingungen statt. Anaerobe biologische Abbauprozesse laufen in der Schlammbehandlung, z.B. Schlammfäulung, ab. Anhand der klassischen Abwasserparameter (z.B. CSB, Ammonium) sind biologische Abbauprozesse relativ gut untersucht.

In der Kläranlage wird durch eine gezielte Einstellung bestimmter Betriebsbedingungen (z.B. Belüftung, Aufenthaltszeit) versucht, spezifischen Mikroorganismen ein Milieu zu bieten, in dem sie den biologischen Abbau möglichst effektiv vollziehen. Neben den Milieubedingungen ist die Stoffeigenschaft Abbaubarkeit entscheidend. Der biologische Abbau von organischen Substanzen kann sowohl teilweise bis zur Bildung von Metaboliten als auch vollständig bis zur Mineralisierung erfolgen. Hierbei ist zu beachten, dass einige Metaboliten eine höhere Toxizität als ihre Ausgangsverbindungen aufweisen (z.B. Nonylphenol, siehe Kapitel 4.5.7).

Zur Einschätzung der Abbaubarkeit können standardisierte Laborversuche einen ersten Anhaltspunkt bieten. Von Baumann und Benz /1998/ wird ein Testsystem zur Bewertung von Einzelstoffen unter Verwendung von Labortropfkörpern vorgestellt. Die sog. Bioelimination wird über die Entstehung von DOC (Dissolved Organic Carbon), die vollständige Mineralisation über den Kohlendioxidgehalt in der Abluft erfasst. Weiterhin ist die Rückgewinnung der an Feststoffe adsorbierten persistenten Stoffe bzw. ihrer Metabolite möglich. Diese können dann weiteren ökotoxischen Tests (z.B. Gentoxizität) unterzogen werden /Baumann und Benz 1998/.

Stoffaufkommens- und Verteilungsstudien werden in Kläranlagen aus zwei Gründen durchgeführt. Zum einen ist es wichtig zu ermitteln, ob ein Stoff in einer bestimmten Konzentration Einfluss auf die Prozesse der biologischen Stufe und damit auf den Abbau anderer Stoffe hat. Hieraus werden Grenzkonzentrationen für die toxische Wirkung in der biologischen Stufe abgeleitet.

Zum anderen ist das Eliminationsverhalten der betrachteten Stoffe selbst in Bezug auf mögliche Emissionen aus Kläranlagen entscheidend. Hier wird häufig eine Quantifizierung der Elimination durch Vergleich von Zu- und Ablaufkonzentrationen vorgenommen. In weitergehenden Bilanzen wird versucht, die wichtigsten Austräge einer Kläranlage bezogen auf den betrachteten Stoff zu quantifizieren. Dabei gelangt der Kläranlagenablauf in das Fließgewässer, während der Klärschlamm bei landwirtschaftlicher Verwertung dem Boden-Grundwasser-System zugeführt wird.

Wie bereits dargelegt, liegen zur Reduktion der Belastungen von Abwasserparametern (z.B. CSB, BSB, Ammonium) bereits umfangreiche Erkenntnisse vor. Diese wurden in Simulationsprogrammen implementiert, um kläranlagenrelevante Prozesse, z.B. unter veränderten Zulaufbedingungen der Mischwasserbeschickung, dynamisch simulieren zu können. In dem bislang meist verwandten Simulationsmodell, dem ASM 1 (Activated Sludge Model) und seinen Nachfolgemodellen, wird die Abbildung der biochemischen Prozesse der Belebung in einer stöchiometrischen Matrix erfasst. Ergänzt wird dieser Baustein durch verschiedene Nachklärbeckenmodelle, die vorwiegend Absetz- und Schlammverlagerungsprozesse abbilden /Krebs 2002/.

Demgegenüber existieren bislang sehr wenige Untersuchungen zur Bilanzierung von organischen Schadstoffen in den einzelnen Behandlungsstufen der Kläranlagen /MUNLV 2004/.

Die meisten Studien fokussieren entweder auf die Erfassung der Stoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf oder im Klärschlamm. In neueren Untersuchungen wurde das Verhalten von organischen Schadstoffen (z.B. PAK, Phthalate) in den verschiedenen Prozessstufen zweier hessischer Kläranlagen beobachtet. Neben einer deutlichen Anreicherung in den Schlamm-matrices wird eine Anreicherung in der Wasserphase der biologischen Stufe festgestellt. Diese Aufkonzentrierung wird mit der Rückführung besonders belasteter Wasserphasen aus der Zentrat- und Filtratstufe erklärt. Um eine Kreislaufführung und langfristige Belastung des Schlammpfades von organischen Schadstoffen zu vermeiden, schlagen die Autoren die Ausschleusung und gezielte Behandlung dieses Teilstromes vor /Braunisch et al. 2003/.

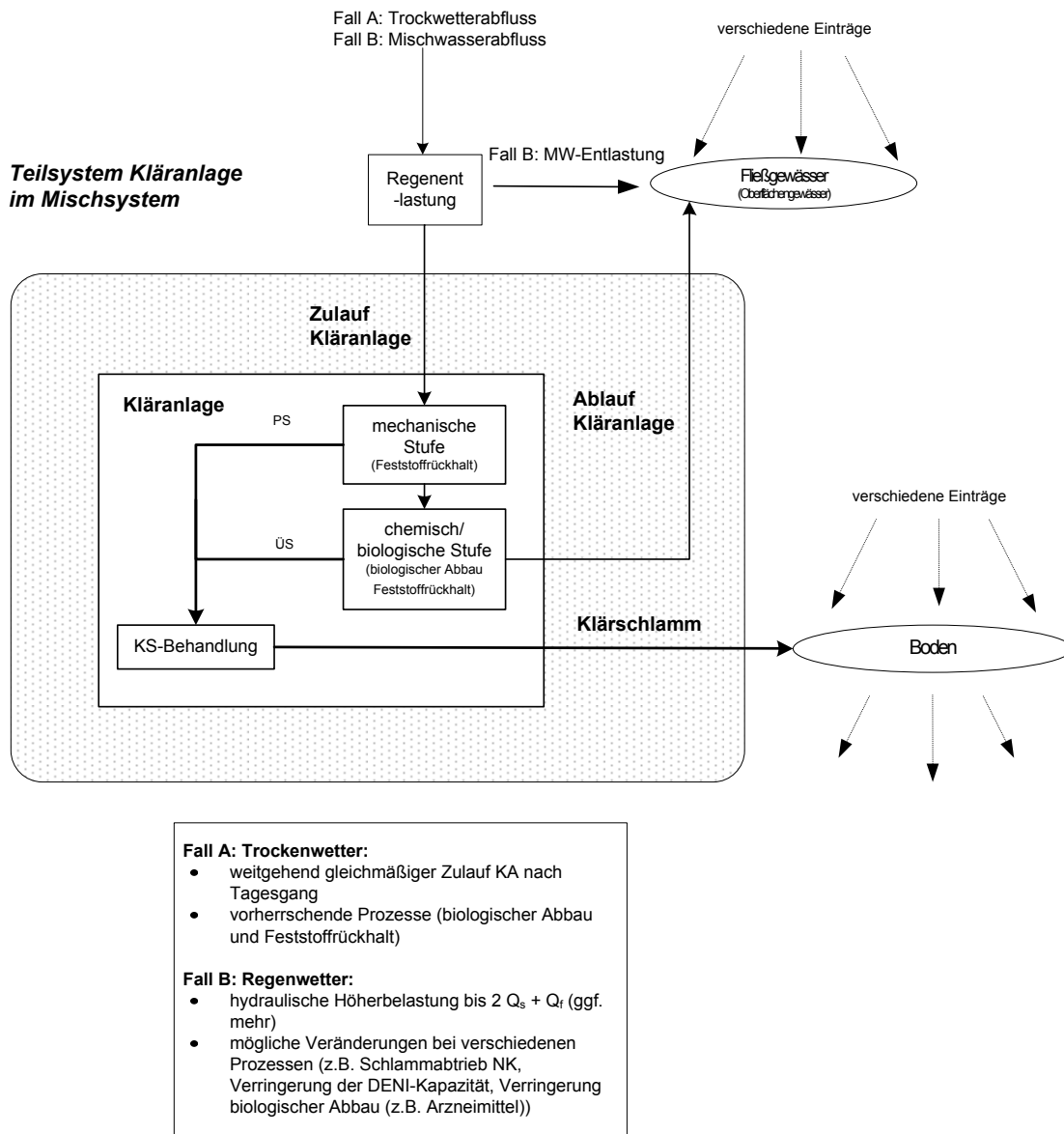


Abbildung 2-8: Darstellung der wichtigsten Ein- und Austräge des Teilsystems Kläranlage im Mischsystem (PS: Primärschlamm; ÜS: Überschussschlamm; NK: Nachklärung; DENI: Denitrifikation)

2.2 Grundlagen der Wirkungen von Stoffen

Bevor auf die einzelnen Stoffe bzw. Stoffgruppen eingegangen wird, sollen die wichtigsten Grundsätze der toxischen Wirkung, unterschieden nach humantoxischen und ökotoxischen Wirkungen, erörtert werden. Zusammen mit Informationen zum Aufkommen bzw. zur Exposition stellen diese Daten die Grundlage für die Umweltrisikoprüfung dar (siehe Abbildung 2-9).

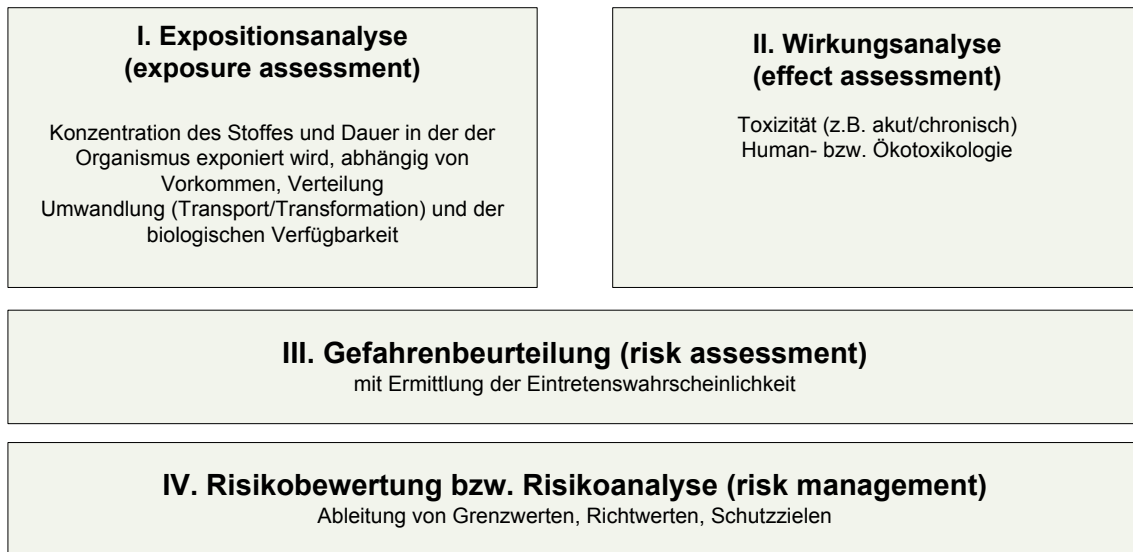


Abbildung 2-9: Zusammenhang zwischen Exposition, Wirkung und Gefahrenbeurteilung /Fent 1998/

Demzufolge stellen sehr toxische Stoffe dann ein kleines Risiko dar, wenn die Exposition sehr gering ist. Umgekehrt kann ein Stoff, der gering toxisch ist, aber in hohen Dosen aufgenommen wird, ein hohes Risiko haben /Fent 1998/. Anhand der sich anschließenden Risikoprüfung kann letztendlich die Ableitung von Grenz- oder Richtwerten sowie Schutzziele vorgenommen werden.

Das dargestellte Grundprinzip wurde für die Zulassung von Chemikalien in Bezug auf ökotoxische Wirkungen umgesetzt in den Technical Guidance Documents (TGD) der EU /EU 1996/. Dabei wird aus den Expositionsdaten eine sog. PEC (Predicted Environmental Concentration) z.B. für das Fließgewässer berechnet, die einer PNEC (Predicted No Effect Concentration) gegenübergestellt wird (siehe Abbildung 2-10). Die PNEC-Konzentration ergibt sich aus der niedrigsten Wirkkonzentration und einem Sicherheitsfaktor. Die Höhe dieses Faktors resultiert aus dem Vorhandensein und der Güte von ökotoxischen Daten /Fent 1998/. Ist das Verhältnis PEC/PNEC größer als 1, sind weitere Schritte notwendig, die in einem ersten Schritt eine genauere Datenerfassung und Risikoprüfung erfordern können. Die erweiterte Datenbasis kann dann zu einer Neueinschätzung der PEC/PNEC-Konzentration bzw. zur Festlegung von Maßnahmen (z.B. Anwendungsbeschränkungen) führen.

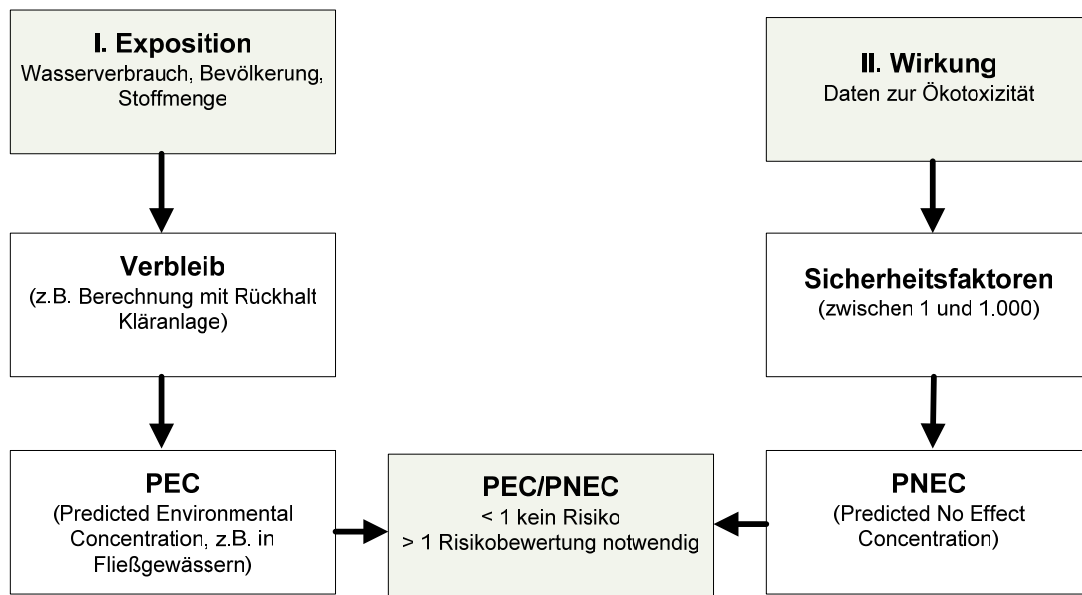


Abbildung 2-10: Risikoabschätzung über die erwartete Konzentration eines Stoffes (PEC) im Vergleich zur höchsten erwarteten Konzentration ohne Wirkung (PNEC) nach TGD der EU /EU 1996a/

Von verschiedener Seite werden einige Kritikpunkte an diesem Bewertungssystem genannt /Fent 1998, Kümmerer 2001a/. So bleiben bei der Einzelstoffbetrachtung synergistische Wirkungen von Stoffgemischen unberücksichtigt. Weiterhin ist die Abschätzung des PNEC-Wertes schwierig bei cancerogenen Stoffen, da keine Höchstkonzentrationen ohne Wirkungen benannt werden können. Des Weiteren führt die räumliche Mittelung in Einzelfällen zur Fehleinschätzung der PEC und die zeitliche Dynamik der Emissionen wird nicht berücksichtigt (z.B. Tagesgänge der Kläranlagen). Trotz dieser Kritikpunkte ist der PEC/PNEC-Ansatz ein für die Praxis geeignetes Verfahren, das erste Hinweise auf mögliche ökotoxische Wirkungen von Stoffen erlaubt.

Nach diesen grundlegenden Ausführungen über Risikoabschätzungen, deren Arbeitsschritte im Prinzip für jeden Stoff und jedes Umweltkompartiment nachvollzogen werden können, geht es im weiteren Verlauf dieses Kapitels darum, Einzelheiten der Wirkungsarten zu beschreiben und die wesentlichen Unterschiede zwischen humantoxischen und ökotoxischen Wirkungen herauszustellen. Die für einen bestimmten Stoff relevanten Wirkungsmechanismen werden bei der Beschreibung der Einzelstoffe näher erläutert.

Wirkungen

Nach dem Wirkungsort werden in der Toxikologie humantoxische Wirkungen (Zielorganismus: Mensch) oder ökotoxische Wirkungen (Zielorganismus: Biota aus Fauna bzw. Flora) unterschieden. Diese Arbeit beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit den Auswirkungen von Stoffeinträgen auf oberirdische Gewässer, daher stehen ökotoxische Wirkwerte Bezug nehmend auf die Leitorganismen Fische, Krebstiere, Algen und Bakterien im Vordergrund. Da die Gewässerqualität mittelbar auch die menschliche Gesundheit - Verwendung des Wassers für die Trinkwasserversorgung - beeinflussen kann, sollen im Folgenden die wichtigsten humantoxischen Wirkungen beschrieben werden.

Humantoxische Wirkung

Für die Humantoxikologie ist es wichtig, Informationen über die Aufnahme, Verteilung, Metabolismus und die Ausscheidung im Organismus zu erhalten. Diese Prozesse sind sowohl von den Stoffeigenschaften als auch von den physiologischen Gegebenheiten abhängig /Fent 1998/. Humantoxische Wirkungen werden in **akute und chronische** unterschieden, die häufig auf der Störung von molekularen Prozessen in der Zelle beruhen. Die Toxizität von vielen Substanzen äußert sich durch eine spezifische Wirkung an den menschlichen Organen, z.B. der Leber.

Ein bei akuten Wirkungen anzutreffender Effekt ist die **Hemmung von Enzymen** (z.B. durch Cyanid). Diese Wirkungen führen häufig zum Zelltod (cytotoxische Wirkung). Eine andere akute Wirkung ist die **narkotische Wirkung**, z.B. durch Chloroform.

Chronische Wirkungen sind beispielsweise **immunsuppressive Wirkungen**. Sie gewinnen in letzter Zeit an Bedeutung, aber es sind noch wenige Informationen verfügbar. Weitere längerfristig auftretende Wirkungen können sich in der Störung der Reproduktion (z.B. endokrine Wirkungen) oder in mutagenen bzw. cancerogenen Wirkungen zeigen.

Unter der **gentoxischen Wirkung** wird eine Schädigung der Erbsubstanz (Gen, Chromosomen, Genom) verstanden. Gentoxische Substanzen können Mutationen an der Erbsubstanz auslösen.

Unter **Cancerogenität** wird die Eigenschaft verstanden, Tumore auszulösen. Viele mutagene Substanzen sind auch cancerogen /Fent 1998/. Cancerogen wirkende Substanzen werden in die gerade beschriebene Gruppe der gentoxischen Verbindungen (z.B. Benzo[a]pyren), die epigenetischen Verbindungen (z.B. Asbest) und die Tumorpromotoren (z.B. DDT, Dioxine) eingeteilt. Tumorpromotoren erhöhen die Tumorraten, ohne dabei selbst cancerogen zu sein /Fent 1998/.

Allgemein sind cancerogene Wirkungen stärker relevant für Organismen mit langer Lebens- und Generationszeit, wie den Menschen, und deshalb ein Schwerpunkt in der Humantoxikologie.

Weiterhin können Stoffe **reproduktionstoxisch** sein. Hierunter werden Substanzen verstanden, die eine Störung der Keimesentwicklung hervorrufen.

In letzter Zeit werden zunehmend **endokrine Wirkungen** untersucht, dabei werden vornehmlich estrogene Stoffe aus Umweltchemikalien betrachtet /ATV-DVWK IG-5.4 2002/.

Endokrine Wirkungen können sich in der Störung der Geschlechtsausbildung in der Embryonalentwicklung zeigen; in der Adultphase sind hemmende/stimulierende Wirkungen von Geschlechtshormonen möglich /Fent 1998/. Daneben besteht prinzipiell die Möglichkeit durch den Eingriff in hormonell gesteuerte Prozesse, dass eine Krebserkrankung gefördert wird /DGPT 1999/.

Veränderungen am Menschen, die sich in erhöhten Brust- und Hodenkrebsraten und einem Rückgang der Spermienqualität/zahl äußern, werden in Verbindung mit dem Auftreten von endokrinen Stoffen im aquatischen System diskutiert, allerdings fehlt bislang der Nachweis für einen direkten Zusammenhang /Carlsen et al. 1992, Sharpe und Skakkebaek 1993, zitiert in Birkett und Lester 2003/. Es werden geographisch große Unterschiede bei den Daten festgestellt. Es darf nicht vergessen werden, dass Estrogene auch in natürlichen Materialien (z.B. Soja) vorkommen und mit der Nahrung aufgenommen werden. Trotzdem wird vielfach die Hypothese vertreten, dass eine mögliche Ursache für die beobachteten Effekte die Exposition durch Umweltkontaminanten während der fötalen oder Kindheitsphase ist /Fent 1998/.

In der Ökotoxikologie sind mehr Hinweise auf die Wirkung dieser Substanzen auf Wildtierpopulationen vorhanden. In vielen Bereichen wird für die Zukunft die stärkere Einbeziehung der endokrinen Wirkungen, z.B. bei Neuzulassungen von Chemikalien, gefordert.

Ökotoxische Wirkungen (Schwerpunkt Wasser)

Ein großer Unterschied der Ökotoxikologie zur Humantoxikologie besteht in der Erweiterung der Betrachtungsebene. Es werden neben den einzelnen Individuen auch Populationen bzw. Populationsgemeinschaften bis hin zu ganzen Ökosystemen untersucht. Hierdurch steigt die Komplexität durch mögliche Interaktionen stark an. In Tabelle 2-1 sind die biologischen Ebenen mit Beispielen für Wirkungen, Wirkungsorte und Stoffe aufgeführt.

Tabelle 2-1: Biologische Ebenen und Beispiele für Wirkungen, Wirkungsorte (Organismen) und auslösende Substanzen /verändert nach Fent 1998/

Ebene	Wirkung	Wirkungsort (Organismus)	Substanz/Gruppe
Molekül	Mutation, Krebs	Lebertumor (Fisch)	PAK
Zelle	Cytotoxizität	Zellmembran	Zinnorganyle (TBT) Schwermetalle
Organismus	Reproduktion	Estrogene Wirkung (Fisch)	Nonylphenol
	Neurotoxizität	Nervensystem (versch. Organismen)	Pestizide (Organophosphate)
	Immunttoxizität	verminderte Immunantwort (Fisch)	Zinnorganyle, Schwermetalle, PCB, Dioxine
Population	Alters- und Größenstruktur	oberirdische Gewässer	verschiedene
Gemeinschaft Ökosystem	Spezieszusammensetzung	Planktongemeinschaften, Verlust von Arten	Pestizide Schwermetalle

Analog zur Humantoxikologie ist die ökotoxische Wirkung von Stoffen abhängig von der Exposition und dem eigentlichen Wirkungsmechanismus.

Die Exposition wird beeinflusst vom Aufkommen (Konzentration und Dauer) des Stoffes und der biologischen Verfügbarkeit. Diese werden bestimmt durch die Quellen, Eintragsmengen und Charakteristik der Stoffe mit deren **Stoffeigenschaften** (z.B. Wasserlöslichkeit, Abbaubarkeit). Ferner wirken sich die **Eigenschaften des Systems** (z.B. im Fließgewässer die Temperatur, der pH-Wert und die Redoxverhältnisse) aus. Dabei sind abiotische (pH-Wert, Temperatur, Licht) und biotische Randbedingungen zu beachten /Fent 1998/.

Die Wirkungen können wiederum in akute und chronische unterschieden werden. Das Ausmaß der Wirkung auf der Ebene des **Organismus** hängt von der Verteilung der Fremdstoffe in ihm ab. Die sog. Toxikokinetik von Stoffen kann in die Phasen Aufnahme, Verteilung, Metabolismus und Ausscheidung eingeteilt werden. Diese Prozesse werden beeinflusst von den Eigenschaften der betrachteten Stoffe und den speziesabhängigen Gegebenheiten. Ist die Aufnahme wesentlich größer als die Elimination, können sich Stoffe im Organismus anreichern (Bioakkumulation). Die sog. Magnifikation beschreibt die Anreicherung entlang von Nahrungsketten; sie hängt wiederum von den oben genannten speziespezifischen, stoffspezifischen und umweltspezifischen Faktoren ab.

Zur Abbildung der **stoffspezifischen Faktoren** wird häufig der $\log K_{ow}$ -Wert verwendet, eine Kennzahl zur Verteilung von Stoffen zwischen Wasser und Lipiden. In bestimmten Bereichen ist der $\log K_{ow}$ -Wert proportional zum BCF-Wert. Der BCF-Wert beschreibt das Verhältnis der Konzentration einer Substanz im Organismus im Vergleich zum umgebenden Medium /Fent 1998/. Beide Parameter werden für viele Substanzen ermittelt und können erste Hinweise auf ein mögliches Akkumulationspotenzial liefern.

Die Arten der toxischen Wirkungen können sich durch die Hemmung von Enzymen äußern, z.B. beim Cyanid, die zum Zelltod (**cytotoxische Wirkung**) führen. Weiterhin können **mutagene** (DNA-schädigende Wirkungen) und **cancerogene** Wirkungen unterschieden werden (siehe humantoxische Wirkung).

Ferner sind in der Ökotoxikologie Auswirkungen auf die Reproduktionsrate z.B. durch **endokrine Wirkungen** wichtig. Endokrin wirkende Stoffe, die häufig auch estrogen wirken, entfalten ihre Wirkung durch eine Stimulierung bzw. Blockierung des Hormonrezeptors. Allerdings sind Untersuchungen zur Bindungsaktivität allein nicht ausreichend, um das endokrine Potenzial zu ermitteln; weitere Eingrifforte sind z.B. die Hemmung eines Estrogen produzierenden Enzyms. So beruhen einige endokrine Wirkungen von Stoffen auf der Hemmung des Enzyms Aromatase, das für die Umwandlung von Testosteron in Estradiol verantwortlich ist /Fent 1998/.

Einige Beispiele aus der Ökotoxikologie für endokrine Wirkungen sind in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt:

- Reduktion der Eierschalendicke von Pelikan/Weißkopfadler durch DDT-Belastung
- Vermännlichung von Wasserschneckenweibchen durch Zinnorganylbelastungen
- Rückgang der Aligatorenpopulation in Florida (unfallbedingte Einleitung des Pestizids Dicofol). An diesem Beispiel wird die Primärwirkung der stofflichen Belastung diskutiert, alternativ ist die Bruttemperatur für die Geschlechtsausbildung bedeutend
- Vitellogenin-Bildung in männlichen Fischen in Kläranlagenabläufen durch Nonylphenol. Vitellogenin ist ein Vorläufer des Dotterproteins und bildet sich unter „normalen“

Bedingungen unter Kontrolle des Estradiols nur in weiblichen Fischen /Fent 1998, Birkett 2003a, zitiert in Birkett und Lester 2003/

Zur Beschreibung von Wirkungskonzentrationen im akuten und längerfristigen, z.B. im sub-chronischen oder chronischen Bereich werden verschiedene Kennzahlen ermittelt:

- **LD(C)₅₀** (Lethal Dose/Concentration): letale Konzentration, d.h. ab dieser Konzentration sterben 50 % der exponierten Population;
- **EC₅₀** (Effect Concentration): Wirkungskonzentration, d.h. ab dieser Konzentration sind bei 50 % einer bestimmten Population Wirkungen zu beobachten;
- **NOEC-Wert** (No Observed Effect Concentration): Höchste Konzentration ohne beobachtete Wirkung; herangezogen zur Beurteilung von längerfristigen ökotoxischen Wirkungen
- **LOEC-Wert** (Lowest Observed Effect Concentration): Niedrigste Konzentration mit beobachteter Wirkung

In der **Gewässerökotoxikologie** werden im akuten Wirkungsbereich oft die LC₅₀-Werte für Fische ermittelt. EC₅₀-Werte werden häufig für Daphnien sowie Algen und Leuchtbakterientests für Bakterien durchgeführt. Im chronischen Wirkungsbereich werden vornehmlich NOEC-Werte für Fische ermittelt, Reproduktionstests werden für Daphnien und Wachstumshemmungstests für Bakterien und Algen vorgenommen /Fent 1998/. Diese Vertreter gelten als typisch für die aquatischen Systeme und repräsentieren verschiedene trophische Stufen.

Für Fließgewässer werden häufig einfache Laborexperimente durchgeführt, deren Übertragbarkeit auf ganze Ökosysteme schwierig und mit großen Unsicherheiten behaftet ist. Daher werden als Ergänzung vielfach sog. Biomonitoring oder -sensoren, z.B. kontinuierlich arbeitende biologisch-elektronische Verfahren, genutzt /Fent 1998/.

Allgemein ein großes Problem in der Ökotoxikologie ist die Variabilität der Toxizitätswerte von einer Spezies zur anderen. Dabei muss betont werden, dass mit Hilfe der genannten Tests vornehmlich die Ebene der Zelle bzw. des Organismus untersucht wird. Darüber hinaus befasst sich die Ökotoxikologie mit möglichen Wirkungen von Stoffen auf der biologischen Ebene der Populationen und Ökosystemen (s.o.).

3 Beschreibung von Stoffen in aquatischen Systemen

Nach der Darstellung der Stoffströme im urbanen Wasserkreislauf und der Grundlagen der toxischen Wirkung von Stoffen werden in Kapitel 3 und 4 die Stoffe selbst beschrieben.

Zunächst werden in Kapitel 3 anorganische und organische Substanzen, die durch ihr Aufkommen und/oder durch ihre Toxizität eine gewisse Bedeutung für die Abwasserentsorgungssysteme haben, aber nicht als Leitparameter ausgewählt werden, in kurzer Form behandelt. Es werden – soweit vorhanden bzw. verfügbar – die rechtlichen Regelungen und die Herkunftsbereiche genannt und stichwortartig die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe erörtert. Darauf aufbauend werden Angaben zu Vorkommen, Verteilung und möglichem Verbleib in den verschiedenen Komponenten des urbanen Wasserkreislaufs gemacht.

Der Schwerpunkt in Kapitel 3 liegt in der Darstellung eines breiten Spektrums von Schadstoffen und weniger in einer detaillierten Betrachtung der einzelnen Stoffe. Demgegenüber werden in Kapitel 4 nach bestimmten Kriterien ausgewählte Leitparameter ausführlicher erörtert.

3.1 Anorganische Substanzen und Cyanide

Nährstoffe und die wichtigsten Schwermetalle (Kupfer, Cadmium, Chrom, Nickel, Blei, Quecksilber und Zink) gehören zu den ausgewählten Leitparametern, die in Kapitel 4 näher erörtert werden.

Gegenstand der Behandlung in diesem Abschnitt sind weitere wichtige anorganische Stoffe und Cyanide, die im urbanen Wasserkreislauf auftreten und für die Abwasserentsorgungssysteme in mancher Hinsicht relevant sind. Von diesen Stoffen werden die Elemente Bor und Arsen sowie die Cyanidverbindungen und die Elemente Fluor, Aluminium, Eisen, Beryllium, Selen, Silber, Molybdän und Thallium stichwortartig dargestellt.

3.1.1 Fluor

Das Element Fluor stammt aus natürlichen Quellen, die vorwiegend als Verbindungen im Boden vorkommen, z.B. als Flußspat (CaF_2) und Kryolith (Na_3AlF_6). Des Weiteren sind anthropogene Quellen zu nennen: Abgase der Aluminiumindustrie oder Zement- bzw. Ziegelbetriebe /Römpp 1995/. Die Fluorverbindungen im Abwasser stammen sowohl aus menschlichen Ausscheidungen (ca. 0,039 mg/l) als auch aus Zahnpflegemitteln und Staub in Oberflächenabflüssen. Im Zulauf von Kläranlagen wird mit Fluoridkonzentrationen von ca. 0,2 mg/l gerechnet /Koppe und Stozek 1998/. In der Klärwerkspassage wird Fluorid teilweise in partikulärer Form transportiert und damit in den Klärschlamm verfrachtet. Hier werden „normale“ Gehalte von ca. 100 mg/kg TS gefunden /Koppe und Stozek 1998/. In einer Zusammenstellung von Fluorkonzentrationen in Oberflächenabflüssen aus den USA werden

Werte von 0,1 bis 0,2 mg/l genannt /Makepeace et al. 1995/. Die Fluorkonzentrationen in deutschen Straßenabflüssen liegen in ähnlichen Größenordnungen (0,125 bis 0,18 mg/l) /Stechmann 1993/.

Die Wirkungen von Fluorverbindungen sind sehr unterschiedlich. Einerseits sind sie Gifte, die durch eine Blockierung von Enzymen wirken. Andererseits kommen sie im menschlichen Organismus (z.B. Zahnschmelz) vor und haben positive Wirkungen. So wurde diskutiert, über die Zugabe von Fluorid zum Trinkwasser die Kariesbildung zu reduzieren /Römpf 1995/. Dieses Verfahren wird allerdings in Deutschland nicht angewendet.

Wegen möglicher toxischer Wirkungen in hohen Gehalten existiert in der Trinkwasserverordnung ein Grenzwert von 1,5 mg/l /TrinkwV 2001/. Auch in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung wird für das Bodensickerwasser ein Prüfwert für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser von < 0,75 mg/l festgelegt /BBodSchV 1999/. Des Weiteren finden Fluoride Beachtung durch die Aufnahme in die Liste der zu meldenden Schadstoffe im Kompartiment Wasser zur Erstellung eines Europäischen Schadstoffregisters (EPER) /EU Kommission 2000/.

3.1.2 Aluminium

Aluminium ist ein Metall, das vorwiegend in der Oxidationsstufe III vorkommt. Es ist eines der häufigsten Elemente, das in der Erdkruste anzutreffen ist; hierbei dominieren gebundene Verbindungen, z.B. Feldspat $K[AlSi_3O_8]$ oder Tone /URömpf 2000/.

Grundsätzlich sind Aluminium und seine Verbindungen humantoxikologisch weitgehend unbedenklich. Allerdings gibt es Diskussionen über einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Alzheimerschen Krankheit und der Aluminium-Aufnahme /URömpf 2000/. Deshalb wird Aluminium in der Trinkwasserverordnung als Indikatorparameter auf Konzentrationen von 0,2 mg/l begrenzt /TrinkwV 2001/. Bezogen auf die Ökotoxizität hat Aluminium die höchsten toxischen Wirkungen bei pH-Werten von 5,0 bis 5,2. Akute Wirkungen werden bei Gewässerorganismen bereits ab 0,05 bis 0,12 mg/l ermittelt. Der "No Observed Advers Effect Level (NOAEL)" liegt bei 0,005 mg/l /Makepeace et al. 1995/. Fent /1998/ berichtet über akut fischtoxische Aluminiumkonzentrationen von 0,025 bis 0,075 mg/l in sauren Gewässern (pH 4,6 bis 5,3) mit geringer Härte. Weiterhin kann es in Oberflächengewässern bei einer Ausflockung der Huminstoffe durch Aluminiumverbindungen zu Biotopschädigungen kommen /Hütter 1992/.

Im Boden haben Aluminiumverbindungen in der Regel eine geringe Mobilität. Bei einer pH-Wertsenkung infolge des sauren Regens kann die Verfügbarkeit erhöht werden. Hierdurch freigesetzte Aluminiumverbindungen werden durch ihre phytotoxische Wirkung mit dem Phänomen „Waldsterben“ in Zusammenhang gebracht /Römpf 1995/.

Neben den natürlichen Quellen sind die Abwassereinleitungen aus Herstellung und Anwendung im industriellen Bereich, aber auch aus dem kommunalen Bereich bedeutsam. In kommunalen Kläranlagen werden Aluminiumverbindungen als Hilfsstoffe, z.B. als Fällmittel bei der Phosphorelimination, eingesetzt; bei Überdosierungen können sie mit dem Kläranlagenablauf in die Gewässer gelangen. „Normale“ Aluminiumgehalte in Zuläufen von Kläranla-

gen liegen zwischen 1 und 3 mg/l, die Abläufe enthalten ca. 0,08 bis 0,1 mg/l /Koppe und Stozek 1998/.

Aluminiumverbindungen in Oberflächenabflüssen stammen aus Stäuben und Niederschlägen. Sie treten in Konzentrationen von 0,1 bis 16,0 mg/l auf und werden überwiegend partikulär transportiert /Makepeace et al. 1995/. In Straßenabflüssen wurden Konzentrationen von 1,27 bis 4,9 mg/l gefunden /Stechmann 1993/.

In Oberflächengewässern werden Aluminiumverbindungen meist rasch in die schwerlöslichen Hydroxide überführt, damit liegen sie nur zu einem geringen Teil in löslichen Formen vor /URömpf 2000/.

3.1.3 Eisen

Eisen ist ein häufig vorkommendes metallisches Element, das entsprechend seinem unedlen Charakter meist in seinen Verbindungen (z.B. als Eisenoxid: Roteisenstein) auftritt. In der Oxidationsstufe II auftretende Salze wirken als Reduktionsmittel, die Eisen (III)-Salze vorwiegend als Oxidationsmittel /Koppe und Stozek 1998/.

Eisenverbindungen sind essentielle Spurenelemente, die z.B. als Katalysatoren beim Elektronentransport der Atmungskette wirken. Sie haben deshalb nur eine geringe Toxizität sowohl für den Menschen als auch für die aquatischen und terrestrischen Organismen /URömpf 2000/. Auch für Pflanzen sind sie ein wichtiger Mikronährstoff, in extremen Überschüssen (< 10 bis 200 mg/l) wirken sie allerdings toxisch /URömpf 2000/.

Die Grenzwerte im Trinkwasserbereich sind nicht aus Toxizitätsgründen, sondern aus technischen Gründen festgesetzt worden. So wird der Geschmack von Trinkwasser bereits ab Konzentrationen von 0,3 mg/l beeinträchtigt, außerdem kann es zu unerwünschten Trübungen kommen /Hütter 1992/. Die Trinkwasserverordnung setzt deshalb einen Wert von 0,2 mg/l fest /TrinkwV 2001/; in den USA liegt dieser Wert zwischen 0,05 und 0,3 mg/l /Makepeace et al. 1995/. Die US EPA (Environmental Protection Agency) nennt für Oberflächengewässer Richtwerte von 1 mg/l /EPA 2002, Makepeace et al. 1995/.

Entsprechend dem hohen Vorkommen in der Erdrinde sind die Emissionen der Atmosphäre überwiegend natürlichen Ursprungs /Bliefert 1997/. In das Abwassersystem gelangen Eisenverbindungen zum einen durch die metallverarbeitende Industrie (z.B. Beizeereien, Titandioxidproduktion) und zum anderen durch den Einsatz als Fällmittel in den Kläranlagen /URömpf 2000/. Aus diesem Grund können die Abläufe von Kläranlagen bei Überdosierung höher als die Zuläufe belastet sein. Im häuslichen Schmutzwasser werden Eisengehalte von ca. 3 mg/l +/- 1 mg/l genannt /Koppe und Stozek 1998/. Da Eisen überwiegend partikulär transportiert wird, reichert es sich stark im Klärschlamm an (bis 16.000 mg/kg TS) /Koppe und Stozek 1998/.

Durch Reifenabrieb und Korrosionsrückstände von Autos gelangen Eisenverbindungen auf die Oberflächen von Verkehrsflächen /Golwer 1991, Sansalone et al. 1996/. Daher finden sich in Verkehrsflächenabflüssen sehr hohe Eisenkonzentrationen (0,98 bis 6,1 mg/l). Dieser Konzentrationsbereich stammt aus einer Datenzusammenstellung unter Berücksichtigung von 13 Messprogrammen (siehe Tabelle A.2-4 im Anhang). In drei Studien wurde auch der

gelöste Eisenanteil bestimmt. Er liegt mit 0,047 bis 0,28 mg/l sehr viel niedriger als der Gesamteisengehalt. In Dachabflüssen wurden Eisengehalte von 0,03 bis 1,9 mg/l (Spannweite von drei Messprogrammen) gefunden. Die Zusammenstellung der Eisengehalte in Oberflächenabflüssen von Mischflächen ergibt Konzentrationen von 0,99 bis 12,0 mg/l.

Oberflächengewässer haben häufig ausreichend hohe Sauerstoffgehalte, um das Eisen in die unlöslichen dreiwertigen Verbindungen zu oxidieren. Die schwerlöslichen Eisenverbindungen lagern sich im Sediment ab; hier können sie unter reduktiven Bedingungen auch wieder in die wässrige Phase zurückgelöst werden. Trotzdem sind die Eisengehalte in der Wasserphase von Oberflächengewässern in der Regel gering (ca. 0,6 mg/l) /Koppe und Stozek 1998/.

In Grundwässern finden sich je nach anstehendem Gestein und Tiefe sehr unterschiedliche Eisengehalte. Bei reduzierten Grundwässern ist fast immer mit nennenswerten Eisengehalten zu rechnen (ca. 1 bis 3 mg/l), im Extremfall können Konzentrationen bis zu 100 mg/l auftreten /Hütter 1992, URömp 2000/. Dies hat Auswirkungen auf die Wasseraufbereitung; in der Regel ist eine Enteisung bis zu den oben genannten Grenz- bzw. Richtwerten vorzunehmen.

3.1.4 Beryllium

Beryllium und seine Verbindungen sind in der Regel nicht natürlichen Ursprungs. Infolge zunehmender technischer Verwendung sind sie inzwischen in vielen Umweltkompartimenten anzutreffen. Beryllium hat ein hohes humantoxikologisches Potenzial, da es zu Störungen bei der Blutbildung und zu Lungenschäden führen kann. Des Weiteren ist Beryllium ein starkes Fischgift; Berylliumnitrat wird in die Wassergefährdungsklasse (WGK) 2 eingestuft /Hütter 1992, Römp 1995; VwVws 1999/. Akute Wirkungen bei Gewässerorganismen werden bereits ab Konzentrationen von 0,13 bis 0,45 mg/l, chronische Wirkungen ab 0,0053 mg/l nachgewiesen /Makepeace et al. 1995/.

In den USA existieren Grenzwerte für das Trinkwasser von 0,004 mg/l, für Oberflächengewässer wird ein Kriterium für chronische Wirkung von 0,0053 mg/l genannt /Makepeace et al. 1995/.

In den Teilsystemen der Abwasserentsorgung sind fast keine Untersuchungen zu Berylliumgehalten zu finden. In einer Zusammenstellung der Berylliumkonzentrationen in Oberflächenabflüssen aus den USA werden Gehalte von 0,001 bis 0,049 mg/l genannt. Die Autoren schätzen die Relevanz für Mensch und aquatische Lebensgemeinschaften als hoch ein /Makepeace et al. 1995/. In Straßenabflüssen in Deutschland wurden Berylliumkonzentrationen von < 0,2 mg/l gemessen /Stechmann 1993/.

3.1.5 Silber

Silber gehört zu den Edelmetallen und tritt vorwiegend in den Oxidationsstufen I bis III auf. Es gehört zu den seltenen Elementen und kommt deshalb in den Umweltkompartimenten nur in geringen Konzentrationen vor /Römpp 1995/.

Es gibt Anzeichen für physiologische Wirkungen von Silber beim Menschen, allerdings sind diese nicht eindeutig /Hütter 1992/. Silber und seine Verbindungen wirken stark antiseptisch, weshalb es auch in der Trinkwasserdesinfektion eingesetzt wurde /Hütter 1992/. Akute Wirkungen bei Gewässerorganismen werden bereits bei Konzentrationen von 0,25 bis 0,39 µg/l festgestellt /Makepeace et al. 1995/.

Es existieren rechtliche Vorgaben zur Begrenzung des Silbergehaltes im Trinkwasser (Grenzwert EU: 10 µg/l) /Thornton et al. 2001/. Die US EPA nennt eine maximal zulässige Konzentration in Oberflächengewässern von 3,2 µg/l (gelöst) /EPA 2002/. Von einem Arbeitskreis in Österreich (AK CHÜZ Arbeitskreis Chemie Überwachung Ziele) wird für Oberflächengewässer eine Umweltqualitätsnorm von 0,1 µg/l vorgeschlagen /AK CHÜZ 2003/.

Im Niederschlag finden sich Silberkonzentrationen von < 5 µg/l /Koppe und Stozek 1998/. Nach einer Literaturzusammenstellung enthält der Oberflächenabfluss Konzentrationen von 2 bis 14 µg/l; hierbei werden die Silberverbindungen überwiegend partikulär transportiert. Die Relevanz dieser Silberbelastungen wird für den Menschen als gering, für die aquatischen Lebensgemeinschaften jedoch als hoch eingeschätzt /Makepeace et al. 1995/.

Für Schmutzwasser werden Silberkonzentrationen von ca. 10 µg/l angegeben. Als wesentliche Quellen werden Reinigungsvorgänge von Gegenständen und Hobbyaktivitäten (z.B. Photochemikalien) angesehen /Koppe und Stozek 1998, Thornton et al. 2001/. Im Abwassersystem werden Silberverbindungen durch reduzierende Substanzen in ungelöste Verbindungen umgewandelt, dadurch reichern sie sich in Kläranlagen stark im Klärschlamm an. Hier werden „normale“ Silbergehalte von ca. 40 mg/kg TS gefunden /Koppe und Stozek 1998/.

3.1.6 Selen

Selen ist ein Halbmetall, das oft vergesellschaftet mit Schwefel vorkommt. Am stabilsten sind analog zum Schwefel die vier- und die sechswertigen Formen /Römpp 1995/.

Selen wird angewendet in der Elektrotechnik (z.B. Gleichrichter), bei der Pigmentherstellung (z.B. Glasherstellung) und in der chemischen Industrie (z.B. Katalysator). Zusammen mit den Emissionen aus Verbrennungsvorgängen, z.B. in Kohlekraftwerken, sind dies die wichtigsten potenziellen Eintragwege.

Die Grenzen zwischen toxischen und essentiellen Wirkungen liegen beim Selen sehr eng. Einerseits wirkt es ab Konzentrationen in der Nahrung von ca. 1 µg/g Nahrung als Gift (Nervensystem), andererseits ist es ein essentielles Spurenelement. So ist Selen in der Glutathion-Peroxidase enthalten, einem Enzym, das vor oxidativen Prozessen schützt. In bestimmten Gebieten sind Selenmangelerscheinungen bekannt (z.B. Keshan-Krankheit in China).

Für aquatische Lebensgemeinschaften werden akute Wirkungen bei Konzentrationen von 0,34 bis 28,5 mg/l und chronische Wirkungen ab Konzentrationen von 0,0028 bis 0,13 mg/l beschrieben /Makepeace et al. 1995/.

Entsprechend legt die US EPA ein Kriterium für Oberflächengewässer von 5 µg/l fest. Von einem Arbeitskreis in Österreich (AK CHÜZ Arbeitskreis Chemie Überwachung Ziele) wird für Oberflächengewässer eine Umweltqualitätsnorm von 5,3 µg/l vorgeschlagen /AK CHÜZ 2003/. Im Trinkwasser dürfen nach EU-Regelungen und nach der Trinkwasserverordnung bis zu 10 µg/l enthalten sein /Thornton et al. 2001, TrinkwV 2001/. Für Bodensickerwasser (Wirkungspfad Boden-Grundwasser) ist nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung ein Prüfwert von ebenfalls 10 µg/l festgeschrieben worden /BBodSchV 1999/.

Insgesamt sind die Konzentrationen an Selen in den Umweltkompartimenten relativ gering. Niederschläge enthalten ca. 2 bis 5 µg/l /Koppe und Stozek 1998/. In einer Zusammenstellung von Oberflächenabflüssen werden Selenkonzentrationen von 5 bis 77 µg/l genannt. Die Autoren schätzen die Bedeutung von Selen in Oberflächenabflüssen für den Menschen und die aquatischen Lebensgemeinschaften als gering ein /Makepeace et al. 1995/. In Straßenabflüssen aus Hamburg wurden sehr geringe Selengehalte von 0,5 bis 2,3 µg/l gefunden /Stechmann 1993/.

In das Abwassersystem gelangt Selen, das in der menschlichen Nahrung und in Nahrungsergänzungsmitteln enthalten ist, auch mit dem Schmutzwasser. Die rechnerischen Schmutzwassergehalte liegen bei 0,3 µg/l /Koppe und Stozek 1998/. Im Klärschlamm (UK, USA) wurden Selenkonzentrationen von 1,6 bis 6,14 mg/kg TS gefunden /Thornton et al. 2001/. Die meisten der genannten Aufkommensdaten erreichen die oben aufgeführten Grenz-/Richtwerte nicht, so dass nur von einer geringen Selen-Relevanz in den Abwasserentsorgungssystemen auszugehen ist.

3.1.7 Arsen

Arsen ist ein Halbmetall, das in wässrigen Medien in den Oxidationsstufen III als Arsenite und V als Arsenate vorkommt. Im reduzierten Milieu kann es als schwer lösliches Arsensulfid auftreten.

Für Arsen existieren einige **rechtliche Regelungen**, die sich auf die Bereiche Boden, Trinkwasser, Abwasser und Oberflächengewässer beziehen.

Für Gewässer werden von der EPA in den USA Richtwerte von 150 bis 300 µg/l genannt /EPA 2002/. Auf EU-Ebene werden für Oberflächengewässer zur Trinkwassernutzung Werte von 10 bis 100 µg/l vorgegeben. Das DVGW-Merkblatt W 251 nennt für Fließgewässer zur Trinkwassernutzung für das Arsen Normalanforderungen von 5 µg/l und Mindestanforderungen von 10 µg/l /Koppe und Stozek 1998/. Bezogen auf die Schutzgüter Schwebstoffe und Sedimente werden von der IKSE (Internationale Kommission zum Schutz der Elbe) und der IKSr (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins) Zielvorgaben für Arsen festgelegt (30 bis 40 mg/kg TS) /UBA 2001b, DKRR 2001b/.

In der Trinkwasserverordnung ist ebenfalls ein Arsengrenzwert von 10 µg/l aufgeführt /TrinkwV 2001/.

Für Direkteinleiter werden, unterteilt nach den Anhängen der Abwasserverordnung (z.B. Anhang Nr. 31, 39, 40, 41, 51, 54, 53), Arsengrenzwerte von 100 bis 300 µg/l angegeben. Für Indirekteinleiter wird nach dem Arbeitsblatt A 115 der ATV-DVWK eine Arsenhöchstkonzentration von 500 µg/l genannt /ATV 1999a/.

Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung definiert die Prüfwerte im Boden für die direkte Aufnahme durch den Menschen unterteilt nach der Flächennutzung (Kinderspielflächen, Wohngebiete, Park- und Freizeitanlagen). Für Arsen wird ein Wertebereich von 25 bis 140 mg/kg TS angegeben. Die Prüf- und Maßnahmenwerte für die potenzielle Aufnahme von Schadstoffen in die Nutzpflanze (Pflanzenqualität) liegen zwischen 50 und 200 mg/kg TS. Für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser wird in dieser Verordnung ein Prüfwert für das Sickerwasser von kleiner als 10 µg/l genannt /BBodSchV 1999/.

Die letale Dosis von Arsen trioxid für den **Menschen** liegt im Bereich 60 bis 120 mg; ab 5 mg/d können chronische Wirkungen beobachtet werden /Koppe und Stozek 1998/. Die Wirkung der Arsenverbindungen beruht vorwiegend auf der Reaktivität gegenüber funktionellen Gruppen in verschiedenen Enzymen (z.B. Na/K-ATPase); deren Aktivität wird hierdurch gehemmt /Fent 1998/. Insgesamt gelten As(III)-Verbindungen toxischer als As(V)-Verbindungen. Die Angriffspunkte sind das Zentrale Nervensystem sowie Leber und Niere. Darüber hinaus gelten Arsen und seine Verbindungen als krebserzeugende Arbeitsstoffe /URömpp 2000/. In Bangladesch ist es zu einer Massenvergiftung (ca. 1 Millionen Menschen) infolge Arsenbelastungen im Trinkwasser gekommen. Das in Sedimenten gespeicherte Arsen löste sich unter den reduktiven Bedingungen des Grundwassers und führte so zu einer Arsenbelastung des Trinkwassers. Bis heute konsumieren 25 % der Bewohner Bangladeschs ein Trinkwasser mit einer Arsenkonzentration von über 50 µg/l /Berg 2002/.

Ökotoxische Wirkungen werden auch bei Gewässerorganismen festgestellt, Gehalte von 800 µg/l hemmen die Selbstreinigungskraft der Gewässer /ATV 1999a/. Chronische Wirkungen an Gewässerorganismen werden ab 36 µg/l, akute Wirkungen ab 360 µg/l beobachtet /Makepeace et al. 1995/. Das Wachstum von Pflanzen wird ab Arsengehalten im Boden über 50 mg/kg gehemmt /ATV 1999a/. Arsenverbindungen können den biologischen Prozess der Kläranlage stören. Konzentrationen ab 100 µg/l wirken toxisch auf den aeroben Abbau, der anaerobe Abbau wird ab 2.000 µg/l beeinträchtigt /ATV 1999a/.

In der Vergangenheit stammten Arsenverbindungen vorwiegend aus Pestiziden, deren Anwendung in Deutschland verboten ist /URömpp 2000/. Die heutigen Emissionen stammen in erster Linie aus Verbrennungsvorgängen (z.B. Kohlekraftwerke) und aus der Buntmetallverhüttung (z.B. Umfeld von Kupferhütten) /Stechmann 1993/. Allerdings sind hier durch die Einführung von modernen Rausgasreinigungssystemen deutliche Belastungsreduktionen zu verzeichnen. Im Abwasserbereich ist weiterhin mit erhöhten Belastungen in gewerblichen Abwasserarten zu rechnen (z.B. Gerbereien) /Hütter 1992/. Erhöhte Bodenbelastungen können lokal aus belasteten Baggerschlämmen stammen /Brauer 1996/. In Grundwässern werden zum Teil extrem hohe Arsengehalte gemessen (Bad Dürkheim bis 12.900 µg/l), die aus geogenen Quellen stammen. Weitere Ursachen für erhöhte Arsenkonzentrationen in Grundwässern können Deponien und gewerbliche Standorte sein /Hütter 1992/.

Arsen wird in den Teilsystemen des urbanen Wasserkreislaufs im Vergleich zu den Schwermetallen (z.B. Blei und Cadmium) in viel geringerem Umfang untersucht. In **Oberflächenabflüssen** von Mischflächen in den USA (Dach und Straße) wurden Konzentrationen von 0,8 bis 210 µg/l gefunden /Makepeace et al. 1995, Schulz 2001, Marsalek und Schroeter 1988

u.a./ Die Arsengehalte in Straßenabflüssen von deutschen Messprogrammen sind geringer und liegen zwischen 0,3 und 5,0 µg/l /Stechmann 1993, Golwer und Schneider 1983/.

Arsen wird in Oberflächenabflüssen überwiegend partikulär transportiert; die Relevanz für den Menschen und die aquatischen Lebensgemeinschaften wird eher gering eingeschätzt /Makepeace et al. 1995, Dannecker und Stechmann 1988/.

Eine Zusammenstellung der Arsenbelastung in **Schmutzwasser** ergibt Gehalte von 1 bis 7 µg/l /Firk 1986, Navarro et al. 1993, zitiert in Thornton et al. 2001, ATV 1999a, Koppe und Stozek 1998/, davon stammen ca. 70 % aus Reinigungswasser und 25 % aus menschlichen Ausscheidungen /Koppe und Stozek 1998/.

Im **Ablauf von Kläranlagen** werden Arsenkonzentrationen von 1 bis 4 µg/l gemessen /Firk 1986, Koppe und Stozek 1998/. In der Kläranlage erfolgt bei der Phosphor-Fällung eine Mitfällung der Arsenverbindungen durch Bildung der schwerlöslichen Eisen(II)Arsenate /Koppe und Stozek 1998/. Daher ist von erhöhten Gehalten im Klärschlamm auszugehen. Eine Zusammenstellung von **Klärschlämmen** aus dem UK und den USA zeigt Konzentrationen von 1,1 bis 11 mg/kg TS /Thornton et al. 2001/. Koppe und Stozek /1998/ nennen Arsengehalte von ca. 9 mg/kg TS.

Da Arsen auch geogen bedingt vorkommen kann, werden Arsengehalte in **Oberflächengewässern und Grundwässern** bis ca. 10 µg/l als „normal“ angesehen /Hütter 1992/. Der Rhein wies 1995 Arsenkonzentrationen von < 0,27 bis 2,0 µg/l auf, in der Weser lagen diese 1996 bei 0,4 bis 4,2 µg/l /ATV 1999a/.

In der Pressemitteilung der IKSR aus dem Jahr 2003 wird über eine Abnahme der punktförmigen Einleitungen von Arsen von 30 bis 49 % berichtet. Die Zielvorgaben für Arsen im Rheinwasser werden somit fast erreicht /IKSR 2003b/.

Die Grundwassermessstellen aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen melden Arsenkonzentrationen von 0,5 bis 0,6 µg/l /ATV 1999a/. Im Trinkwasser wird, bedingt durch die oben genannten Gründe, ein großer Schwankungsbereich von 0,007 bis 80 µg/l festgestellt /ATV 1999a/.

3.1.8 Platingruppenelemente (PGE): Platin, Paladium, Rhodium und seine Verbindungen

Die Elemente Platin (Pt), Rhodium (Rh) und Palladium (Pd) gehören zu den Platingruppenelementen; sie haben in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen durch den verstärkten Einsatz in Autoabgaskatalysatoren. Allen gemeinsam ist die Vielfalt der auftretenden Oxidationsstufen, die Neigung zur Komplexbildung und die katalytische Aktivität /Römpf 1995/.

Zu betonen ist die komplexe und aufwendige Analytik der PGE-Elemente gerade in schwierigen Matrices mit geringen Gehalten. Platinverbindungen werden überwiegend partikulär transportiert. Nach Deposition auf den Boden können Platinverbindungen unter bestimmten Voraussetzungen, z.B. bei Anwesenheit von Chlorid, auch in mobileren Formen auftreten.

Es existieren bislang keine rechtlichen Vorgaben zur Begrenzung der Einträge der PGE-Elemente.

Allgemein gelten Platin, Palladium und Rhodium als toxikologisch unbedenklich. Allerdings können einige Verbindungen, z.B. Hexachlorplatinate, Allergien auslösen; deshalb existiert ein MAK-Wert für Platin /Römpp 1995/. Durch den vermehrten Einsatz in Katalysatoren und damit verstärkten Emissionen wurden die PGE-Elemente besonders auf ihre biologische Verfügbarkeit hin untersucht. An erhöhten Konzentrationen in Aalen und Muscheln konnte gezeigt werden, dass alle drei Elemente bioverfügbar sind und sich in Organismen anreichern können /Sures 2002/. Für den Menschen werden goldhaltige und damit platinhaltige Zahnlegierungen als Haupteintragsquellen gesehen. In einer umfassenden Studie zur Platinbelastung im Urin konnte eine Korrelation zwischen der Anzahl an Zahnersatz und dem Plattingehalt im Urin festgestellt werden. Es wurde ein Referenzwert von 10 ng/l Platin im menschlichen Urin festgelegt. Ein Zusammenhang mit der erhöhten Belastung aus Verkehrsemissionen konnte bislang nicht belegt werden. Auch mögliche Auswirkungen von Platin auf die menschliche Gesundheit sind derzeit unklar /UBA 2003c/.

Grundsätzlich können die PGE-Elemente aus drei Hauptquellen in die Abwasserentsorgungssysteme eingetragen werden: In das Schmutzwasser können sie als Arzneimittel gelangen; sie werden als Antikrebsmittel vorwiegend in Krankenhäusern eingesetzt. Betriebliche Abwässer aus verschiedenen Branchen (s.u.) enthalten ebenfalls vorwiegend Platinverbindungen. Ein dritter Eintrag stammt von Verkehrsemissionen, bedingt durch den verstärkten Einsatz von PGE-Elementen in Katalysatoren.

Durch die Verkehrsaktivität werden Platin, in geringerem Umfang Rhodium und Palladium in die Atmosphäre verfrachtet und lagern sich dann vorwiegend auf Straßen und straßennahen Flächen ab. Erhöhte Platinkonzentrationen in **straßennahen Böden** und Pflanzen belegen diesen Eintragsweg /Zusammenstellung in Thornton et al. 2001, Puchelt et al. 1995/. Der gesamte Ausstoß von Platinverbindungen in die Atmosphäre wird in Deutschland auf 2,6 t/a geschätzt, davon gehören 1,3 t/a zu den humantoxikologisch relevanteren löslichen Verbindungen /Laschka et al. 1996/.

Der verstärkte Einsatz von PGE-Elementen ist auch in einem deutlichen Anstieg der Konzentrationen in **Straßenstaubproben** zu erkennen. In Göteborg stieg die Platinkonzentration von 3 µg/kg TS im Jahr 1984 auf 8,9 µg/kg TS im Jahr 1991 /Morrison und Wei 1993, zitiert in Laschka et al. 1996/. Neuere Untersuchungen in **Straßensedimenten** zeigen ebenfalls erhöhte Platin-Werte bis 35 µg/kg TS /Rauch et al. 1999/.

Im **Niederschlagsabfluss von Straßen** wurden in Bayreuth stark schwankende Plattingehalte abhängig von Trockenzeit und Abflussgeschehen gemessen. Der Schwankungsbereich lag zwischen 2 und 1.120 ng/l (Median: 15 ng/l) /Laschka et al. 1996/. Von anderen Autoren wurden Platinkonzentrationen im Bereich von 15 bis 78 ng/l gemessen, wobei ebenfalls Spitzenwerte bis 1.100 ng/l auftraten /Morrison und Wei 1993, zitiert in Laschka et al. 1996, Sures 2002/. In Abflüssen von Tank- und Waschanlagen wurden wesentlich höhere Platinkonzentrationen (2.800-5.200 ng/l) und Palladiumkonzentrationen 3.400-8.100 ng/l gemessen /Grotehusmann und Kasting 2002/. Platin wird vorwiegend als partikulär transportierte Verbindung angesehen, die deutliche first-flush-Effekte zeigt /Laschka et al. 1996/.

In das **Schmutzwasser** gelangen PGE-Elemente durch Dentallabors, Glasverarbeitung, schmuckverarbeitendes Gewerbe und Kunststoffherstellung (Katalysator für die Synthese von Polymeren) /Oberdörfer et al. 2000/.

Eine weitere Quelle sind Cis-Platin-Verbindungen und deren Einsatz als Cytostatikum. In Krankenhaus-Abwässern werden bis zu 125 ng/l Platinverbindungen gefunden, allerdings verdünnt sich dieser Gehalt bis zum Zulauf der Kläranlage. In einer Bilanz zum bundesweiten Eintrag von Platinverbindungen in die Kläranlagen werden die verkehrsbedingten Emissionen mit 15 kg/a und die Emissionen aus Krankenhäusern mit 28,6 kg/a angegeben /Kümmerer und Helmers 1997, zitiert in Thornton et al. 2001/.

In Kläranlagen wird von einem Rückhalt an Platinverbindungen von ca. 70 % ausgegangen; der überwiegende Teil verbleibt im Klärschlamm. Platinkonzentrationen im **Klärschlamm** variieren stark in Abhängigkeit von der Nutzung des Einzugsgebietes. Es werden Gehalte von < 10 bis 1.070 µg/kg TS gemessen, sehr hohe Werte stammen aus Gebieten mit einem hohen Anteil an Schmuckverarbeitung (z.B. Pforzheim) /Zusammenstellung in Thornton et al. 2001/. Nach den Ausführungen von Laschka und Nachtwey /1997/, zitiert in Thornton et al. 2001/ stammen Platinbelastungen in Klärschlämmen aus großen Kommunen (z.B. München) sowohl aus Verkehrsemissionen und Krankenhäusern als auch von industriellen Einleitern.

In **Gewässersedimenten** und in Gewässerorganismen (*Asellus aquaticus*) werden ebenfalls erhöhte Gehalte an Platin und Rhodium festgestellt (Pt: Gewässersediment 4,8 bis 15 µg/kg, *Asellus aquaticus* 3,3 µg/kg; Rh: Gewässersediment 2,5 µg/kg, *Asellus aquaticus* 7,5 µg/kg). In der Wasserphase der Gewässer werden Plattingehalte unter der Nachweisgrenze ermittelt (< 0,1 ng/l) /Rauch et al. 1999/.

Auch in anderen Wassermatrizes (z.B. Trinkwasser 0,1 ng/l; Meerwasser (Ostsee) 2,2 ng/l) werden sehr geringe Platinkonzentrationen gemessen /Alt et al. 1993, zitiert in Laschka et al. 1996/.

Insgesamt ist durch Platinverbindungen eine deutliche Erhöhung der Belastungen in den verschiedenen Wassermedien zu beobachten. Die sich daraus ergebende potenzielle humantoxikologische und ökotoxikologische Relevanz ist gegenwärtig offen.

3.1.9 Bor

Bor ist ein chemisches Element der dritten Hauptgruppe, das in der Natur vorwiegend in Sauerstoffverbindungen (z.B. Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) in der Oxidationsstufe III vorkommt /URömpp 2000/.

Bor ist ein notwendiges Spurenelement, das bei Pflanzen zum Teil als Dünger eingesetzt wird. Allerdings haben Pflanzen einen sehr unterschiedlichen Bedarf, so dass es zu **phyto-toxischen** Wirkungen bei borempfindlichen Kulturen (z.B. Weinreben) kommen kann. Deshalb existieren für Bewässerungswässer Empfehlungen für Borgehalte von 0,5 bis 0,75 mg/l /Hütter 1992/.

Über die **ökotoxischen** Wirkungen von Borverbindungen ist wenig bekannt. Die LC_{50} -Konzentration liegt bei 130 mg/l (Daphnien), damit werden einzelne Borverbindungen in die Wassergefährdungsklasse (WGK) 1 eingestuft /URömpp 2000, VwVws 1999/.

Der Mensch kann Borverbindungen leicht inhalativ und dermal aufnehmen. In hohen Dosen treten akute Wirkungen (z.B. Nierenschäden) auf, chronische Wirkungen zeigen sich z.B. durch eine erhöhte Blutungsneigung. Bei inhalativer Aufnahme kann es zu Lungenschädi-

gungen kommen. Entsprechend der insgesamt geringen **humantoxikologischen** Relevanz wird in der Trinkwasserverordnung ein relativ hoher Grenzwert von 1 mg/l angesetzt /TrinkwV 2001/.

Hohe Borkonzentrationen werden vor allem im **Schmutzwasser** (bis 2.000 bis 2.800 µg/l) angetroffen. Im **Niederschlag** sind nur geringe Borkonzentrationen im Bereich von 20 bis 100 µg/l zu finden /Koppe und Stozek 1998/.

Die wichtigsten Quellen im Schmutzwasser sind die Bestandteile von Waschmitteln (Peroxo-borate). In Deutschland wurden 1996 ca. 66.000 t/a Bor in Waschmitteln und Waschmittelerzeugnissen eingesetzt; das entspricht einem Verbrauch von ca. 56,6 g/E a /Schröder et al. 2002/. Beim Vorhandensein von industriellen Indirekteinleitern können Borverbindungen auch aus diesen Quellen stammen (z.B. Galvanik) /Koppe und Stozek 1998/.

In **Kläranlagen** gelten Borverbindungen als weitgehend kläranlagengängig. Sie unterliegen keinem Abbau und reichern sich nicht im Klärschlamm an. In einer Untersuchung von Raach et al. /1999/ wurde der Anteil aus den Wasch- und Reinigungswässern an der Zulauffracht in der Kläranlage mit 84 % quantifiziert, der Oberflächenabfluss hatte nur einen Anteil von 2 %. Dementsprechend gelten Borverbindungen als gute Marker für Schmutzwasserverunreinigungen in **Oberflächengewässern**. In unbelasteten Gewässern werden Borgehalte von ca. 10 µg/l gefunden /Koppe und Stozek 1998/, diese können im Rhein auch bis auf Werte von 52 bis 85 µg/l steigen /Brauer 1996/.

In der Bodenpassage von **Uferfiltraten** wird ebenfalls nur ein geringer Rückhalt beobachtet, so dass auch in diesem Kompartiment Borverbindungen als Indikatoren für anthropogene Verunreinigungen fungieren können /Brauer 1996/.

3.1.10 Cyanide

Cyanide sind Salze des Cyanwasserstoffs (Blausäure). Sie gelten aus chemischer Sicht nicht als anorganische Stoffe, da sie aber wie die vorgenannten Substanzen zur Gruppe der Ionen gehören, werden sie in diesem Kapitel mit aufgeführt. Cyanide sind wie die Blausäure starke Gifte sowohl für den Menschen als auch für die aquatischen Lebensgemeinschaften.

Cyanide sind in die Liste der zu meldenden Schadstoffe im Kompartiment Wasser zur Erstellung eines Europäischen Schadstoffregisters (EPER) aufgenommen worden /EU Kommission 2000/. In der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung werden Prüfwerte für die direkte Aufnahme durch Mensch, unterteilt nach Flächennutzung (Kinderspielflächen, Wohngebiete, Park- und Freizeitanlagen) von 50 bis 100 mg/kg TS festgesetzt /BBodSchV 1999/. Hier sind auch Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser, unterschieden nach $CN_{\text{gesamt}} < 50 \mu\text{g/l}$ und $CN_{\text{frei}} < 10 \mu\text{g/l}$ für das Bodensickerwasser aufgeführt /BBodSchV 1999/. Die US EPA nennt Vorgaben in Oberflächengewässern für die freien Cyanindformen von 22 µg/l (akut) bis 5,2 µg/l (chronisch) /EPA 2002/. Für das Trinkwasser wird ein EPA-Wert von 200 µg/l (frei) festgelegt /Paschka et al. 1999/. In Deutschland gibt die Trinkwasserverordnung einen Grenzwert von 50 µg/l Cyanid vor /TrinkwV 2001/.

Cyanide sind akut wirkende **Humangifte**, 1 mg/kg Körpergewicht wirkt bereits letal. Im Magen erfolgt die Freisetzung von Cyanwasserstoff. Die Wirkung beruht darauf, dass der für die

Zellen notwendige Sauerstoff aus dem Hämoglobin nicht mehr übertragen werden kann. Es kommt somit zu einer Gewebserstickung /Hütter 1992/.

Des Weiteren sind Cyanide starke **Fischgifte**; Konzentrationen von 1 mg/l wirken tödlich, ab 0,1 mg/l treten erste Vergiftungserscheinungen auf /Hütter 1992/. Die LC₅₀-Konzentration liegt beim Fisch zwischen 0,07 und 0,5 mg/l, die EC₁₀-Konzentration für Algen bei 0,036 mg/l /URömpf 2000/. Makepeace et al. /1995/ beschreiben akute Wirkungen bei Gewässerorganismen bei Cyanidkonzentrationen von 0,044 bis 2,49 mg/l, chronische Wirkungen werden ab 0,0183 mg/l beobachtet.

In das **Abwassersystem** gelangen Cyanide aus industriellen Einleitungen, z.B. der Galvanik und der Edelmetallgewinnung. So werden bei der Gold- und Silbergewinnung zur Aufbereitung der Erze Cyanidlaugen verwendet. In diesem Bereich hat es in den letzten Jahren große Anstrengungen zur Reduktion der Cyanidbelastung gegeben. Die Verfahren der sog. Entgiftung sind inzwischen in Deutschland weit verbreitet und haben zu einer deutlichen Verringerung dieses Eintragsweges geführt. Weiterhin werden Cyanide im Gas von Kokereien gefunden /URömpf 2000/.

In **Oberflächenabflüssen** werden Cyanidkonzentrationen von 0,002 bis 0,033 mg/l gefunden. Die Relevanz wird für den Menschen als gering und die aquatischen Lebensgemeinschaften als moderat eingeschätzt /Makepeace et al. 1995/

Eine Besonderheit von Cyanidverbindungen tritt in **Schneeschnmelzablaufwasser** bei der Verwendung von Enteisern auf Salzbasis auf /Novotny et al. 1998/. Hier werden Eisencyanverbindungen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ als Antiverklumpungsmittel den Salzen zugegeben; bei günstigen pH-Werten und UV-Licht werden diese innerhalb eines Tages in erheblichem Umfang zu freiem Cyanid abgebaut und können so gegebenenfalls aus dem Oberflächenabfluss in das Gewässer gelangen und dieses stark beeinträchtigen /Novotny et al. 1998/. Paschka et al. /1999/ kalkulieren die Mengen an Salz auf amerikanischen Straßen mit ca. 80 bis 230 kg/km; hierin sind durchschnittlich 20 bis 100 mg/l Eisencyanverbindungen enthalten. Die Autoren beschreiben den Mechanismus des "Anticaking" von Eisencyanverbindungen. Durch die Verringerung der Löslichkeit von Natriumchlorid wird die Rekristallisation (Verklumpung) verhindert. In Laborversuchen zur photochemischen Freisetzung von freien Cyanidverbindungen aus Eisencyan wurde ein Wert von ca. 25 % gefunden. Im Straßenversuch mit erheblicher Salz- und Eisencyanmenge ergaben sich Totalcyanidkonzentrationen von 0,15 mg/l im Straßenablauf /Paschka et al. 1999/. Weiterhin sind verschiedene Feldstudien zitiert (siehe Tabelle 3-1), die zum Teil Oberflächenabflüsse in der Nähe von Streusalzlagerstätten oder Straßenabflüsse von gestreuten Straßen berücksichtigen.

Tabelle 3-1: Zusammenstellung von Feldstudien zu Cyanidgehalten in Oberflächenabflüssen, Straßenabflüssen und Oberflächengewässern /Paschka et al. 1999/

[µg/l]	Cyanid (total)	Cyanid (frei)	Literatur
Oberflächenabfluss (Salzlager)			
Alton, Maine	n.n.-200	n.n.-44	/Ohno 1989, zitiert in Paschka et al. 1999/
Kenduskeag, Maine	n.n.-36	n.n.-13	
Winterport, Maine	n.n.-117	n.n.-50	
Auroa, Maine	n.n.-103	n.n.-96	
Straßenabfluss (gestreute Straßen)			
Edmonton, Canada	3-7	n.b.	/Novotny et al. 1997, zitiert in Paschka et al. 1999/
Oberflächengewässer			
Lincoln Creek, Wisconsin	n.n.-130	n.b.	/Novotny et al. 1997, zitiert in Paschka et al. 1999/

n.n.: nicht nachweisbar ca. < 10 µg/l; n.b.: nicht bestimmt

Unter speziellen Bedingungen, z.B. wenn hohe Salzmengen mit Eisencyanverbindungen aufgebracht werden und der Abfluss lange unter Sonneneinstrahlung an der Oberfläche verbleibt, können signifikante Konzentrationen an Cyanid (total und frei) in Oberflächenabflüssen auftreten, die Auswirkungen auf Gewässerorganismen haben. Diese potenzielle Belastung tritt aber nur zeitlich begrenzt und sehr kleinräumig auf.

Unter durchschnittlichen Situationen im Abwassersystem ist, von industriellen Einleitungen abgesehen, mit einer vorwiegend geringen Belastung durch Cyanide zu rechnen. Allerdings beruht diese Einschätzung auf sehr wenigen Untersuchungen.

3.2 Organische Verbindungen

Analog zu den bisher beschriebenen anorganischen Stoffen sollen in diesem Kapitel Charakteristiken problematischer organischer Stoffe in komprimierter Form erörtert werden. Das Spektrum umfasst einmal echte Altstoffe wie DDT und Lindan, deren Produktion und Verwendung seit längerer Zeit verboten ist, die aufgrund ihrer Langlebigkeit aber immer noch in den aquatischen Systemen zu finden sind. Des Weiteren werden klassische organische Schadstoffe, wie die Gruppe der polychlorierten Biphenyle (PCB) und die Dioxine behandelt, außerdem die chlorierten Kohlenwasserstoffe, die in vielfältigen Einzelverbindungen in den aquatischen Systemen vorkommen können.

Diejenigen organischen Stoffe bzw. Stoffgruppen, die zu den sog. Leitparametern gehören, werden ausführlich in Kapitel 4.5 behandelt.

3.2.1 Insektizide

Die Insektizide gehören zur Gruppe der Pflanzenschutzmittel; ihre eingesetzten Mengen (ca. 1.000 t/a) sind in Deutschland (1996) im Vergleich zu den Herbiziden (ca. 15.000 t/a) und den Fungiziden (ca. 9.000 t/a) gering /URömpp 2000/. Die Gruppe der Herbizide wird im Kapitel 4.5.4.1 bei der Beschreibung der Leitparameter detailliert behandelt.

Insektizide wirken - wie ihr Name sagt - gegen Insekten, z.B. Hygieneschädlinge wie Mücken oder Pflanzenschädlinge und deren Entwicklungsstadien. Sie können nach ihrer Wirkungsweise in Fraß-, Atem- oder Berührungsinsektizide unterschieden werden.

Insektizide sind im Unterschied zu den Herbiziden weniger untersucht, dies liegt vor allem an den geringen Einsatzmengen und damit an den geringen potenziell vorkommenden Konzentrationen in verschiedenen Umweltkompartimenten. Hinzu kommt, dass die Bestimmungsgrenzen der Analyseverfahren bei einigen Wirkstoffen (z.B. Parathion, Endosulfan) über diversen Gewässerzielvorgaben (s.u.) liegen /Bach et al. 2000/. Diese Umstände führen zu einer geringen Datenlage, obwohl die toxischen Wirkungen einiger Insektizidwirkstoffe beachtlich sind.

Wichtige Gruppen der Insektizide sind die **Chlorwasserstoffpestizide** und die **Phosphorsäure- bzw. Thiophosphorsäureester**. Für diese Verbindungen werden im Folgenden die wichtigsten Einzelvertreter mit verfügbaren Daten zu Aufkommen und Wirkungen vorgestellt. Viele Einzelsubstanzen aus dieser Gruppe sind in Deutschland bereits in der Herstellung und Anwendung verboten bzw. beschränkt, haben durch ihre hohe Persistenz aber immer noch eine gewisse Bedeutung (z.B. DDT).

Auf die Carbamate und die Pyrethroide wird nicht vertieft eingegangen. **Carbamate** haben einen grundsätzlich gleichen Wirkungsmechanismus wie die Phosphorsäureester. Die **Pyrethroide** leiten sich von den natürlich vorkommenden Giftstoffen der Chrysantheme ab. Sie

können mit deutlich geringeren Aufwandsmengen verabreicht werden. Allerdings sind sie lipophiler und damit schwerer abbaubar als die Phosphorsäureester /URömpf 2000/.

3.2.1.1 Chlorkohlenwasserstoff (CKW)-Pestizide

Die CKW-Pestizide stellen eine große Gruppe von Pestiziden dar, die sich nach strukturellen Ähnlichkeiten unterscheiden lassen in die DDT-Familie, die HCH-Familie und die Familie der chlorierten Cyclodiene. Allen Verbindungen ist gemeinsam, dass sie auf Grund ihrer C-C-, C-H- und C-Cl-Bindungen eine große chemische Stabilität aufweisen. Sie sind schlecht löslich in Wasser und wegen ihrer hohen Lipophilie im hohen Maße bioakkumulierbar. Wegen dieser ausgeprägten Persistenz sind die meisten dieser Verbindungen in Deutschland mit Herstellungs- und Anwendungsverböten belegt /Kollotzek et al. 1998/.

HCH-Familie (Lindan: γ -Hexachlorcyclohexan)

Das Isomer γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) ist die biologisch wirksame Einzelsubstanz aus der Gruppe der Hexachlorcyclohexane; des Weiteren entstehen bei der Produktion die inaktiven Isomere α - und β -Hexachlorcyclohexan. Da zum Lindan die meisten Daten verfügbar sind, wird im Weiteren vorwiegend auf diese Substanz eingegangen.

Lindan wird auf Grund der relativ hohen Flüchtigkeit in der Atmosphäre über weite Strecken transportiert. Es ist sehr beständig und im Boden nur langsam abbaubar. Durch die hohe Lipophilie findet eine Anreicherung in Nahrungsketten statt.

Lindan wird hauptsächlich als Pflanzenschutzmittel und Holzschutzmittel verwendet. Aufgrund zahlreicher Anwendungsbeschränkungen in Deutschland hat seine Bedeutung in den letzten Jahren abgenommen. Seit 1980 darf es lediglich isomerenrein (d.h. nur γ -Hexachlorcyclohexan) als Fraß- oder Kontaktgift gegen Borkenkäfer u.a. angewendet werden. Weiterhin wird es in geringen Mengen in Arzneimitteln zur Parasitenbekämpfung an Mensch und Tier eingesetzt (z.B. Kopflaus). Seit 1985 wurden in Deutschland weniger als 1.000 t/a produziert; zur Anwendung kamen 1989 lediglich noch ca. 200 t/a /Kollotzek et al. 1998, URömpf 2000/.

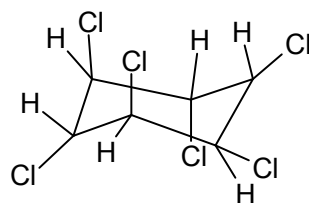


Abbildung 3-1: Chemische Struktur von γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan)

Stoffeigenschaften

Lindan hat eine Wasserlöslichkeit von 0,6 mg/l (20°C) und einen Dampfdruck von $2,9 \cdot 10^{-5}$ [hPa] /Koch 1989/. Der $\log K_{ow}$ -Wert von 3,76 zeigt die hohe Anreicherungsfähigkeit an.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Die Regelungen zum Lindan beziehen sich vor allem auf Gewässer, Trinkwasser und Boden. Des Weiteren ist Lindan als prioritärer gefährlicher Stoff nach der EG-Wasserrahmenlinie /EU Kommission 2001a/ eingestuft worden (s.u.). Im deutschen Gewässerrecht wird Lindan in die Wassergefährdungsklasse (WGK) 3 eingestuft /VwVws 1999/. Eine Auswahl an rechtlichen Regelungen zeigt Tabelle 3-2.

Tabelle 3-2: Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für HCH-Verbindungen

Regelung	HCH	Literatur
EU, Liste der Schadstoffe für das Kompartiment Wasser nach EPER Schadstoffregister	X	/EU Kommission 2000/
EU, Gewässer, Liste der prioritären gefährlichen Substanzen der EG-WRRL	X	/EU Kommission 2001a/
EU, Gewässer, Qualitätsziele nach Richtlinie 76/464	X	/UBA 2001b/
	0,05-0,1 µg/l	
D, Gewässer, prioritäre Stoffe nach UBA-Bericht und IKSR	X	/UBA 2001b und c/
D, UBA, Liste gewässerrelevanter Stoffe	X	/UBA 1995/
D, Gewässer; Zielvorgaben IKSR	X	/UBA 2001b/
	0,002 µg/l	
D, Gewässer; Zielvorgaben LAWA	X	/UBA 2001b/
	0,1-0,3 µg/l	
Nordamerikanischer Raum, Gewässer	X	/Makepeace et al. 1995/
	0,08-2 µg/l	
Nordamerikanischer Raum, Trinkwasser	X	/Makepeace et al. 1995/
	0,2-4 µg/l	
D, Boden, Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung	5-400 mg/kg TS	/BBodSchV 1999/
Prüfwerte für die direkte Aufnahme durch Mensch, unterteilt nach Flächennutzung		

ZV-IKSR: Zielvorgaben Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (Aktionsprogramm Rhein), LAWA: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, EPER: European Pollution Emission Register, EG-WRRL: EG-Wasserrahmenrichtlinie; UBA: Umweltbundesamt

Wirkungen

Bei der Beurteilung der **Humantoxizität** von Lindan stehen seine möglichen carcinogenen Eigenschaften im Vordergrund. Es induziert Lebertumore an Mäusestämmen, allerdings sehr spezieabhängig /URömpp 2000/. Die amerikanische Umweltbehörde EPA stuft Lindan daher als „probable human carcinogen“ ein und betont, dass ein „sufficient evidence of carcinogenicity from animal studies“ besteht /WWF 1998/. Andere Quellen stellen heraus, dass die Aufnahme beim Menschen, überwiegend durch die Nahrung, deutlich abgenommen hat. Daher wird eine Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit durch Lindan heute ausgeschlossen /URömpp 2000/.

Ökotoxisch bleibt γ -HCH bedeutsam. Akute Wirkungen im Gewässer werden bei Konzentrationen von 2 bis 152 $\mu\text{g/l}$, chronische Wirkungen bei Gehalten von 3,3 bis 14,5 $\mu\text{g/l}$ beobachtet /Makepeace et al. 1995/.

Darüber hinaus wird über endokrine Wirkungen des Lindans berichtet. Ab 0,1 mg/l stimuliert γ -HCH die Vitellogeninsynthese /UBA 2001a/; es werden estrogene und antiandrogene Effekte und allgemein eine Beeinflussung des Steroidmetabolismus festgestellt. Weiterhin wird eine Beeinflussung der Spermienzahl und/oder -morphologie und -beweglichkeit sowie eine verringerte Zahl und/oder verringertes Gewicht der Nachkommen beschrieben /WWF 1998/.

Die Einschätzung der UMK-AG (Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz) über die Bedeutung von Lindan bei der Klärschlammbelastung ist: Die Säugertoxizität und die Ökotoxizität sind hoch, Lindan ist möglicherweise carcinogen. Des Weiteren wird die geringe Wasserlöslichkeit und die hohe Bioakkumulation und Persistenz als problematisch gesehen. Allerdings wird Lindan wegen geringer Gehalte im Klärschlamm in Klasse II eingestuft (Stoffe mit geringer Relevanz) /UMK-AG 1997/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

In älteren Untersuchungen zur Lindanbelastung im **Niederschlag** wurden in Koblenz Konzentrationen von 0,5 bis 5 ng/l γ -HCH gemessen /Hellmann et al. 1976/, im Ruhrgebiet (1976/1977) waren es 9,8 bis 133 ng/l γ -HCH und in Baden-Württemberg (1982/1983) 10 bis 120 ng/l γ -HCH /UminBW 1993/. Neuere Messungen aus Niedersachsen ergaben Lindankonzentrationen von 117 bis 171 ng/l /Siebers et al. 1994/, in Rheinland-Pfalz, dem Schwarzwald und in Darmstadt wurden Gehalte von 151 bis 1.100 ng/l gefunden /Bächmann 1993/. Im Dachsteingebiet in Österreich (1991-1993) wurden im Niederschlag maximal bis zu 750 ng/l γ -HCH nachgewiesen /Eilmsteiner und Lorbeer 1996/.

In **Oberflächenabflüssen** wurden in sehr geringem Umfang Untersuchungen durchgeführt. Im Dachablauf von Modeldächern in Bayreuth wurden Lindankonzentrationen von 37,8 ng/l gefunden /Förster 1996, Förster und Herrmann 1996b/. In einem kanadischen Einzugsgebiet (Great Lakes) wurden in Oberflächenabflüssen einer Mischfläche 6,5 ng/l γ -HCH festgestellt /Marsalek und Schroeter 1988/. In der Literaturzusammenstellung von /Makepeace et al. /1995/ werden häufige Lindankonzentrationen in Oberflächenabflüssen von 52 bis 1.100 ng/l angegeben. Im Wesentlichen stammt die Konzentration in Oberflächenabflüssen aus der Niederschlagsbelastung.

In neueren Untersuchungen an der **Sielhaut** und im **Klärschlamm** aus dem süddeutschen Raum wurden geringe Lindangehalte detektiert (0,006 mg/ kg TS in Sielhaut). Dies wird als

Indiz für sinkende Einträge in die Abwasserentsorgungssysteme gesehen; die noch vorhandene Grundbelastung wird insektizidbehandelten Produkten aus dem Ausland zugeschrieben /Antusch 2002/.

Für den Lindanrückhalt in **Kläranlagen** werden sowohl biologische Abbau- als auch Sorptionsprozesse als maßgebend angesehen /Langford und Lester 2003/. So wird Lindan unter Laborversuchsbedingungen in Versuchskläranlagen biologisch abgebaut /Nyholm et al. 1992, zitiert in Langford und Lester 2003/.

Im **Schmutzwasser** (Zulauf Kläranlage) spiegelt sich die atmosphärische Belastung wider. In den Niederlanden wurden im Kläranlagenzulauf von 6 Anlagen (1980-1983) Lindankonzentrationen von 60 bis 520 ng/l gemessen /van Luin und van Starckenburg 1984/.

Im **Kläranlagenablauf** dieser Kläranlagen wurden γ -HCH-Gehalte von 60 bis 110 ng/l ermittelt /van Luin und van Starckenburg 1984/. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt eine Studie aus Berlin; hier wurden im Kläranlagenablauf 19 bis 28 ng/l γ -HCH detektiert /Hansen 1997/. Heute werden in Deutschland nur noch sehr geringe Lindankonzentrationen (unter 10 ng/l) in Kläranlagenabläufen gefunden /LAWA 2005/.

Im **Klärschlamm** werden ebenfalls zunehmend geringere Konzentrationen festgestellt. In den Niederlanden wurden im Klärschlamm von sechs Kläranlagen Lindankonzentrationen von < 50 bis 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS gemessen /van Luin und van Starckenburg 1984/. Nach Weißer /1992/ wurden in deutschen Klärschlämmen Lindangehalte < 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS gefunden.

Die Lindanbelastung ist bis 1997 in verschiedenen **Oberflächengewässern** in Deutschland deutlich zurückgegangen /LUA NRW 1999/. So werden im Rhein die Zielvorgaben für prioritäre Stoffe (α -, β - und γ -Hexachlorcyclohexan) klar erreicht (Basis Messdaten 1990 bis 2000) /IKSR 2003a und b/.

Im **Grundwasser** werden gleichfalls sehr geringe Konzentrationen angetroffen. In einem Messprogramm in Baden-Württemberg wurden von 1992 bis 2001 bei weniger als 1 % der Messstellen Konzentrationen von Lindan über 0,1 $\mu\text{g}/\text{l}$ gefunden /LfU Baden-Württemberg 2001/.

Fazit

Es ist ein deutlicher Rückgang der Belastung seit den Anwendungsbeschränkungen in deutschen Oberflächengewässern und der Nord- und Ostsee festzustellen. Allerdings kann der Eintrag von Sickerwasser aus ungesicherten Deponien lokal weiterhin bedeutsam sein.

Die Gesamtemissionen in deutsche Oberflächengewässer für 2000 werden mit 0,6 t/a angegeben, 1985 waren es noch 1,9 t/a. Absolut gesehen ist also eine deutliche Abnahme der Einträge zu verzeichnen. Relativ gesehen findet eine Verschiebung der Anteile zu den Einträgen von versiegelten Flächen statt /UBA 2002b/.

Hintergrundkonzentrationen an Lindan sind weiterhin in den Umweltmedien messbar, bedingt durch Einzelanwendung in der Forstwirtschaft, z.B. gegen den Borkenkäfer, und Anwendung als Parasitenbekämpfungsmittel bei Mensch und Tier, z.B. gegen Kopfläuse.

Die Relevanz von γ -HCH für den Menschen wird heute als gering und für aquatische Lebensgemeinschaften als weiterhin hoch eingeschätzt /Makepeace et al. 1995/. Insgesamt wird am Beispiel des Lindans deutlich, dass selbst bei drastischen Einsatzbeschränkungen stoffliche Belastungen sehr lange im Wasserkreislauf verbleiben.

DDT-Familie: DDT und die Metaboliten DDD, DDE; Dicofol, Methoxychlor

Das **DDT** (*p,p'*-Dichlor-2,2-Diphenyl-1,1,1-Trichlorethan) ist ein Insektizid mit schneller und langanhaltender Wirkung, das zunächst erfolgreich zur Bekämpfung von malariaübertragenden Insekten in vielen Ländern eingesetzt wurde. Nach der Bildung von Resistenzen und dem Verdacht einer ökotoxischen Wirkung wurde in vielen Industrie- und Entwicklungsländern ein Verbot ausgesprochen. Nach dem Einstellen der Verwendung kam es in einigen asiatischen Ländern zu einem massiven Wiederauftreten der Malaria /Bliefert 1997, URömpf 1993/. Neben der Malariabekämpfung wurde DDT bis zu den Anwendungsverböten auch in der Landwirtschaft gegen fressende Insekten im Obst-, Gemüse- und Ackerbau sowie im Forst eingesetzt.

Neben DDT und seinen Metaboliten gehört die Einzelverbindung **Dicofol** zur DDT-Familie der Chlorpestizide. Es ist ein akerizid wirkendes Pestizid gegen Spinnmilben. Bevorzugte Anwendung findet es bei den verschiedensten Kulturen des Obst- und Gemüseanbaus und der Baumwolle; in Deutschland besteht ein Anwendungsverbot /Kollotzek et al. 1998, U-Römpf 2000/.

Die Substanz **Methoxychlor** ist wesentlich besser abbaubar als die anderen Verbindungen der DDT-Familie; sie wurde deshalb als Nachfolgesubstanz der DDT-Verbindungen verwendet. Methoxychlor ist daher immer noch in einigen Schädlingsbekämpfungsmitteln enthalten.

Im Weiteren wird insbesondere auf das DDT und seine Hauptmetaboliten **DDD** (*p,p'*-Dichlor-1,1-Diphenyl-1,1,1-Dichlorethan) und **DDE** (*p,p'*-Dichlor-1,1-Diphenyl-1,1,1-dichlorethen) eingegangen.

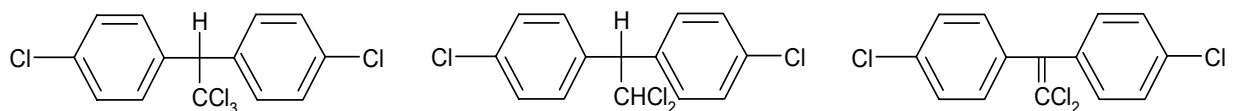


Abbildung 3-2: Chemische Struktur von DDT und seinen Metaboliten DDD und DDE

Stoffeigenschaften

Alle drei Verbindungen (DDT, DDE, DDD) haben eine geringe Wasserlöslichkeit und eine ausgeprägte Persistenz. Dadurch sind sie in der Lage, sich entlang von Nahrungsketten massiv anzureichern (Biomagnifikation). Das DDT hat eine Wasserlöslichkeit von 3 $\mu\text{g/l}$ und einen $\log K_{ow}$ -Wert von 6,2. DDT ist relativ flüchtig und verteilt sich daher über die Atmosphäre bis in die Polregionen /Fent 1998/. Die beiden Hauptmetaboliten des DDT sind DDE

und DDD, wobei DDE eher im aeroben Milieu und DDD eher im anaeroben Milieu entsteht /Weißer 1992/.

Der Metabolit DDE hat eine Wasserlöslichkeit von 40 µg/l und einen log K_{OW}-Wert von 5,76. Darüber hinaus gilt DDE als schlechter abbaubar im Vergleich zum DDT. DDD ist ebenfalls stabiler als DDT; die Wasserlöslichkeit liegt bei 160 µg/l, der log K_{OW}-Wert liegt bei 5,86.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Nach dem DDT-Gesetz von 1972, inzwischen abgelöst von der Chemikalienverbots-Verordnung /ChemVerbotsV 1996/, ist die Herstellung und Anwendung von DDT in Deutschland verboten. Weltweit werden aber immer noch ca. 60.000 t/a produziert /Kollotzek et al. 1998/.

In der POP-Konvention wird DDT als „persistent organic pollutant“ aufgelistet /N.N. 1999b/. Ziel dieser von der UNEP (United Nations Environment Programme) initiierten Konvention ist das möglichst weitgehende Verbot von Produktion und Gebrauch dieser Substanzen.

Tabelle 3-3: Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für DDT, DDE und DDD

[µg/l]	DDT	DDE	DDD	Literatur
EU, Gewässer, Qualitätsziele nach Richtlinie 76/464	10			/UBA 2001b/
D, UBA, Liste gewässerrelevanter Stoffe	X	X	X	/UBA 1995/
D, Gewässer; Zielvorgaben IKSR	X 0,001 A+F	X 0,001 A+F	X 0,001 A+F	/DKRR 2001b/
D, Wasserhaushaltsgesetz, (WGK)	WGK 3	WGK 3	WGK 3	/wVws 1999/
USA, Gewässer, Water Criteria, priority pollutants	0,001-1,1			/EPA 2002/
Nordamerikanischer Raum, Gewässer	0,001-1,1	14-1.050	0,06-3,6	/Makepeace et al. 1995/
D, Trinkwasser, TVO	0,1	0,1	0,1	/TrinkwV 2001/
D, Boden, Bodenschutz-V Prüfwerte für die direkte Aufnahme durch Mensch, unterteilt nach Flächennutzung	40-200 [mg/kg TS]			/BBodSchV 1999/
D, Sickerwasser, Bodenschutz-V Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser	< 0,1			/BBodSchV 1999/

ZV-IKSR: Zielvorgaben Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (Aktionsprogramm Rhein), TVO: Trinkwasserverordnung; Schutzgüter: A = Aquatische Lebensgemeinschaften, F = Fischerei, T = Trinkwasserversorgung; WGK: Wassergefährdungsklasse

Wirkungen

Die Wirkung von DDT und dessen Metaboliten (DDE, DDD) beruht in erster Linie auf deren hoher Bioakkumulation und der damit verbundenen hohen Persistenz.

Humantoxikologisch hat DDT in geringen Mengen keine ausgeprägten akuten Wirkungen. Erste Effekte treten erst nach Aufnahme von hohen Dosen auf (mg- bis g-Bereich) /URömp 1993/. Ein Isomer des DDT's (o,p') hat estrogenen Wirkungen /Fent 1998/.

Ein Metabolit des DDT ist das DDD, das auch direkt als Insektizid eingesetzt wird. Eine chemische Variante des DDD (o,p) steht in Verdacht, carcinogene Wirkung zu haben; die chronische Aufnahme bewirkt beim Menschen Leber- und Nierenschäden /URömp 2000/. DDE ist der Hauptmetabolit von DDT; im Warmblüter wird es weiter abgebaut zu DDA (Bis-(4-chlorphenyl)essigsäure. Beim DDE (p,p') besteht ein Verdacht auf eine carcinogene Wirkung und es gilt als hormonell aktiv /URömp 2000/.

Die Ausgangsverbindung DDT ist aus **ökotoxischer Sicht** ein akutes Fisch- und Invertebratengift /URömp 1993, Fent 1998/. Akute Wirkungen im Gewässer treten bei Konzentrationen von 0,18 bis 0,6 µg/l auf /Makepeace et al. 1995/. Die LC₅₀-Werte für das DDD (Daphnien) liegen bei < 1 bis 10 µg/l /URömp 2000/.

Bekannt geworden sind das DDT und seine Metaboliten durch Wirkungen bei Wildtierpopulationen. So werden Populationseinbrüche bei Greifvögeln durch massive Eierschalenverdünnung dem DDT zugesprochen. Eine schwach estrogenen Wirkung wird diskutiert /Fent 1998, Birkett 2003a, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

DDT, der Metabolit DDE und das DDT-ähnliche Dicofol werden als mögliche Ursachen für eine Geschlechterverschiebung in der Population von Alligatoren und Schildkröten des Apopka-Sees (USA) diskutiert. Hier gelangten diese Wirkstoffe durch einen Unfall einer chemischen Fabrik in den See. Offen ist, ob die estrogenen Effekte von einer Substanz oder einem Gemisch stammen; weiterhin sind auch andere Faktoren (z.B. Temperatur) entscheidend für die Geschlechterentwicklung dieser Wildtierpopulationen /Römbke et al. 1996, Fent 1998/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Bei der Suche nach Quellen und Verbleib von DDT-Verbindungen muss betont werden, dass heute in vielen Ländern Anwendungsverbote existieren; vereinzelt kommen DDT-Verbindungen noch in Malariagebieten zum Einsatz. Trotz des zurückgehenden Eintrages werden sie auch in anwendungsfernen Gebieten gefunden und kommen heute ubiquitär vor. Wegen ihrer Lipophilie reichern sich DDT und dessen Metaboliten in organikreichen Matrices, z.B. fetthaltigen Lebensmitteln, an und treten häufig in der partikulären Phase (Boden, Sediment, Biosphäre) auf. Trotz des niedrigen Dampfdrucks haben sie eine relativ große Flüchtigkeit, damit sind auch ein Transport und ein abiotischer photochemischer Abbau in der Atmosphäre möglich.

Durch den Transport in der Atmosphäre treten DDT-Verbindungen auch im **Niederschlag** auf. In Regenproben in Rheinland-Pfalz, im Schwarzwald und in Darmstadt wurden DDT-Konzentrationen von 0,002 bis 0,06 µg/l gefunden; die Gehalte für DDE lagen zwischen 0,017 und 0,049 µg/l /Bächmann et al. 1993/. Die DDT-Gehalte in Niederschlägen aus Kob-

lenz belaufen sich auf 0,001 bis 0,002 µg/l, für das DDE werden Gehalte von 0,0005 µg/l angegeben /Hellmann et al. 1976/.

Entsprechend diesem Eintragsweg sind auch Belastungen im **Oberflächenabfluss** denkbar, allerdings existieren hier nur wenige Messprogramme. In Oberflächenabflüssen einer Mischfläche aus Kanada (Great Lakes-Einzugsgebiet) wurden DDT-Konzentrationen von 0,0003 µg/l und DDE-Konzentrationen von 0,00038 µg/l gefunden /Marsalek und Schroeter 1988/. Diese Konzentrationen müssen als sehr gering eingestuft werden. In einer Literaturzusammenstellung von Makepeace et al. /1995/ werden in Oberflächenabflüssen DDT-Gehalte von 0,1 µg/l genannt; die maximalen DDD-Konzentrationen liegen bei 0,008 µg/l, für das DDE werden Konzentrationen von 0,015 µg/l angegeben. Die Autoren schätzen die Relevanz von DDE und DDD für Mensch und aquatische Lebensgemeinschaften als gering ein.

Für Kläranlagen existieren nur sehr wenige Messprogramme. Im **Kläranlagenablauf** in Berlin wurden DDT-Konzentrationen < 5 ng/l gefunden /Hansen 1997/. Auch konstant niedrige DDT-Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenzen in **Sielhäuten** und **Klärschlamm** in Süddeutschland zeigen an, dass in Deutschland nur noch geringe Mengen angewendet werden /Antusch 2002/.

Dieser Trend setzt sich bei den deutschen **Oberflächengewässern** fort. Im Rhein werden für DDT, DDE und DDD die Zielvorgaben der IKSr bereits ab 1990 bis zum Jahr 2000 erreicht oder deutlich unterschritten /IKSR 2003a/.

Die **Gewässersedimente** stellen sozusagen das Gedächtnis für eingetragene schwer abbaubare Verbindungen dar. Dementsprechend variieren hier die Konzentrationsangaben je nach betrachtetem Land und dem Zeitpunkt der Untersuchung. Ein unbelastetes Sediment hat DDD-Gehalte von ca. < 1 µg/kg TS, während belastete Sedimente bis zu 1.000 µg/kg TS aufweisen können /URömpf 2000/. Ein Gewässersediment (USA, New York, New Jersey) im Abstrom einer Mischwasserentlastung mit deutlicher Industriebeeinflussung hat DDT-Konzentrationen von 10,7 bis 157 µg/kg TS; die DDD-Konzentrationen betragen 59,2 bis 76,8 µg/kg TS und die DDE-Gehalte liegen bei 24,5 bis 49,1 µg/kg TS /Iannuzzi et al. 1997/.

Ein wichtiges Kompartiment, das für organische Verunreinigungen relevant ist, ist das **Grundwasser**. Ein Messprogramm in Baden-Württemberg (1992-2001) zeigt an, dass für DDT und DDD die Konzentrationen an allen Messstellen unter 0,1 µg/l liegen. Für das DDE wurden Gehalte über 0,1 µg/l nur an sehr wenigen Messstellen (< 1 %) ermittelt /LfU Baden-Württemberg 2001/.

Fazit

In Deutschland ist der Stellenwert von DDT und seinen Metaboliten inzwischen sehr gering. Durch Anwendungsverbote konnte eine deutliche Reduktion der Gehalte in den Fließgewässern und im Grundwasser erreicht werden. Dadurch hat auch die toxikologische Relevanz abgenommen.

DDT wird weiterhin in einzelnen tropischen Ländern zur Malariaphylaxe angewendet. Hierdurch ist ein Eintrag nach Deutschland durch Produkte prinzipiell möglich.

Auf das Aufkommen in den Abwasserreinigungssystemen hat dies vermutlich quantitativ keinen großen Einfluss.

DDT und seine Metaboliten können als typische „Altstoffe“ bezeichnet werden, die sich vorwiegend in den Feststoffkompartimenten Boden, Sediment und Organismen, z.B. im Humanfett, anreichern und damit hier länger anzutreffen sein werden.

Familie der chlorierten Cyclodiene: Aldrin, Dieldrin, Heptachlor, Endosulfan

Auch die Gruppe der Drine umfasst Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, die größtenteils nicht mehr angewendet, aber wegen ihrer Langlebigkeit noch im Wasserkreislauf nachgewiesen werden.

Die Drine beinhalten das Aldrin, das Dieldrin und das Endrin. Das **Aldrin** ist seit 1981 nicht mehr im Handel erhältlich. **Dieldrin**, das Isomer des **Endrin**, ist in Deutschland als Pflanzenschutzmittel nicht mehr zugelassen.

Eine weitere Substanz aus der Familie der chlorierten Cyclodiene ist das **Heptachlor**; es wirkt als Kontakt/Fraßgift für Ameisen, Termiten und andere Hygieneschädlinge. In Deutschland ist Heptachlor mit einem Anwendungsverbot auf Grund seiner Persistenz belegt /URömp 2000/.

Endosulfan ist ein cyclischer Sulfitester, der sowohl als Insektizid/Akarizid (Kontakt-/Fraßgift) als auch als Fungizid eingesetzt wird. Es ist in Deutschland nicht mehr zugelassen; 1985 wurden noch ca. 4.500-6.500 t/a produziert /Kollotzek et al. 1998/. Im Unterschied zu Deutschland wird Endosulfan weiterhin in der Schweiz und Frankreich eingesetzt /KSR 2003a/.

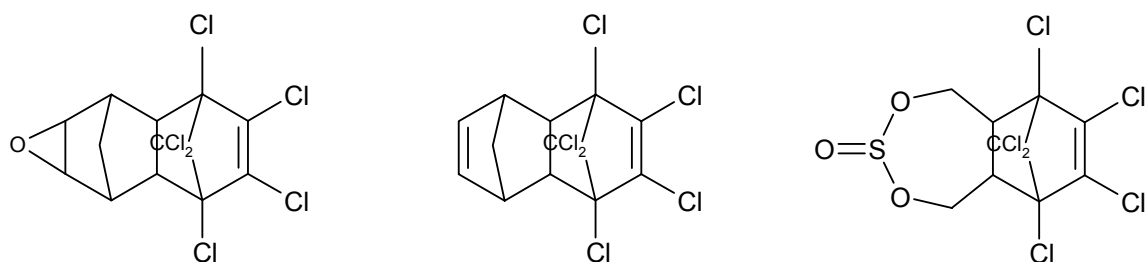


Abbildung 3-3: Chemische Struktur von Dieldrin, Aldrin und Endosulfan

Stoffeigenschaften

Die Stoffgruppe der Drine (Aldrin, Dieldrin, Endrin) gilt als relativ schlecht abbaubar und weist eine relativ hohe Flüchtigkeit auf. Innerhalb dieser Gruppe ist das **Endosulfan** reaktiver und lässt sich besser abbauen /Bach et al. 2000/. Die Wasserlöslichkeit von Endosulfan beträgt 1,4 mg/l, der log K_{ow} -Wert 4,65 /Koch 1989/. Die Wasserlöslichkeit von **Aldrin** ist demgegenüber wesentlich geringer (27 µg/l); der log K_{ow} -Wert liegt bei 5,8 /Koch 1989/.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

In der POP-Konvention werden Aldrin, Dieldrin, Endrin und Heptachlor als „persistent organic pollutants“ aufgelistet /N.N. 1999b/. Ziel dieser von der UNEP initiierten Konvention ist das möglichst weitgehende Verbot der Produktion und des Gebrauchs dieser Substanzen.

Tabelle 3-4: Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben zu Pestiziden aus der Familie der chlorierten Cyclodiene (Aldrin, Dieldrin)

[µg/l]	Aldrin	Dieldrin	Literatur
D, UBA, Liste gewässerrelevanter Stoffe	X		/UBA 1995/
D, ZV, Gewässer; IKSR	X 0,001 A+F	X 0,001 A+F	/DKRR 2001b/
D, Wasserhaushaltsgesetz, WGK	WGK 3	WGK 3	/VwVws 1999/
USA, Gewässer, Water Criteria, priority pollutants	1,3-3,0	0,0019-0,71	/EPA 2002/
Trinkwasser, TVO	0,1	0,1	/TrinkwV 2001/
D, Boden, Bodenschutz-V Prüfwerte für die direkte Aufnahme durch Mensch, unterteilt nach Flächennutzung	2-10 [mg/kg TS]		/BBodSchV 1999/
D, Sickerwasser, Bodenschutz-V Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser	< 0,1		/BBodSchV 1999/

ZV-IKSR: Zielvorgaben Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (Aktionsprogramm Rhein)

Schutzgüter: A = Aquatische Lebensgemeinschaften, F = Fischerei, T = Trinkwasserversorgung, TVO: Trinkwasserverordnung; WGK: Wassergefährdungsklasse; UBA:Umweltbundesamt

Tabelle 3-5: Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben zu Pestiziden aus der Familie der chlorierten Cyclodiene (Heptachlor, Endosulfan)

[µg/l]	Heptachlor	Endosulfan	Literatur
EU, Gewässer, WRRL, prioritäre Stoffe		X*	/EU Kommission 2001a/
D, Gewässerziel-VO Bund (Entwurf) und Baden-Württemberg	X 0,1		/UBA 2001b/
D, ZV Gewässer, LAWA (abhängig von Schutzgut, z.B. Fischerei, TW-Versorgung, Bewässerungswasser)	X 0,005 GK II	X 0,005 GK II A	/DKRR 2001b/
D, ZV, Gewässer; IKSR	X 0,001 A	X 0,001 A	/DKRR 2001b/
D, Wasserhaushaltsgesetz, WGK	WGK 2 noch nicht entschieden	WGK 3	/VwVws 1999/
USA, Gewässer, Water Criteria, priority pollutants	0,0036-0,52	0,0087-0,22	/EPA 2002/
Nordamerikanischer Raum, Gewässer	0,0036-0,52	0,0067-0,22	/Makepeace et al. 1995/
Trinkwasser, TVO	0,1	0,1	/TrinkwV 2001/

ZV-IKSR: Zielvorgaben Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (Aktionsprogramm Rhein)

ZV-LAWA: Zielvorgaben Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser;

Schutzgüter: A = Aquatische Lebensgemeinschaften, F = Fischerei, T = Trinkwasserversorgung, TVO: Trinkwasserverordnung; GK: Güteklasse; * Prioritäre Stoffe nach EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) mit Überprüfung zur Einordnung als gefährliche Stoffe; WGK: Wassergefährdungsklasse; UBA:Umweltbundesamt

Wirkungen

Aldrin besitzt eine hohe Persistenz und wird in Fettgeweben von Organismen angereichert. Bei Säugetieren wurden Leber- und Nierenschäden beobachtet /UBA 2003d/. Aldrin ist für Gewässerorganismen hochtoxisch. Einflüsse auf Algen werden bereits ab Aldrin-Konzentrationen von 10 bis 100 µg/l beobachtet /Koch 1989/. Aldrin gilt als Substanz mit unerwünschten estrogenen Wirkungen /Schäfer und Zahradnik 1997/.

Dieldrin kann in noch höherem Ausmaß als Aldrin in Organismen akkumuliert werden. Beim Menschen kann es zu Schäden des Nervensystems kommen, im Tierversuch wurden carcinogene Effekte gefunden /UBA 2003d/. Für Dieldrin werden akute Gewässerwirkungen in Konzentrationsbereichen von 0,5 bis 600 µg/l beschrieben /URömp 2000/, chronische Gewässerwirkungen werden ab 0,22 µg/l festgestellt /Makepeace et al. 1995/. Weiterhin gilt Dieldrin ebenfalls als Substanz mit estrogenen Wirkungen /Schäfer und Zahradnik 1997/.

Akute Wirkungen von **Heptachlor** im Gewässer werden von 0,9 bis 10 µg/l beobachtet, chronische Wirkungen treten ab 1,26 µg/l auf /Makepeace et al. 1995/. Heptachlor gilt als toxisch für Warmblüter und wird im Fettgewebe gespeichert. Im Körper wird es in Metaboliten umgewandelt (Epoxide), die ebenfalls toxisch und auch als carcinogen eingestuft werden /UBA 2003d/.

Für **Endosulfan** werden direkte hormonelle Wirkungen (Steroidmetabolismus) und Effekte auf die gonadotropen Hormone beschrieben /WWF 1998/. Im E-Screen-Test wird die endokrine Wirkung von Endosulfan angezeigt /Schäfer et al. 1996/. Nach Makepeace et al. /1995/ sind gewässerakute Wirkungen ab 1,7 bis 4,4 µg/l, chronische Wirkungen ab 0,28 bis 4,3 µg/l festzustellen. Endosulfan gilt als starkes Fischgift /URömp 2000/. Eine Anreicherung in der Nahrungskette, insbesondere in Fischen, wird diskutiert /MUNLV 2004/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Es existieren nur sehr wenige Daten zu den Cyclodienen im aquatischen System.

In der Literaturzusammenstellung von Makepeace et al. /1995/ werden für **Oberflächenabflüsse** Konzentrationen an Heptachlor (ca. 0,1 µg/l), Aldrin (ca. 0,1 µg/l), Dieldrin (ca. 0,005-0,1 µg/l) und Endosulfan (ca. 0,1 bis 0,2 µg/l) angegeben. Die Autoren schätzen die Relevanz von Heptachlor für den Menschen als gering und für die aquatischen Lebensgemeinschaften als hoch ein. Für Dieldrin wird betont, dass durch die Anwendungsbeschränkungen in den USA diese Substanz weniger bedeutsam sei, trotzdem wird auf die extrem hohe Anreicherungstendenz hingewiesen. Endosulfan wird für den Menschen als gering und für aquatische Lebensgemeinschaften als moderat relevant eingeschätzt /Makepeace et al. 1995/.

In **Kläranlagen** ist mit einer überwiegenden Sorption an den Klärschlamm zu rechnen. Dies bestätigen hohe Dieldrin-Konzentrationen im Klärschlamm (ca. 20 µg/kg TS) /URömp 2000/. Dementsprechend sind die Konzentrationen in **Kläranlagenabläufen** gering. In Baden-Württemberg wurden in Kläranlagenabläufen (18 Kläranlagen 1998/1999) positive Endosulfankonzentrationen lediglich in 4 von 16 Proben gefunden. Dabei betragen die maximale Konzentrationen 0,22 µg/l /Spengler et al. 2001/.

Der Einzelwirkstoff Endosulfan ist nicht von Belang gemessen an den gesamten Pestizideinträgen in deutsche **Gewässer** (hier als Fungizid aufgeführt). Dies liegt vermutlich an den

vergleichsweise hohen K_{oc} -Werten von 12.400 [L kg⁻¹] und den DT₅₀-Werten von 50 Tagen /Bach et al. 2000/.

Im Rhein gehören die Drine (Aldrin, Dieldrin, Endrin) zur Gruppe 3, dies sind Stoffe, die die Zielvorgaben von 1990-2000 erreicht oder deutlich unterschritten haben. Dementsprechend werden Aldrin und Dieldrin als nicht mehr rheinrelevant eingestuft /DKRR 2001b/. Endosulfan gehört im Rhein zur Gruppe 2, in der Stoffe zusammengefasst werden, deren Messwerte in der Nähe der Zielvorgaben liegen /IKSR 2003a/.

Entsprechend den geringen Gehalten in deutschen Oberflächengewässern werden auch für Grundwässer nur noch sehr geringe Belastungen angenommen. In Baden-Württemberg haben die Messungen an allen **Grundwasser**-Messstellen im Bezugszeitraum 1992 bis 2001 für Aldrin und Endosulfan negative Befunde gezeigt /LfU Baden-Württemberg 2001/.

Fazit

Produktion und Anwendung aller beschriebenen Verbindungen aus der Gruppe der chlorierten Cyclodiene sind in Deutschland verboten. Daher werden die Einträge in die Hydrosphäre von Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Endosulfan in der Zukunft als gering angenommen.

Da Endosulfan, eine Substanz mit hoher Fischtoxizität, bis heute in der Schweiz und in Frankreich keiner Anwendungsbegrenzung unterliegt, ist mit weiteren Einträgen in Gewässer zu rechnen. Für den Rhein wird trotzdem, bezogen auf die Gesamteinträge, von einer sinkenden Relevanz in Zukunft ausgegangen /IKSR 2003a/.

Es ist nur von sehr geringen Einträgen von chlorierten Cyclodienen in die Abwasserentsorgungssysteme auszugehen; potenziell eingetragene Substanzen dürften sich vorwiegend im Kanalsediment bzw. im Klärschlamm anreichern.

3.2.1.2 Phosphorsäureester/Thiophosphorsäureester

Die Gruppe der Phosphorsäureester/Thiophosphorsäureester umfasst stark wirkende Insektizide und Nematozide. Durch die Hemmung der Acetylcholin-Esterase auch beim Warmblüter kommt es zu einer Dauererregung, die sowohl insektentoxisch als auch humantoxisch bedeutsam ist. Die Wirkstoffe aus der Gruppe Carbamate haben einen ähnlichen Wirkmechanismus, allerdings sind die Effekte weniger drastisch /URömp 1993/.

Die bekannteste Einzelverbindung aus der Gruppe der Phosphorsäureester/ Thiophosphorsäureester ist das **Parathion (E 605)**, daneben wird häufig über **Malathion**, **Chlorfenvinfos** und **Chlorpyrifos** berichtet.

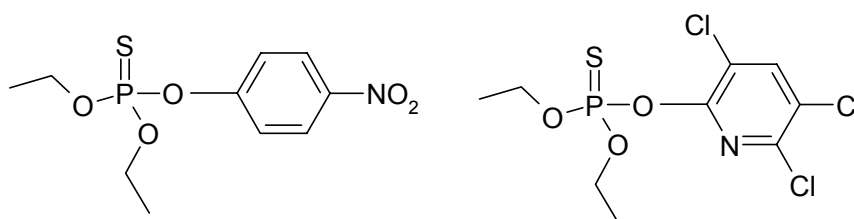


Abbildung 3-4: Chemische Struktur von Parathion(ethyl) und Chlorpyrifos

Stoffeigenschaften

Im Unterschied zu den zuvor genannten Gruppen sind die Phosphorsäureester/Thiophosphorsäureester leichter biologisch hydrolisierbar und abbaubar. So wird für das Parathion(ethyl) die Disappearance Time DT_{50} mit 18 Tagen und der K_{OC} -Wert mit 1.316 [l/kg] angegeben /Bach et al. 2000/. Die log K_{OW} -Werte für Chlorpyrifos (4,96) und Parathion(methyl) (2,86) liegen ebenfalls unter den Werten einiger Chlorpestizide. Die Wasserlöslichkeit von Parathion wird mit 24 mg/l, die von Chlorpyrifos mit 2 mg/l bei 20 °C angegeben /Koch 1989, MUNLV 2004/.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Der Wirkstoff Parathion(ethyl) ist noch in der Schweiz, in Frankreich, in den Niederlanden und in Deutschland zugelassen, das Parathion(methyl) in Frankreich, den Niederlanden und Deutschland /IKSR 2003a/. Das nach der EG-Wasserrahmenrichtlinie als prioritärer Stoff eingestufte Chlorpyrifos /EU Kommission 2001a/ ist in den USA bereits mit Anwendungsverböten belegt (siehe Tabelle 3-6).

Tabelle 3-6: Auswahl von rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für einige Insektizide aus der Gruppe der Phosphorsäureester/ Thiophosphorsäureester

[µg/l]	Chlorfen- vinfos	Chlorpyrifos	Parathion (ethyl)	Parathion (methyl)	Literatur
EU, WRRL, prioritäre Stoffe	X ¹	X ²			/EU Kommission 2001a/
D, ZV Gewässer, LAWA (abhängig von Schutzgut, z.B. Fischerei, TW-Versorgung, Bewässerungswasser)			X 0,005 GK II A	X 0,02 GK II A	/DKRR 2001b/
D, ZV, Gewässer, IKSR			X 0,0002 A	X 0,01 A	/DKRR 2001b/
D, ZV, Gewässer, IKSE				X 0,01 A 0,1 T	/UBA 2001b/
Österreich; UQN, Gewässer	0,01	0,0005			/AK CHÜZ 2003/
USA, Gewässer, Water Criteria, priority pollutants	-	0,0056-0,083	0,013-0,065 (parathion)	-	/EPA 2002/
D, Wasserhaushaltsgesetz	WGK 3	WGK 3	WGK 3	WGK 3	/wVws 1999/
D, Trinkwasser, TVO	0,1	0,1	0,1	0,1	/TrinkwV 2001/

ZV-IKSR: Zielvorgaben Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (Aktionsprogramm Rhein); ZV-IKSE: Zielvorgaben Internationale Kommission zum Schutz der Elbe; ZV-LAWA: Zielvorgaben Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser; Schutzgüter: A = Aquatische Lebensgemeinschaften, F = Fischerei, T = Trinkwasserversorgung, UQN: Umweltqualitätsnorm; TVO: Trinkwasserverordnung; ¹ Prioritäre Stoffe nach EG-Wasserrahmenrichtlinie mit Einstufung als nicht gefährlich; ² Prioritäre Stoffe nach EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) mit Überprüfung zur Einordnung als gefährliche Stoffe; WGK: Wassergefährdungsklasse

Wirkungen

Die Wirkstoffe der Phosphor- bzw. Thiophosphorsäureester haben eine erwünschte akute Toxizität am Insekt, allerdings wirken sie auch am Warmblüter. Ihre Wirkung beruht auf einer Übererregung des Parasympaticus durch eine Hemmung des Enzyms Acetylcholinesterase.

Durch diese neurotoxischen Wirkungen am Menschen haben einige Substanzen Anwendung in Kampfgasen gefunden. Die Ersatzstoffe aus der Gruppe der Carbamate fungieren nach einem ähnlichen Wirkungsmuster, allerdings sind die Auswirkungen weniger stark ausgeprägt.

Neben den akuten Wirkungen von Phosphor- bzw. Thiophosphorsäureestern wird von chronischen Wirkungen berichtet. Beim **Parathion(ethyl)** werden am Tier Störungen der gonadotropen Hormone und Verringerungen von Gewicht oder Größe der Eierstöcke beobachtet. Weiterhin gilt Parathion als embryotoxisch; im Tierversuch zeigt sich eine geringere Zahl bzw. ein geringeres Gewicht der Nachkommen /WWF 1998/. **Parathion(methyl)** wirkt ebenfalls endokrin und reproduktionstoxisch /WWF 1998/.

Beim **Chlorfenvinfos** werden Störungen der gonadotropen Hormone (Effekte auf Oestrus), beim **Chlorpyrifos** reproduktionstoxische Wirkungen festgestellt, z.B. Beeinflussungen von Spermienzahl, -morphologie und -beweglichkeit /WWF 1998/.

Eine deutliche Reaktion der Gewässerbiozöten auf die Applikation von **Methoxychlor** und **Parathion(ethyl)** wurde in einer Untersuchung des LUA (Landesumweltamt) aus Nordrhein-Westfalen gefunden. Es konnten u.a. eine Erhöhung der Driftrate, eine Reduktion der Artenzahl und eine Reduktion des Schlupferfolges beobachtet werden /LUA NRW 1999/.

Liess et al. /2001/ untersuchten in Fließgerinnen die Wirkung von **Parathion(ethyl)** auf mögliche Gemeinschaftsveränderungen. In den Versuchen war eine Verminderung der Abundanz aller Arten mit steigender Belastung feststellbar. Die LOEC-Konzentration wurde mit 1 µg/l angegeben /Liess et al. 2001/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Die Bedeutung der Frachteinträge in deutsche **Gewässer** ist für die Wirkstoffe Parathion(ethyl) und Parathion(methyl) im Vergleich zu Herbiziden (siehe Isoproturon in Tabelle 3-7) sehr gering. Die Gründe dafür sind vor allem die geringen Einsatzmengen, eine Tatsache, die analog für weitere Insektizide zutrifft /Bach et al. 2000/. Durch relativ hohe Flüchtigkeit von Parathion(ethyl) und Parathion(methyl) ist keine hohe Anreicherung im Boden zu erwarten. Der biologische Abbau im Boden ist gut, trotzdem sind vereinzelt sog. gebundene Rückstände im Boden auffindbar.

Tabelle 3-7: Häufig eingesetzte Insektizide mit relevanten Einträgen in Gewässer aus den Eintragspfaden Runoff, Drainagen und Abdrift in Deutschland mit K_{oc} - und DT_{50} -Werten /Bach et al. 2000/

Wirkstoff, Wirkklasse (Insektizide)	K_{oc} [L kg ⁻¹] (mittlerer Wert aus Literatur)	DT_{50} [d] (mittlerer Wert aus Literatur)	Eintragspfad [kg/a] (Runoff, Drainagen, Abdrift)
Parathion(ethyl)	1.316	18	Abdrift: 7 Gesamt: 8
Parthion(methyl)	451	22	Abdrift: 24 Gesamt: 28
zum Vergleich: Herbizid Isoproturon	100	12	Runoff: 1.278 Drainagen: 947 Abdrift: 20

In dieser Untersuchung wurden die Wirkstoffe Malathion, Chlorpyrifos und Chlorfenvinfos nicht berücksichtigt. Insgesamt dominieren innerhalb der Eintragspfadarten bei den Insektiziden die Abdrift oder die Drainagen. Aus dem Runoff (Oberflächenabfluss von unbefestigten Flächen) wird von Insektiziden in der Regel kein bedeutender Beitrag zur Gewässerbelastung zu erwarten sein /Bach et al. 2000/.

Vereinzelt existieren Untersuchungen zur Pestizidbelastung mit Phosphorsäureestern im **Niederschlag**. In Niedersachsen wurden Chlorpyrifosgehalte von < 0,03 µg/l und Parathion(ethyl)gehalte von 0,117 bis 0,254 µg/l gemessen /Siebers et al. 1994/.

Messungen zu Phosphorsäureesterpestiziden wurden in Nordrhein-Westfalen (Viersen) in **Hofabläufen** und im Regenwasserkanal durchgeführt. Im Anwendungszeitraum wurden in Hofabläufen bis zu 3,3 µg/l Parathion(ethyl) und im Abfluss von unbefestigten Flächen bis zu 0,3 µg/l gefunden. Bezogen auf alle betrachteten Insektizidwirkstoffe werden für dieses Einzugsgebiet die Anteile der verschiedenen Abflussarten am Gesamteintrag in das Gewässer bilanziert. Dabei stellen die Hofabläufe mit 83,7 % den Hauptteil, gefolgt von den Abflüssen von Regenwasserkanälen /Neumann et al. 2002/.

Auch in Zuläufen aus Wirtschaftswegen eines Weingebietes werden Spitzenkonzentrationen (Stichproben) für das Parathion(ethyl) mit 0,46 bis 6,3 µg/l und für das Parathion(methyl) mit 33 bis 65,08 µg/l angegeben. Im Monatsmittel werden allerdings wesentlich geringere Werte gemessen /Altmayer et al. 2001/.

Allgemein wird in deutschen **Fließgewässern** keine Überschreitung der Zielvorgaben für aquatische Lebensgemeinschaften festgestellt /UBA 2002a/. Im Rhein gehören Parathion(ethyl) und Parathion(methyl) zur Gruppe 2, dies sind Stoffe, deren Messwerte von 1990-2000 in der Nähe der Zielvorgaben liegen /IKSR 2003a/.

Trotzdem werden regional und auf den Anwendungszeitraum beschränkt (Weinanbau, Rheinland-Pfalz) sehr hohe Gewässerkonzentrationen ermittelt. Für das Parathion(ethyl) wurden in einem Gewässer die Zielvorgaben um das 100-fache und für das Parathion(methyl) um das 1.000-fache überschritten /Altmayer et al. 2001/.

Im **Grundwasser** werden in Deutschland sehr geringe Konzentrationen an Phosphorsäureinsektiziden gefunden. Grundwasserproben in Baden-Württemberg (1992-2001) ergaben für Chlorfenvinfos und Chlorpyrifos immer negative Befunde. Bei den Wirkstoffen Parathion(ethyl) und Parathion(methyl) waren die Gehalte kleiner als oder gleich 0,1 µg/l /LfU Baden-Württemberg 2001/.

Fazit

Insektizidwirkstoffe der Gruppe der Phosphor- bzw. Thiophosphorsäurewirkstoffe haben erwünschte potente Wirkungen auf Insekten, aber auch unerwünschte Wirkungen auf Warmblüter.

Durch ihre im Vergleich zu vielen Chlorpestiziden erhöhte Reaktivität haben sie eine relativ geringe Persistenz.

Bezogen auf die eingetragenen Frachten in deutschen Fließgewässern ist im Vergleich zu vielen Herbizidwirkstoffen (z.B. Isoproturon) nur von einem geringen Beitrag auszugehen.

Dies belegen auch die geringen Konzentrationen, die in deutschen Fließgewässern und Grundwässern gefunden werden.

In zeitlich und örtlich begrenztem Umfang können die Substanzen trotzdem in bedeutenden Mengen in Gewässern auftreten.

Ein Eintrag in die Abwasserentsorgungssysteme ist - von Ausnahmen abgesehen (z.B. Fehleinleitung von Hofflächen bzw. unerlaubte Anwendung) - von untergeordneter Bedeutung.

3.2.2 Chlorkohlenwasserstoffe (CKW)

Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) umfassen sämtliche organische Kohlenstoffverbindungen mit einem bzw. mehreren Chloratomen anstelle des Wasserstoffatoms. Die Gruppe der CKW, die viele Einzelverbindungen mit divergierenden Stoffeigenschaften enthält, wird nach physikalisch/chemischen Unterscheidungsmerkmalen eingeteilt, z.B. nach der Flüchtigkeit in leichtflüchtige und schwerflüchtige CKW.

3.2.2.1 Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (chlorierte Aliphaten mit geringer Kettenlänge)

Die unter dem Begriff Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (LCKW) zusammengefassten Stoffgruppen Chlorethene, Chlorethane und Chlormethane enthalten ein Grundgerüst, das aus C₂- bzw. C₁-Aliphaten mit verschiedenen Chlorsubstitutionen besteht. LCKW bzw. Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) werden häufig als Lösungsmittel eingesetzt bei der Reinigung von Oberflächen und Textilien sowie zur Herstellung von anderen Produkten (z.B. Farben, Lacken, Klebstoffe). Wegen ihrer hohen Flüchtigkeit werden LCKW vor allem in der Atmosphäre transportiert. Häufig untersuchte Einzelverbindungen sind Dichlormethan (DCM), Trichlormethan (Chloroform, TCM), 1,1,1 und 1,1,2-Trichlorethan (1,1,1-TCE, 1,1,2-TCE), Trichlorethen (TRI) und Tetrachlorethen (PER).

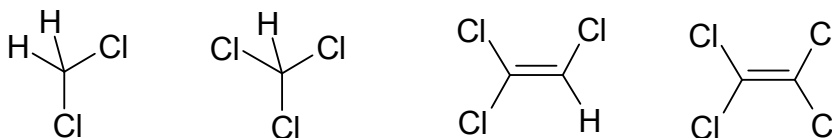


Abbildung 3-5: Chemische Struktur von Dichlormethan (DCM), Trichlormethan (Chloroform), Trichlorethen (TRI) und Tetrachlorethen (PER)

Stoffeigenschaften /Makepeace et al. 1995, Koch 1989/

Mit Ausnahme der monochlorierten Verbindungen sind LCKW farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten mit guten Lösungseigenschaften für viele lipophile Stoffe, wie Fette, Wachse und Harze /URömp 2000/. Die meisten LCKW sind schwerer als Wasser, gut wasserlöslich und flüchtig. Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit steigen mit abnehmender Zahl der Chloratome.

	TCM	DCM	TRI	PER	
log K _{ow}	1,97	1,25	2,29	2,88	
Henry-Konstante	1,6 10 ⁻⁵	1,7 10 ⁻³	6,9 10 ⁻⁴	1,13 10 ⁻⁵	[Pa l/mol K]
Wasserlöslichkeit	8.200	18.500	1.100	160	[mg/l bei 20°C]

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Die LCKW sind in den verschiedensten wasserrechtlichen Regelungen aufgeführt. Im Bodenbereich werden sie in der Bundesbodenschutzverordnung beim Übergang vom Boden in das Grundwasser genannt (siehe Tabelle 3-8).

Tabelle 3-8: Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für LCKW-Verbindungen

	Dichlor- methan (DCM)	Trichlor- methan (TCM) (Chloro- form)	Tetra- chlor- methan	Dichlor- ethan	Dichlor- ethen	Trichlor- ethan	Tetra- chlor- ethan	Trichlor- ethen (TRI)	Tetra- chlor- ethen (PER)	Literatur	
EU, Erstellung Schadstoffregister (EPER)	X			X (1,2)						/EU Kommission 2000/	
EU, WRRL, prioritäre Stoffe	X	X		X (1,2)						/EU Kommission 2001a/	
EU, AA EQS	20 µg/l	12 µg/l		10 µg/l						/RL-EC/QS 2004/	
MAC EQS	1.900 µg/l	270 µg/l		1.180 µg/l (1,2)							
USA, Water Criteria, priority pollutants	X	X		X (1,1; 1,2)	X (1,1)	X (1,1,1; 1,1,2)	X (1,1,2,2)	X	X	/EPA 2002/	
D, Gewässerziel-VO	X		X			X	X			/UBA 2001b/	
Bund (Entwurf) und Baden-Württemberg	10 µg/l		10 µg/l (1,1)			10 µg/l (1,1,1; 1,1,2)	10 µg/l (1,1,2,2)			/UBA 2001b/	
D, ZV Gewässer, LAWA (abhängig von Schutzgut, z.B. Fischerei, TW-Versorgung)	X	X	X	X		X		X	X	/UBA 2001b/	
D, ZV Gewässer IKSE	1-10 µg/l	0,8-1,0 µg/l	3-7 µg/l	1-2 µg/l (1,2)		1-100 µg/l (1,1,1)		1-20 µg/l	1-40 µg/l	/UBA 2001b/	
D, ZV, Gewässer; IKSR	X	X	X	X		X		X	X	/UBA 2001b/	
D, UBA, Liste gewässerrelevanter Stoffe	X	X	X	X		X	X	X	X	/UBA 1995/	
D, WHG, Wassergefährdungsklassen	WGK 2	WGK 3		WGK 3 (1,1 und 1,2)	WGK 3 (1,1)	WGK 3 (1,1,1; 1,1,2)	WGK 3	WGK 3	WGK 3	/WVwvs 1999/	
D, BodenschwBoden-Grundwasser				Summe LHKW < 10 µg/l (Summe halogener C ₁ und C ₂ Kohlenwasserstoffe)							/BBodSchV 1999/
D, Trinkwasser-VO				Summe LHKW < 10 µg/l (Dichlormethan, Trichlorethan (1,1,1), TRI, PER)							/TrinkwV 2001/

ZV: Zielvorgaben; QZ: Qualitätsziele; WHG: Wasserhaushaltsgesetz; WGK: Wassergefährdungsklasse; WRRL: Wasserrahmenrichtlinie; LAWA: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser; IKSR: Internationale Kommission zum Schutz des Rheins; IKSE: Internationale Kommission zum Schutz der Elbe; AA EQS: annual average environmental quality standard for inland water; MAC EQS: maximum allowable concentration environmental quality standard for inland waters

Wirkungen

Bei den **humantoxischen** Wirkungen der LCKW stehen größtenteils reversible narkotische Wirkungen im Vordergrund. Das Zielorgan ist die Leber; einige Verbindungen stehen in Verdacht lebertoxisch/lebercarcinogen (z.B. Chloroform) zu sein /URömpf 1993/. Die humantoxikologische Wirkung der LCKW beruht auf der Bildung von toxischen Epoxiden in den Zellen. Sie werden aufgrund ihrer Lipophilie leicht resorbiert; in hohen Konzentrationen wirken sie auf das Zentralnervensystem.

Die Verbindung **Tetrachlorethen (PER)** hat, betrachtet man die akute Säugertoxizität, eine hohe inhalative, aber geringe orale Wirkung. Darüber hinaus besteht ein begründeter Verdacht auf eine carcinogene Wirkung. Die aquatische **Ökotoxizität** wird als mittel bis hoch (WGK 3) eingeschätzt. Nach der Relevanz für Klärschlamm erfolgt eine Einstufung in Klasse II (Stoffe mit geringer Relevanz) wegen geringer Gehalte /UMK-AG 1997/.

Direkte ökotoxische Wirkungen von vielen LCKW sind eher gering, da Schädigungen an Wasserorganismen erst bei Gehalten über 1 mg/l zu erwarten sind. So werden für **Chloroform** chronische Wirkungen an Gewässerorganismen ab 1,25 mg/l und akute Wirkungen ab 28,9 mg/l berichtet /Makepeace et al. 1995/. Diese Konzentrationen sind, abgesehen von Unfällen, wegen der hohen Flüchtigkeit in Oberflächengewässern nicht zu erwarten /URömpf 1993/.

Auf **Mikroorganismen** wirken LCKW in erhöhten Konzentrationen toxisch. Die wirksamen Hemmkonzentrationen hängen von der Einzelverbindung und den betrachteten Bakterien ab.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

LCKW können natürliche (z.B. Produktion Chlormethan durch Meeresalgen), vor allem aber anthropogene Quellen (z.B. gezielter Einsatz als Lösungsmittel in der Metallentfettung und bei chemischen Reinigungen (PER)) haben. Des Weiteren können sie unabsichtlich bei der Trinkwasseraufbereitung entstehen (z.B. Chloroform). Auch bei verschiedenen industriellen Prozessen, z.B. der Papierherstellung, entstehen LCKW als ungewollte Kontaminationen /URömpf 1993/.

Der Eintrag in die Umwelt erfolgt vorwiegend durch Abwässer, die bei Verfahren der Herstellung und Verwendung von LCKW entstehen. Durch die Umstellung der Lösungsmittelanwendung sind die verwendeten Mengen in Deutschland in den letzten Jahren deutlich von 180.000 t (1986) auf 30.000 t (1997) gesunken /URömpf 2000/.

Aus leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen, z.B. 1,1,1-Trichlorethan, TRI, PER, kann in der Atmosphäre durch photochemische Oxidation Trichloressigsäure (TCA) entstehen; nach Deposition findet in der Bodenpassage eine Dehalogenierung zu Di- und Monochloressigsäure und Decarboxylierung zum Trichlormethan (Chloroform) statt /Wiggering und Schenk 1999/. Auf diese Weise werden teilweise erhöhte Chloroformfunde im Grundwasser erklärt.

Allgemein treten LCKW wegen ihrer hohen Flüchtigkeit vor allem in der Atmosphäre und nur kurzzeitig in der Wasserphase auf. Der abiotische Abbau spielt sich hauptsächlich in der Atmosphäre ab, im Wasser ist dieser prinzipiell möglich, aber unbedeutend. Ein biotischer Abbau ist sowohl unter anaeroben als auch aeroben Bedingungen denkbar. Allerdings ist der

Haupteliminierungspfad im aquatischen System der Austrag über die Atmosphäre (z.B. Strippung).

Da LCKW vor allem durch industrielle Prozesse erzeugt werden, sind in der Regel im **Schmutzwasser** (Ausnahme industrielle Indirekteinleiter) heute nur noch geringe Konzentrationen zu erwarten. In Industrieabwasser werden LCKW-Konzentrationen von einigen wenigen µg/l bis zu einigen hundert µg/l angegeben /URömpp 2000/.

Die Rückhaltleistungen für verschiedene LCKW in niederländischen **Kläranlagen** liegen bei 50 % bis 90 % /van Luin und van Starckenburg 1984/. Die Stoffverteilung in der Kläranlage kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. In Untersuchungen von Melcer et al. /1999, zitiert in Thornton et al. 2001/ werden leichtflüchtige Verbindungen überwiegend durch den biologischen Abbau (z.B. TCM 73,6 %) und weniger über Strippung (z.B. TCM 7,4 %) zurückgehalten. Andere Autoren kommen zu gegenteiligen Resultaten; hier dominiert der Luftaustrag im Vergleich zum biologischen Abbau von verschiedenen LCKW /Zusammenstellung bei Rippen 1987/. In Kläranlagenabläufen in Deutschland werden heute nur noch sehr geringe Gehalte gemessen. So wurden in Sachsen in den Untersuchungsjahren 2002 bis 2004 für die wichtigsten LCKW (1,1,1-Trichlorethan, 1,1-Dichlorethan u.a.) nur noch Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen (etwa 0,5 µg/l) detektiert /LAWA 2005/.

Durch höhere Gehalte in der Luft werden auch im **Regen** LCKW-Konzentrationen bis zu 10 µg/l gemessen. Diese Belastung spiegelt sich im weiteren Verlauf auch in den Oberflächenabflüssen wider /URömpp 2000/.

Eine Literaturzusammenstellung von Aufkommensdaten von LCKW im **Oberflächenabfluss** präsentieren Makepeace et al. /1995/. Nach ihrer Einschätzung ist die Relevanz der Oberflächenabflussbelastungen für den Menschen (Ausnahme PER) und aquatische Lebensgemeinschaften gering.

Nach einer Auswertung der LAWA von Messprogrammen in **Oberflächengewässern** hielten 1994 79 % aller bundesweiten Messstellen die Zielvorgabe (Chloroform) der Güteklasse II ein. 1996 unterschreiten schon 91 % der Messstellen diese Vorgabe /LAWA 1998a/. Im Rhein werden ebenfalls sehr geringe Konzentrationen gemessen; seit 1993 werden bei sieben Stoffen der LHKW keine Überschreitungen der Zielvorgaben der IKSr beobachtet /LUA NRW 2002/.

In den **Boden** können LCKW durch Unfälle gelangen. Durch die hohe Verlagerungstendenz dieser Stoffgruppe ist eine Kontamination des Grundwassers in diesen Fällen zu befürchten.

Neuere Daten zu **Grundwasserbelastungen** liegen aus Baden-Württemberg vor /LfU Baden-Württemberg 2001/. Die flächenhafte Belastung mit LHKW, insbesondere PER, ist weiterhin hoch.

Fazit

In Schmutzwasser werden in den letzten Jahren nicht mehr sehr hohe Konzentrationen an LCKW gefunden. Da weiterhin von einem moderaten Rückhalt in Kläranlagen ausgegangen werden kann, sind Abläufe von kommunalen Kläranlagen heute nicht stark belastet.

Im Oberflächenabfluss sind LCKW-Belastungen möglich, vor allem durch luftseitige Deposition. Allgemein sind LCKW eher relevant bei Unfällen und dann vorwiegend im Boden bzw. im Grundwasser zu finden.

Zur Beurteilung der Bedeutung von LCKW-Belastungen in Mischwasser bzw. Mischwasserentlastungen sind zu wenige Daten vorhanden.

Die ständig sinkenden Gehalte in Oberflächengewässern der letzten Jahre geben Hinweise auf die Erfolge bei der Verringerung der LCKW-Einträge aus industriellen Direkt- und Indirekteinleitungen.

3.2.2.2 Chlorierte Aromaten

Die Gruppe Chlorierten Aromaten weist im Unterschied zu den LCKW eine geringere Flüchtigkeit auf. Sie umfasst eine Vielzahl von Einzelverbindungen mit verschiedenen Eigenschaften und lässt sich einteilen in die chlorierten (Nitro)benzole, die chlorierten Toluole und die chlorierten Aniline. Oft untersuchte Einzelverbindungen sind das **Monochlorbenzol** (MCB), das **Dichlorbenzol** (z.B. 1,3-DCB), das **Trichlorbenzol** (z.B. 1,2,4-TCB) und das **Hexachlorbenzol** (HCB) (siehe Abbildung 3-6). Aus der Gruppe der Aniline sind das **4-Chloranilin** und das **3,4-Dichloranilin** zu nennen. Weiterhin sind verschiedene Chlornitrobenzole von Bedeutung (z.B. Dichlornitrobenzol). Die Gruppe der **Chlorphenole** mit der wichtigen Einzelverbindung Pentachlorphenol (PCP) wird nach diesem Abschnitt in einem eigenen Kapitel beschrieben.

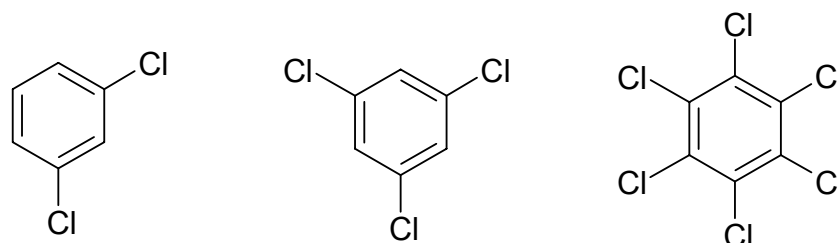


Abbildung 3-6: Chemische Struktur von 1,3-Dichlorbenzol (DCB), 1,3,5-Trichlorbenzol (TCB) und Hexachlorbenzol (HCB)

Stoffeigenschaften /Makepeace et al. 1995, Koch 1989, UMK-AG 1997/

	DCB (1,4)	TCB (1,2,4)	HCB	
log K _{ow}	> 3	> 3	5,66-6,92	
Henry-Konstante	7,0 10 ⁻²	4,4 10 ⁻³	4,5 10 ⁻²	[Pa l/mol K]
Wasserlöslichkeit	40	30	0,006-0,1	[mg/l bei 20°C]

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Tabelle 3-9: Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für einige chlorierte Aromaten

	Monochlorbenzol (MCB)	Dichlorbenzol (DCB)	Trichlorbenzol (TCB)	Tetrachlorbenzol	Hexachlorbenzol (HCB)	Literatur
EU, Erstellung Schadstoffregister (EPER)					X	/EU Kommission 2000/
USA, Gewässer, Water Criteria, Priority pollutants	X	X (1,2; 1,3 und 1,4)	X (1,2,4)		X	/EPA 2002/
EU, Gewässer, Qualitätsziele der EU			X 0,4 µg/l (Σ 1,2,3; 1,2,4 und 1,3,5)		X 0,03 µg/l	/Laschka et al. 1996/
EU, Gewässer, WRRL, prioritäre Stoffe			X zu überprüfen		X gefährlich prioritär	/EU Kommission 2001a/
EU, Gewässer AA EQS MAC EQS			(1,2,3; 1,3,5) 0,4 µg/l 50 µg/l		0,004 µg/l 0,05 µg/l	/RL-EC/QS 2004/
D, Gewässerziel-VO, Bund (Entwurf) und Baden-Württemberg	X 1,0 µg/l	X 10 µg/l (1,2; 1,3 und 1,4)		X 1,0 µg/l (1,2;4,5)		/UBA 2001b/
D, ZV Gewässer, LAWA (abhängig von Schutzgut)		X 10 µg/l (1,4)	X ^{*1} (1,2,3; 1,2,4 und 1,3,5)		X 0,01-0,1 µg/l	/UBA 2001b/ ^{*1} für jeden Einzelstoff verschiedene Werte
D, ZV Gewässer, IKSE			X ^{*1} (1,2,3; 1,2,4 und 1,3,5)		X 0,01 µg/l	/UBA 2001b/ ^{*1} für jeden Einzelstoff verschiedene Werte
D, ZV, Gewässer, IKSR			X 0,1 µg/l (1,2,3; 1,2,4 und 1,3,5)		X 0,001 µg/l	/UBA 2001b/
D, UBA, Liste gewässerrelevanter Stoffe			X (1,2,4)		X	/UBA 1995/
D, WHG, Wassergefährdungsklassen	WGK 2	WGK 2 (1,2; 1,3 und 1,4)	WGK 3 (1,2,4; 1,3,5 und 1,2,3)	WGK 3 (1,2,4,5)	WGK 3	/VwV/ws 1999/
D, Boden, Prüfwerte Aufnahme Boden-Mensch (unterteilt nach Nutzung)					4-200 [mg/kg]	/BBodSchV 1999/

ZV-IKSR: Zielvorgaben Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (Aktionsprogramm Rhein); ZV-IKSE: Zielvorgaben Internationale Kommission zum Schutz der Elbe; ZV-LAWA: Zielvorgaben Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser; WHG: Wasserhaushaltsgesetz; WRRL: EG-Wasserrahmenrichtlinie; AA EQS: annual average environmental quality standard for inland water; MAC EQS: maximum allowable concentration environmental quality standard for inland waters

Des Weiteren existieren in verschiedenen Regelungen (z.B. IKSR, LAWA, Gewässerziel-VO) Vorgaben zu verschiedenen Einzelverbindungen aus der Gruppe der Chloraniline und der Nitrobenzole.

Wirkungen

In **humantoxischer** Hinsicht rufen viele chlorierte Aromaten Hautreizungen und Leberschäden hervor. Die Wirkung ist nicht immer zu unterscheiden von den Wirkungen der möglichen Verunreinigungen durch Dioxine oder PCB /URömpp 1993/.

Ökotoxische Wirkungen hängen mit der Lipophilie und damit dem Potenzial zur Anreicherung zusammen /URömpp 1993/.

Eine Einschätzung für das **1,4-Dichlorbenzol**, das bisher als Duftstoff im Sanitärbereich eingesetzt wurde, gibt die UMK-AG /1997/ ab. Danach wird die akute Humantoxizität als mittel und die Ökotoxizität als mittel bis hoch (WGK 2) beurteilt /UMK-AG 1997/.

Für das **1,2,4-Trichlorbenzol** wird die akute Humantoxizität als mittel und die Ökotoxizität als hoch (WGK 3) eingeschätzt, insbesondere begründet durch ein hohes Bioakkumulationspotenzial und Persistenz /UMK-AG 1997/.

Beim **Hexachlorbenzol** ist die akute Humantoxizität ebenfalls gering, allerdings existieren Hinweise auf eine carcinogene Wirkung /MUNLV 2004/. Von der EU-Kommission wird HCB als Substanz mit einer nachgewiesenen hormonähnlichen Wirkung eingestuft /EU-Kommission 1999/. Bei der Ökotoxizität wird bei terrestrischen Wirkungen von einem geringen Potenzial, bei aquatischen Wirkungen von einem hohen Potenzial (WGK 3) ausgegangen, allerdings erschwert die geringe Wasserlöslichkeit die Bestimmung der Toxizität für aquatische Organismen. Für Daphnien werden EC_{50} -Werte von 0,008 bis 0,025 mg/l angegeben /Rippen 1987/. Auch Hexachlorbenzol gilt als persistent und in hohem Maße bioakkumulierbar (BCF-Werte bis 290.000) /UMK-AG 1997, Rippen 1987/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Die kernchlorierten Aromaten werden vorwiegend in der chemischen Industrie als Ausgangsstoffe für weitere Verbindungen eingesetzt. Die Produktion von Chlorbenzol belief sich 1989 auf ca. 60.000 bis 70.000 t; es wurde zu 70 % für die Herstellung von Nitrochlorbenzolen eingesetzt /Kollotzek et al. 1998/. Weitere Einsatzgebiete sind die Produktion von Farbstoffen und Arzneimitteln. Die Dichlorbenzole, Trichlorbenzole und die Chlortoluole werden ebenfalls zur Weiterverarbeitung in der chemischen Industrie verwendet (Farbstoffe, Pharmaka, Textilhilfsstoffe, Pflanzenschutzmittel Lösemittel) /Kollotzek et al. 1998, URömpp 1993/. So wurde das 1,2,4-Trichlorbenzol als Farbbeschleuniger in Bekleidungstextilien eingesetzt. In der Vergangenheit spielte das 1,4-Dichlorbenzol in kommunalem Abwasser eine Rolle durch den Einsatz in Haushalten als WC-Beckenstein; dieser Eintragspfad ist inzwischen nur noch von geringer Bedeutung. Hexachlorbenzol wird als Ausgangs- und Zwischenprodukt bei der Synthese verwendet /UMK-AG 1997/. Bis zum Anwendungsverbot wurde HCB in Deutschland als fungizides Saatgutbeizmittel und als Pestizid eingesetzt /MUNLV 2004/.

Die wichtigsten Eintragspfade via Atmosphäre kommen aus den Produktions- und Verarbeitungsstätten. Aber auch aus Verbrennungsprozessen werden verschiedene aromatische CKW freigesetzt. In die Wasserpfade gelangen chlorierte Aromaten ebenfalls bei der Produktion und der Verarbeitung /Kollotzek et al. 1998/.

Chlorierte Aromaten werden überwiegend an Partikel gebunden transportiert, damit ist eine Anreicherung in Schlämmen (Kläranlagen) und Sedimenten (Gewässer) anzunehmen.

Der biotische Abbau, z.B. der Chlorbenzole, ist reduktiv unter anaeroben Bedingungen möglich, allerdings ist der abiotische Abbau entscheidender. Insgesamt wird dieser Stoffgruppe eine mittlere Persistenz zugesprochen /URömpf 1993/.

In **Kläranlagen** ist ein mäßiger Rückhalt zu erwarten, vorwiegend durch eine Anreicherung im Schlamm. Für das 1,2,4-TCB konnte in hessischen Kläranlagen eine deutliche Abnahme der Klärschlammkonzentration von 1985 bis 1988 beobachtet werden. 1988 lagen die 1,2,4-TCB-Konzentrationen zwischen kleiner als 5 und 20 µg/kg TS /MUNLV 2004/.

Die Konzentrationen weiterer Verbindungen (z.B. HCB) im Zu- und Ablauf von Kläranlagen liegen nach neueren Untersuchungen aus NRW unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l. Damit stellen kommunale Kläranlagenabläufe keinen signifikanten Eintragspfad in Gewässer dar /MUNLV 2004/.

1998 wurden in deutschen **Oberflächengewässern** häufiger Überschreitungen der Zielvorgabe der LAWA (Güteklasse II) für DCB und HCB festgestellt /LAWA 1998a/. Im Rhein (1994-1999) werden dagegen in neueren Untersuchungen mit Ausnahme von HCB keine Überschreitungen der Zielvorgaben der IKSR registriert /LUA NRW 2002/.

Fazit

Allgemein ist von einer sinkenden Bedeutung der Einträge von chlorierten Aromaten in Gewässer auszugehen. Dies ist auf diverse Maßnahmen im industriellen Bereich zurückzuführen. Des Weiteren hat die Verminderung des Einsatzes von CKW-haltigen Produkten (z.B. WC-Steine) zu einer Verringerung der Belastung im häuslichen Schmutzwasser geführt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Relevanz von chlorierten Aromaten in den Abwasserentsorgungssystemen ebenfalls abnehmend ist.

Diese Tendenz zeigt sich bundesweit in sinkenden Konzentrationen in Oberflächengewässern.

3.2.3 Hexachlorbutadien

Hexachlorbutadien (HCB) gehört ebenfalls zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen, allerdings ohne eine aromatische Struktur. Es ist gering wasserlöslich und zeigt mit einem log K_{ow} -Wert von 4,9 ein signifikantes Potenzial zur Anreicherung.

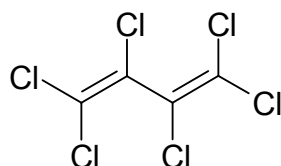


Abbildung 3-7: Chemische Struktur von Hexachlorbutadien

Hexachlorbutadien ist als prioritäre gefährliche Substanz in die Liste der EG-Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen worden /EU Kommission 2001a/. Weiterhin ist es in der Liste der zu meldenden Schadstoffe im Kompartiment Wasser zur Erstellung eines Europäischen Schadstoffregisters (EPER) aufgeführt /EU Kommission 2000/. Als Qualitätsziel für Oberflächengewässer wird von der EU eine Konzentration von 0,1 µg/l genannt /UBA 2001b/. Der kürzlich publizierte AA EQS Wert (annual average environmental quality standard for inland waters) für HCBd liegt bei 0,003 µg/l; im Maximum (MAC EQS) werden 0,6 µg/l toleriert /RL-EC/QS 2004/.

Wirkungen am Menschen äußern sich in Augenreizungen und Leber- bzw. Nierenschäden. Hexachlorbutadien gilt als Substanz mit einem begründeten Verdacht auf ein krebserzeugendes Potenzial /Römpp 1995/. Es neigt zur Anreicherung in Sedimenten und Böden und ist in die Wassergefährdungsklasse 3 eingestuft /Römpp 1995/. Im Tierversuch zeigen sich Schädigungen der Nieren /MUNLV 2004/.

Hexachlorbutadien wird nicht gezielt hergestellt, sondern entsteht als Zwischenprodukt. Es wird als Lösungsmittel für Polymere eingesetzt und tritt als Zwischenprodukt bei der Gummierstellung auf. In der Umgebung von TRI- und PER-produzierenden Betrieben wird es vermehrt freigesetzt /Römpp 1995/.

Hexachlorbutadien gilt deshalb als typischer Marker für industrielle Punktquellen. Gleichwohl es auch in Sickerwässern von Sondermülldeponien gefunden wurde /Dzikowitzky 2002/. In Abläufen von Kläranlagen wird es nur in sehr geringen Konzentrationen gefunden. Diese lagen in einem Messprogramm aus Sachsen (2002-2004) immer unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1,0 µg/l /LAWA 2005/.

Aufgrund innerbetrieblicher Verringerungsmaßnahmen werden inzwischen nur noch sehr geringe Einträge in die aquatischen Systeme erwartet. Dies zeigen auch die Gehalte in Oberflächengewässern. Nach Untersuchungen der IKSR /2002/ werden im Rhein die Zielvorgaben bereits seit 1990 erreicht bzw. deutlich unterschritten. Auch in der Lippe werden Maximalkonzentrationen von 1 µg/l gefunden. Erhöhte Gehalte sind weiterhin in den Gewässersedimenten zu finden /MUNLV 2004/.

3.2.4 Phenole (Phenol, Kresole und Xylenole, Phenylphenole, mehrwertige Phenole)

Unter dem Oberbegriff Phenole wird eine große Zahl von Unterstoffgruppen verstanden, die ihrerseits aus vielfältigen Einzelsubstanzen bestehen. Zu den Phenolen gehören die **Alkylphenole**, zu denen die Kresole, die Xylenole und das Nonylphenol zählen (siehe Kapitel 4.5.7). Eine weitere Untergruppe sind die **Chlorphenole** (siehe Kapitel 3.2.5) und die **Nitrophenole** (siehe Kapitel 4.5.5). Neben der Einzelverbindung **Phenol** sind noch Phenylphenol und die mehrwertigen Phenole (z.B. 1,4-Dihydroxybenzol) zu nennen. Ein weiterer Vertreter der Phenole ist das **Bisphenol A** (siehe Kapitel 4.5.10).

Da diese Vielzahl an Einzelverbindungen schwer analytisch zu fassen ist, werden Phenole häufig analytisch als Summe (z.B. wasserdampflichtige Phenole) bestimmt. Trotz der Un-

terschiedlichkeit der Einzelverbindungen lassen sich zwei Grundeigenschaften der Phenole feststellen: Sie reagieren schwach sauer und viele Verbindungen haben eine hohe organoleptische Wirkung (Geschmack, Geruch) /Koppe und Stozek 1998/.

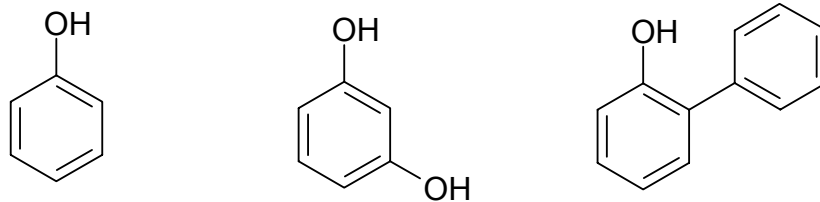


Abbildung 3-8: Chemische Struktur von Phenol, 1,3-Dihydroxybenzol und 2-Phenylphenol

Phenole wurden in die Liste der zu meldenden Schadstoffe im Kompartiment Wasser zur Erstellung eines Europäischen Schadstoffregisters (EPER) aufgenommen /EU Kommission 2000/.

Für Trinkwasser existiert ein EU-Richtwert für Phenole von 0,5 µg/l /Makepeace et al. 1995/. Aus den USA werden Vorgaben für Oberflächengewässer von 2,56 bis 10,2 mg/l genannt /Makepeace et al. 1995/.

Nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung dürfen im Bodensickerwasser Phenol-Prüfwerte (< 20 µg/l) für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser nicht überschritten werden /BBodSchV 1999/.

Die vielfältigen möglichen **Wirkungen** aller Einzelverbindungen sollen hier nicht beschrieben werden (siehe bei den Einzelstoffen).

Die Einzelverbindung Phenol, die auch die Grundstruktur aller Phenole darstellt, wirkt als starkes Protoplasmagift, weshalb es auch als Desinfektionsmittel eingesetzt wurde. Phenol gilt als Giftstoff; bei wiederholten Anwendungen werden neuro-, immuno-, nephro-, und hämatotoxische Effekte beobachtet /URömpp 2000/.

In aquatischen Systemen werden NOEC-Werte von 0,16 bis 100 mg/l gefunden. Phenol ist relativ leicht abbaubar und akkumuliert in aquatischen Organismen nicht /URömpp 2000/.

Phenole können aus natürlichen Quellen stammen, z.B. den menschlichen Ausscheidungen; der Hauptteil kommt aber aus dem industriellen Bereich. Phenole wurden bzw. werden als Desinfektionsmittel verwendet (z.B. Phenol, Alkylphenole, Arylphenole, Chlorphenole). Im Hinblick auf das Aufkommen und die Verteilung von Phenolen können allgemeine Aussagen nicht getroffen werden. Auch die Abbaubarkeit ist stark vom strukturellen Aufbau abhängig, deshalb ist eine pauschale Einschätzung schwer möglich.

Punktuelle Eintragspfade der Einzelverbindung **Phenol** sind Einleitungen aus der Produktion und Verarbeitung (Abwässer aus Mineralölverarbeitung, Lederindustrie und Stahlindustrie u.a.). Diffuse Einträge stammen aus Auswaschungen von Straßenbelägen und bitumenhalti-

gen Dichtmassen und Phenolharzen. Weiterhin kann Phenol als Metabolit von verschiedenen Verbindungen auftreten /Kollotzek et al. 1998/.

Punktuelle Einträge von **2-Phenylphenol** stammen aus der Produktion, der Verarbeitung (Industrieabwässer, Papierrecycling u.a.) und der Verwendung als Desinfektionsmittel. Diffuse Einträge können aus Auswaschungen von bitumenhaltigen Straßenbelägen und Kunststoffen kommen /Kollotzek et al. 1998/.

Einzelverbindungen der **mehrwertigen Phenole** (z.B. Bisphenol A (siehe Kapitel 4.5.10), Hydrochinon, Pyrogallol) können aus diffusen Einträgen aus der Verwendung herrühren. Hier sind z.B. Haarfärbemittel und photographische Entwickler zu nennen /Kollotzek et al. 1998/.

Es sind nur wenige Messprogramme zum Aufkommen von **Phenolen** im Abwassersystem verfügbar.

Im **Niederschlag** werden Konzentrationen an **Gesamt-Phenolen** von 0,68 bis 59,7 µg/l gemessen /Levsen und Behnert 1990/. Weitere Ergebnisse zu Phenolgehalten in Niederschlägen finden sich bei Förster /1996/ und Leuenberger et al. /1988a und b/.

Makepeace et al. /1995/ geben in einer Literaturzusammenstellung zu **Oberflächenabflüssen** Phenolkonzentrationen von 3 bis 10 µg/l an. Die Relevanz für Mensch und aquatische Lebensgemeinschaften ist nach Meinung der Autoren gegenwärtig nicht einschätzbar.

In Kopenhagen wurden in **Misch- und Trennsystemabflüssen** Phenolgehalte von 5 bis 7 µg/l gemessen /Harremoes und Johansen 1986/, in einem Regenwasserkanalabfluss in Kanada (Sault Ste. Marie, Ontario) 13,7 µg/l /Marsalek 1990/.

3.2.5 Chlorphenole

Die Chlorphenole umfassen eine Stoffgruppe mit einer Phenolgrundstruktur und der möglichen Chlorierung an fünf C-Positionen des aromatischen Rings. Sie gehören ebenfalls zu der Gruppe der CKW (s.o.). In diesem Kapitel werden die wichtigsten Chlorphenole (2-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, Pentachlorphenol (PCP) und die substituierten Chlorphenole (4-Chlor-3-Methyl-Phenol (PCMP)) beschrieben.

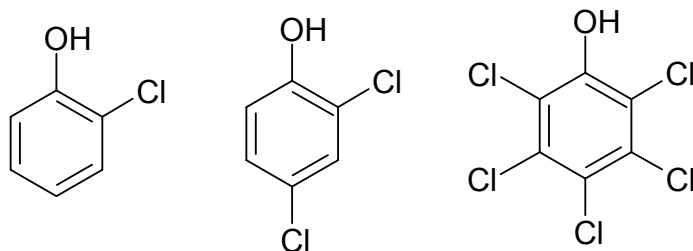


Abbildung 3-9: Struktur der Verbindungen 2-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, und Pentachlorphenol (PCP)

Stoffeigenschaften

Die Einzelverbindungen der Chlorphenole haben stark variierende Eigenschaften /Koch 1989, URömp 2000/. So weisen die niedrig substituierten Verbindungen (z.B. 2-Chlorphenol) nur eine mäßige Sorptionstendenz auf; diese ist bei den höherchlorierten Verbindungen (z.B. PCP) sehr stark ausgeprägt.

	2-Chlorphenol	2,4 DCP	PCP	
log K _{ow}	2,19	2,75	5,01	[-]
Wasserlöslichkeit	28.000	4.400	0,02*	[mg/l bei 20°C]

*: stark pH-abhängig

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Für das **Pentachlorphenol** existieren Vorgaben in der PCP-Verbotsverordnung /PCP-VO 1989/, die inzwischen von der Chemikalienverbotsverordnung /ChemVerbotsV 1996/ und der Gefahrstoffverordnung /GefStoffV 1999/ abgelöst worden ist. Nach diesen Vorgaben ist in Deutschland die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von PCP und PCP-haltigen Stoffen verboten /Kollotzek et al. 1998, LUA NRW 1999/ (siehe Tabelle 3-10).

Tabelle 3-10: Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für einige Chlorphenole

[µg/l]	2-Chlorphenol	2,4-Dichlorphenol	4-Chlor-3-Methylphenol (PCMP)	Pentachlorphenol (PCP)	Literatur
EU, Gewässer, WRRL, prioritäre Stoffe				X ²	/EU Kommission 2001a/
EU, Gewässer, EWG 76/364				2,0	/UBA 2001b/
Kanada, Gewässer	7	0,2		0,5	/Makepeace et al. 1995/
	(geschmackliche Gründe)	(geschmackliche Gründe)			
D, Gewässerziel-VO Bund (Entwurf) und Baden-Württemberg	10	10	10		/UBA 2001b/
	(auch für 3- und 4-Chlorphenol)				
D, ZV IKSR, Gewässer				0,1	/UBA 2001b/
				Schutzgut TW	
D, UBA, Liste gewässerrelevanter Stoffe				X	/UBA 1995/
				relevant für Schwebstoffe	
D, WHG, Wassergefährdungsklassen	WGK 2	WGK 3	WGK 2	WGK 3	/VwVws 1999/
D, Boden, Prüfwerte Aufnahme Boden-Mensch (unterteilt nach Nutzung)				50-250	/BBodSchV 1999/
				[mg/kg TS]	

ZV-IKSR: Zielvorgaben Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (Aktionsprogramm Rhein); ZV-IKSE: Zielvorgaben Internationale Kommission zum Schutz der Elbe; ZV-LAWA: Zielvorgaben Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser; WHG: Wasserhaushaltsgesetz; WRRL: Wasserrahmenrichtlinie; TW: Trinkwasser; *2 Prioritäre Stoffe nach EG-Wasserrahmenrichtlinie mit Überprüfung zur Einordnung als gefährliche Stoffe

Wirkungen

In der Gruppe der Chlorphenole nimmt die Toxizität grundsätzlich mit zunehmendem Chlorierungsgrad zu. Allgemein können Chlorphenole beim Menschen verschiedene Arten von Hautkrankheiten hervorrufen /Antusch 2002/.

Pentachlorphenol ist ein starkes Zellgift, im Tierversuch ist es eindeutig carcinogen. Es reichert sich beim Menschen in Leber und Niere an /URömpf 2000/. Beim Pentachlorphenol sind möglicherweise einige Wirkungen auf Verunreinigungen mit Dioxinen zurückzuführen. Akute Wirkungen im Gewässer werden bei Gehalten von 20 bis 600 µg/l mit einer starken pH-Abhängigkeit beobachtet, chronische Wirkungen in Konzentrationsbereichen von 57 bis 240 µg/l /Makepeace et al. 1995/.

Nach Einschätzung der UMK-AG /1997/ weist Pentachlorphenol eine hohe akute Säugertoxizität auf. Des Weiteren ist PCP teratogen, carcinogen und hat eine hohe Ökotoxizität, Bioakkumulationsfähigkeit und Persistenz. Trotzdem wird es für den Klärschlamm in die Klasse II (Stoffe mit geringer Relevanz) eingestuft, da die Gehalte in Klärschlämmen gering sind /UMK-AG 1997/.

Bei aquatischen Lebensgemeinschaften werden akute Wirkungen für das **2-Chlorphenol** ab Konzentrationen von 2,1 bis 20,17 mg/l angegeben /Makepeace et al. 1995/. Neben den ökotoxischen Wirkungen spielen für die Grenzwertfindung in Trinkwasser und Gewässer auch geschmackliche Gründe eine Rolle.

Nach Einschätzung der UMK-AG ist das **2,4-Dichlorphenol** für den Klärschlamm von einer geringen Bedeutung, da die Gehalte im Klärschlamm sehr niedrig sind. Die Säugertoxizität (akut) wird als mittel, die Ökotoxizität als hoch (WGK 3) eingeschätzt /UMK-AG 1997/. Ein Wertebereich für akute Wirkungen im Gewässer wird mit 1,5 bis 8,3 mg/l angegeben, chronische Wirkungen beginnen ab ca. 0,365 mg/l /Makepeace et al. 1995/.

Für das **2,4,6-Trichlorphenol** wird die akute Säugertoxizität mittel und die aquatische Ökotoxizität hoch (WGK 3) eingeschätzt. Des Weiteren sei die Bioakkumulation hoch, während die Persistenz als mittel angesehen wird /UMK-AG 1997/. LC₅₀-Werte für Fische liegen bei 3.000 µg/l /Koppe und Stozek 1998/. 2,4,6-TCP wurde im Zusammenhang mit dem Seveso-Unglück sehr bekannt. Hier war es die Vorstufe bei der Bildung des hochgiftigen Dioxins (TCDD).

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Chlorphenole haben auf Grund ihrer bioziden Wirkungen ein sehr weites Anwendungsspektrum. Sie werden weltweit noch als Agrochemikalien (Fungizide, Herbizide, Insektizide u.a.) und als Desinfektionsmittel eingesetzt. Ferner finden sie vielfältige Verwendung in der chemischen Industrie, z.B. bei der Farbstoffsynthese, und der pharmazeutischen Industrie. Auch in Abwässern der Zellstoffindustrie (z.B. 2-Chlorphenol) wurden sie in der Vergangenheit gefunden /Makepeace et al. 1995/. Weltweit und insbesondere in Deutschland sind die hergestellten Mengen in den letzten Jahren stark rückläufig. So werden die Verbindungen 2,4-DCP und 2,4,6-TCP in Deutschland nicht mehr produziert /UMK-AG 1997, Kollotzek et al. 1998/.

Beim **2,4-Dichlorphenol (2,4-DCP)** dominierten in der Vergangenheit neben Abwassereinträgen aus der Produktion und der Verarbeitung diffuse Einträge durch Verunreinigungen in Herbiziden. Weiterhin kann 2,4-DCP als Metabolit von Phenoxyherbiziden auftreten; hierdurch kann diese Verbindung auch weiterhin in Oberflächenabflüssen (siehe auch Kapitel Herbizide) vorkommen /Kollotzek et al. 1998/.

Abwasserrelevant ist das heute noch in Krankenhäusern eingesetzte Desinfektionsmittel **4-chlor-3-methyl-Phenol (PCMP)**. Dieses in Deutschland produzierte Chlorphenol ist als Konservierungsstoff in Kosmetika zugelassen /Kollotzek et al. 1998/. Zusammen mit Einträgen aus der Produktion ist hier mit weiteren Emissionen in die Abwasserentsorgungssysteme bzw. in die Fließgewässer zu rechnen.

Beim **Pentachlorphenol (PCP)** sind auf Grund der erlassenen rechtlichen Regelungen aus Produktion und Verarbeitung keine neuen Einträge zu erwarten. Allerdings können Sekundärquellen wie Altlasten aus früheren Anwendungen (z.B. in Holzschutzmitteln) oder der Import von behandelten Waren (z.B. Leder) weiterhin zu Einträgen führen /Kollotzek et al. 1998/.

Insgesamt sind nur wenige Daten zum Aufkommen der Chlorphenole in den Bereichen des urbanen Wasserkreislaufs vorhanden.

In **Schneeproben** wurden 2,4-Dichlorphenolkonzentrationen von 9 bis 48 ng/l, 2,4,5-Trichlorphenolkonzentrationen von 12 bis 171 ng/l und Pentachlorphenolgehalte von 10 bis 19 ng/l gefunden /Fingler et al. 1994/.

Eine Literaturzusammenstellung über Chlorphenolgehalte in **Oberflächenabflüssen** wurde von Makepeace et al. /1995/ veröffentlicht. Die Autoren nennen 2-Chlorphenolkonzentrationen von 2 µg/l, für das Pentachlorphenol wird ein Bereich von 1 bis 115 µg/l angegeben. Die Relevanz von 2-Chlorphenol aus Oberflächenabflüssen wird für den Menschen und aquatische Lebensgemeinschaften gering eingeschätzt. Beim Pentachlorphenol wird sie wegen möglicher Verunreinigungen, z.B. mit Dioxinen, als moderat eingeschätzt /Makepeace et al. 1995/.

In einem älteren Messprogramm in den Niederlanden (6 Kläranlagen) wurden in **Kläranlagenzuläufen** Pentachlorphenolgehalte von 0,46 bis 0,76 µg/l und 2,4,6-Trichlorphenolgehalte von < 0,1 bis 0,16 µg/l gemessen. Die Konzentrationen der **Kläranlagenabläufe** lagen beim PCP bei 0,19 bis 0,65 µg/l und beim 2,4,6-TCP bei 0,04 bis 0,22 µg/l. In **Klärschlamm** wurden PCP-Konzentrationen von < 0,05 bis 0,3 mg/kg TS gemessen. Die Rückhalteleistungen für verschiedene Chlorphenole schwanken je nach Einzelverbindung und liegen bei ca. 17 bis 36 % /van Luin und van Starckenburg 1984, Scrimshaw und Lester 2003/. Neuere Untersuchungen in Kläranlagen zeigen die sinkende Bedeutung von PCP im Abwassersystem. Im Zulauf von zwei Kläranlagen aus NRW werden lediglich ca. 0,05 µg/l PCP gefunden, im Ablauf ca. 0,03 µg/l. In den Klärschlamm werden PCP-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze (< 10 mg/kg TS) detektiert /MUNLV 2004/.

In Kläranlagenabläufen in Deutschland werden heute nur noch sehr geringe Gehalte gemessen. So wurden in Sachsen in den Untersuchungsjahren 2002 bis 2004 für einige Chlorphenole (2,3,4-Trichlorphenol, 2,4-Dichlorphenol u.a.) nur noch Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen detektiert /LAWA 2005/.

Der Rückhalt von PCP in Kläranlagen wird vorwiegend dem Feststoffrückhalt zugesprochen, obwohl unter günstigen Bedingungen (optimierte Adaption der Mikroorganismen im Labor) auch ein biologischer Abbau nachgewiesen wurde /Langford und Lester 2003, MUNLV 2004/.

Chlorierte Phenole adsorbieren relativ leicht an die **Sielhaut** von Kanälen. Allerdings desorbieren sie im Vergleich zu anderen organischen Schadstoffen (z.B. PAK) auch wesentlich leichter. Im Mittel werden in Sielhäuten 2,4-DCP-Konzentrationen von 0,15 mg/kg TS (Gewerbegebiete) gefunden, in Wohngebieten liegt dieser Wert bei 0,06 mg/kg TS /Antusch 2002/.

Insgesamt ist eine deutliche Reduktion der PCP-Belastung in deutschen **Gewässern** festzustellen /LUA NRW 1999/. Im Rhein wird PCP der Gruppe 3 zugeordnet, in der Stoffe zusammengefasst werden, die die Zielvorgaben erreicht bzw. deutlich unterschritten haben /IKSR 2002/. „Normale“ PCP-Gehalte in Gewässern liegen zwischen $< 0,1 \mu\text{g/l}$ bis $> 2 \mu\text{g/l}$ /URömpf 2000/.

Fazit

Die Stoffgruppe der Chlorphenole ist durch stark variierende Stoffeigenschaften und Wirkungen gekennzeichnet. Die Einzelverbindung Pentachlorphenol hat die höchste toxikologische Relevanz.

Aufgrund verschiedener rechtlicher Regelungen zur Einschränkung bzw. zum Verbot der Produktion und der Verwendung sind die in Gewässer eingetragenen Mengen in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen.

Im Abwassersystem ist ebenfalls mit sinkenden Belastungen zu rechnen, da sowohl im häuslichen Bereich (z.B. Desinfektionsmittel) als auch bei den industriellen Indirekteinleitern Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Verminderung durchgeführt wurden.

Dennoch ist bei einigen Wirkstoffen (z.B. 4-Chlor-3-methyl-Phenol als Desinfektionsmittel) mit einem weiteren Eintrag zu rechnen. Des Weiteren können auch in Deutschland verbotene Verbindungen durch den Import von chlorphenolbehandelten Produkten (z.B. Pentachlorphenol) wieder in den Stoffkreislauf eingeschleust werden.

3.2.6 BTXE (Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol)

BTXE ist eine Abkürzung für die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, die Xylol und Ethylbenzol. BTXE-Verbindungen werden in Benzin zur Erhöhung der Oktanzahl sowie als Lösungsmittel verwendet. Des Weiteren sind sie wichtige Ausgangsverbindungen für die chemische Industrie. Alle BTXE-Aromaten sind charakteristisch riechende und leicht brennbare Flüssigkeiten /URömp 2000/.

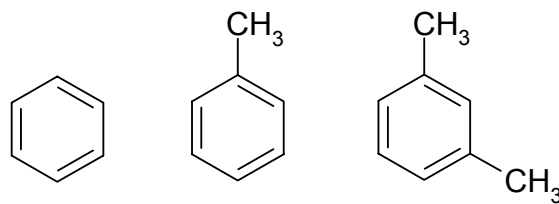


Abbildung 3-10: Chemische Struktur der Verbindungen Benzol, Toluol und m-Xylol

Stoffeigenschaften

Die Gruppe der BTXE-Verbindungen zeichnet sich vor allem durch ihre hohe Flüchtigkeit aus. Die log K_{ow}-Werte liegen für Benzol zwischen 1,95 und 2,13 und für Toluol bei 2,69 /Makepeace et al. 1995/.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Benzol ist als prioritäre Substanz in der EG-Wasserrahmenrichtlinie genannt /EU Kommission 2001a/. Der kürzlich publizierte AA EQS Wert (annual average environmental quality standard for inland waters) für Benzol liegt bei 1,7 µg/l; im Maximum (MAC EQS) werden 49 µg/l toleriert /RL-EC/QS 2004/.

Benzol, Toluol, Xylol und Ethylbenzol sind als BTXE-Parameter in die Liste der zu meldenden Schadstoffe im Kompartiment Wasser zur Erstellung eines Europäischen Schadstoffregisters (EPER) aufgenommen worden /EU Kommission 2000/.

Für Benzol und Toluol werden im Nordamerikanischen Raum Trinkwassergrenzwerte von 5 bis 10 µg/l (Benzol: USA) und 25 µg/l (Toluol: Kanada) vorgegeben; die Vorgaben für Gewässer schwanken zwischen 300 µg/l (Benzol: Kanada) und 5.300 µg/l (Benzol: USA). Für das Toluol liegen die entsprechenden Werte zwischen 300 µg/l (Kanada) und 17.500 µg/l (USA) /Makepeace et al. 1995/.

In Deutschland wird Benzol in die Wassergefährdungsklasse 3 eingeordnet, Toluol und die Xylol werden in die Wassergefährdungsklasse 2 eingestuft /VwVws 1999/.

Die Vorgaben der IKS (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins) für die Verbindung Benzol liegen für das Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften bei 2 µg/l /DKRR 2001b/. Derzeit wird Benzol wegen sehr geringer Gehalte als nicht mehr rheinrelevant gese-

hen /DKRR 2001b/. Im Entwurf der Verordnung zur Verringerung der Gewässerverschmutzung des Bundes werden für Benzol, Toluol und die Xylole Qualitätsziele von jeweils 10 µg/l genannt /UBA 2001/.

Der Grenzwert für Benzol in der Trinkwasser-VO beträgt 1 µg/l /TrinkwV 2001/.

In der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung werden für das Bodensickerwasser Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser von < 20 µg/l BTXE (Summe leichtflüchtiger aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole) angegeben. Für die Einzelverbindung Benzol liegt dieser Prüfwert bei 1 µg/l /BBodSchV 1999/.

Wirkungen

Viele BTXE-Verbindungen wirken am **Menschen** inhalativ; es treten Müdigkeit aber auch Rauschzustände auf. Während Toluol und die Xylole als nicht carcinogen gelten, ist Benzol ein krebserzeugender und erbgutverändernder Gefahrstoff, der stark knochenmark- und blutschädigend wirkt /URömpp 2000/.

Im **Gewässer** werden akute Wirkungen (LC₅₀ Fisch) für das Benzol ab 46 mg/l, für das Toluol ab 58 mg/l und für das m-Xylol ab 165 mg/l festgestellt /URömpp 2000/. Makepeace et al. /1995/ berichten über akute Benzolwirkungen ab 5,3 mg/l; für das Toluol liegt dieser Wert zwischen 5,46 und 240 mg/l. Chronische Toluolwirkungen treten ab Konzentrationen von 4,3 mg/l auf /Makepeace et al. 1995/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Die Quellen von BTXE-Verbindungen sind Verkehrsemissionen, Kokereien, Pyrolyseprozesse, Mineralölindustrie und die chemische Industrie /Makepeace et al. 1995/. Unter aeroben Bedingungen ist der biologische Abbau relativ gut, im anaeroben Bereich geringer. Dies wird als Grund für erhöhte Gehalte im Klärschlamm angesehen.

BTXE-Verbindungen werden vorwiegend luftseitig transportiert. In Deutschland wurden in der **Atmosphäre** nach einer Zusammenstellung von Brauer /1996/ Konzentrationen von 1,6 bis 14,5 µg/m³ (Benzol) und 3,6 bis 36,9 µg/m³ (Toluol) gefunden.

Im **Niederschlag** werden nach Pankow et al. /1997/ 32 ng/l Benzol nachgewiesen. Nach Schleyer et al. /1991, zitiert in Hütter und Remmler 1997/ werden im Niederschlag Toluol-Konzentrationen von < 15 bis 200 ng/l und Xylol-Konzentrationen von < 15 bis 200 ng/l gemessen.

In einer Literaturzusammenstellung von Makepeace et al. /1995/ werden für **Oberflächenabflüsse** Benzolkonzentrationen von 3,5 bis 13 µg/l und Toluolkonzentrationen von 9 bis 12 µg/l angegeben. Die Autoren schätzen die Relevanz für Mensch und aquatische Lebensgemeinschaften als gering ein.

Im Abwasserbereich wurden nur sehr wenige Messungen durchgeführt. In einer schwedischen **Kläranlage** (550.000 EW) wurden im Zulauf (Benzol: 0,1 bis 5 µg/l; Toluol: 0,1 bis 5 µg/l; Xylol: 2 bis 26 µg/l) und im Ablauf (Benzol: < 0,5 µg/l; Toluol: < 0,5 µg/l; Xylol: < 0,2 µg/l) BTXE-Gehalte bestimmt /Paxeus et al. 1992/.

„Normale“ Belastungen in kommunalem Abwasser werden für das Toluol mit 1 bis 10 µg/l und für das Xylol mit 1 bis 10 µg/l angegeben /Koppe und Stozek 1998/. In Abwässern der Petrochemie bzw. von Raffinerien können Benzolkonzentrationen bis zu 7.000.000 µg/l und Toluolkonzentrationen bis zu 4.000.000 µg/l auftreten /URömpf 2000/.

Dass erhöhte Gehalte in bestimmten Abwässern vorkommen, zeigen die Untersuchungen von Paxeus /1996b, zitiert in Thornton et al. 2001/. Hier wurden in Abwässern einer Autowaschanlage Benzolgehalte von 10 bis 20 µg/l und Toluolgehalte von 50 bis 80 µg/l gefunden. In einem neueren Untersuchungsprogramm aus Sachsen (2002-2004) wurden in Kläranlagenabläufen überwiegend BTXE-Konzentrationen (o-Xylol, Benzol u.a.) unterhalb der Bestimmungsgrenzen von 1 µg/l gefunden /LAWA 2005/. Mit dem Verbleib von BTXE-Verbindungen in Kläranlagen beschäftigt sich eine Untersuchung von Melcer et al. /1999, zitiert in Thornton et al. 2001/. Danach wird der Rückhalt von Toluol zu 1,2 % über Strippung und zu 98,6 % über biologischen Abbau erreicht; beim p,m-Xylol liegen diese Werte in ähnlichen Größenordnungen (Strippung: 1,3 %; biologischer Abbau: 98,1 %).

Im **Klärschlamm** werden vergleichsweise hohe BTXE-Gehalte gefunden. Nach ATV /1991/ liegen die Benzolkonzentrationen bei ca. 1,5 mg/kg TS und die Toluolkonzentrationen zwischen 15 und 24 mg/kg TS. In einer Literaturzusammenstellung von Brauer /1996/ werden für deutsche Klärschlämme mittlere Benzolgehalte von 0,5 mg/kg TS (0,02 bis 20 mg/kg) und Toluolgehalte von 15 mg/kg TS (0,04 bis 19.200 mg/kg) genannt.

In oberirdischen **Gewässern** treten BTXE-Verbindungen in Konzentrationsbereichen von 0,1 bis 1 µg/l auf /URömpf 2000/. Im Rhein (2000) werden Maximalgehalte für Benzol (0,26 µg/l), Toluol (0,13 µg/l) und m,p-Xylol (0,11 µg/l) angegeben. In der Lippe lag der maximale Benzolgehalt im Jahr 2000 bei 0,2 µg/l /LUA NRW 2002/.

Fazit

Im Abwassersystem spielen BTXE-Verbindungen allgemein nur eine untergeordnete Rolle, da sie überwiegend in der Gasphase vorliegen oder in der Klärwerkspassage biologisch abgebaut werden. Die zu erwartenden Einträge aus den Abwasserentsorgungssystemen sind damit, von Ausnahmen (Autowaschanlagen) abgesehen, sehr gering.

3.2.7 Moschusverbindungen

Moschusstoffe sind eine Gruppe von Einzelverbindungen, die vor allem als synthetische Parfümgrundstoffe eingesetzt wurden. Dominant ist das Moschus-Xylol (67 %), weitere Verbindungen sind das Moschus-Keton, das Moschus-Ambrette, das Moschus-Mosken und das Moschus-Tibeten. Heute werden zunehmend die polycyclischen Verbindungen (z.B. AHTN: 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin) eingesetzt. Allen Verbindungen gemeinsam ist die geringe Wasserlöslichkeit, die hohe Lipophilie und die geringe Abbaubarkeit /Ternes et al. 2003/.

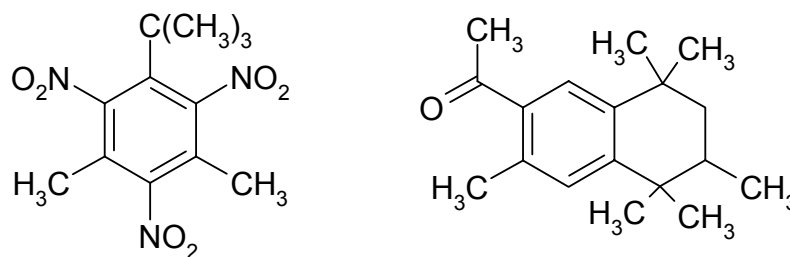


Abbildung 3-11: Chemische Struktur von Moschus-Xylol und AHTN

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Da Moschus-Xylol strukturell ähnlich zum Sprengstoff TNT (Trinitrotoluol) ist, gilt es nach Sprengstoffgesetz als explosionsgefährlich /Kollotzek et al. 1998/. Die meisten Regelungen betreffen allerdings den Haupteinsatz in Kosmetika und Waschmitteln. In Japan wurde auf Grund erhöhter Gehalte in Fischen sehr früh (80er Jahre) der Einsatz von Moschusverbindungen verboten /Kollotzek et al. 1998/. In Deutschland ist laut Kosmetik-Verordnung der Einsatz von Moschus-Ambrette, Moschus-Mosken und Moschus-Tibeten in Kosmetika verboten. Für Moschus-Keton und Moschus-Xylol existieren zugelassene Höchstmengen im Produkt /Kosmetik-VO 1997/.

Wirkungen

Es gibt Hinweise auf carcinogene Wirkungen von Moschus-Xylol an Mäusen, weiterhin ist der Biokonzentrationsfaktor sehr hoch und in gleichen Größenordnungen wie bei den PCB /Kollotzek et al. 1998/.

Die Einschätzung der Relevanz von Moschus-Xylol für Klärschlamm ergab eine Einstufung in Klasse III (Stoffe mit Informationsbedarf) wegen hoher Persistenz und unzureichender Datenlage zu Gehalten im Klärschlamm. Die akute Säugertoxizität von Moschus-Xylol wird zwar als gering bezeichnet, es besteht aber ein Verdacht auf eine endokrine Wirkung. Weiterhin wurden die Ökotoxizität (aquatisch) und die Bioakkumulation hoch eingestuft /UMK-AG 1997/.

Die Risikoabschätzung gemäß Technical Guidance Document (TGD) ergibt PNEC-Konzentrationen für das Moschus-Xylol von 1,1 µg/l und für das Moschus-Keton von 6,3 µg/l. Dieser Wert beläuft sich beim AHTN auf 3,5 µg/l. Die berechneten PEC/PNEC-Verhältnisse weisen gegenwärtig nicht auf ein erhöhtes toxisches Risiko hin /Ternes et al. 2003, OSPAR 2000/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Moschusverbindungen werden vor allem als synthetisch hergestellte Parfümgrundstoffe in Kosmetika und Waschmitteln eingesetzt. Ferner finden sie Verwendung als Geschmacksstoffe, Pestizide und Sprengstoffe. Entsprechend ihrem Haupteinsatz finden sich Moschusverbindungen vor allem im Schmutzwasser und gelangen von dort in Kläranlagen. Auf Grund ihrer stofflichen Eigenschaften wird überwiegend von einer Sorption an den Schlamm ausgegangen. Ein biologischer Abbau im Klärprozess ist von untergeordneter Bedeutung /Kollotzek et al. 1998/.

Neuere Untersuchungen in 17 bayerischen Kläranlagen zeigen, dass Nitromoschusverbindungen, wie das Moschus-Xylol, bereits von den Ersatzstoffen der polycyclischen Moschusverbindungen verdrängt wurden. Diese machen im Vergleich zu den Nitroverbindungen bereits über 90 % der gesamten Moschusbelastung aus. Weiterhin wird aus den Ergebnissen deutlich, dass die Konzentrationen für die betrachteten Kläranlagen nur gering schwanken, ein Hinweis für den gleichmäßigen Eintrag durch das häusliche Schmutzwasser /Metzner 2003/.

Diese Tendenz wird durch neuere Untersuchungen aus NRW bestätigt. Hier fanden sich im Zulauf von zwei Kläranlagen Konzentrationen an Moschus-Keton von 68 bis 115 ng/l, während diese für den polycyclischen Ersatzstoff HHCB (1,3,4,6,7,8,-Hexahydro-4,6,6,7,8,8,-hexamethyl-cyclopenta-(g)-2-benzopyran) bei 2.400 bis 4.600 ng/l lagen. Beide Verbindungen wurden in den Kläranlagen gut zurückgehalten, vorwiegend durch den Prozess der Sorption an den Klärschlamm (Moschus-Keton: 50 bis 80 %; HHCB: 64 bis 75 %) /MUNLV 2004/. Auch in Kläranlagenabläufen in Hessen (Untersuchungsjahr 2000) werden HHCB-Konzentrationen von 780 ng/l detektiert /LAWA 2005/.

Durch den Eintrag aus Kläranlagen werden auch in Oberflächengewässern signifikante Mengen an Moschus-Duftstoffen gefunden. So wurden im Jahr 1996 in Gewässern im Raum Berlin HHCB-Konzentrationen von 0,8 µg/l (max. 12,5 µg/l) festgestellt /Heber et al. 1999, zitiert in Ternes et al. 2003/.

Fazit

Durch den Haupteinsatz als Inhaltstoffe in Kosmetika und Waschmitteln werden Moschusverbindungen vorwiegend im Schmutzwasser gefunden. Es gibt nur wenige Untersuchungen zu Mischwasser bzw. Mischwasserüberläufen.

In der Klärwerkspassage wird überwiegend von einer Anreicherung im Klärschlamm ausgegangen. Die Auswirkungen möglicher Belastungen aus dem Klärschlamm auf das Boden-/Grundwassersystem bei landwirtschaftlicher Verwertung sind bislang völlig unbekannt.

Bei einigen Nitromoschusverbindungen gibt es Hinweise auf endokrine Wirkungen und ein genotoxisches Potenzial. Trotz der geringen Datenlage zu Aufkommen und Wirkungen wird ein Verzicht auf Herstellung und Einsatz von Moschus-Xylol empfohlen /Kollotzek et al. 1998/. Dies hat bereits zu deutlich geringeren Belastungen in deutschen Kläranlagen geführt.

Die Ersatzstoffe - die **polycyclischen Moschusverbindungen (AHTD, HHCB u.a)**- sind bislang wenig im Abwassersystem untersucht. Sie stellen heute vermutlich den Hauptanteil an Moschusduftstoffen in Kläranlagenzu- und -abläufen dar.

In klärschlammgedüngten Böden in Baden-Württemberg werden bereits jetzt höhere Konzentrationen von AHTD und HHCB als in den Referenzbodenflächen ohne Klärschlammverwertung gefunden. Dies kann als deutlicher Hinweis auf eine mögliche Anreicherung dieser neuen Stoffgruppe im Boden angesehen werden /LfU BW 2003/.

Nach Einschätzung der SCCNFP (Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products) gelten die Stoffe AHTN (Tonalid) und HHCB (Galaxolid) in bestimmten Konzentrationen für den Menschen als weitgehend toxikologisch unbedenklich /SCCNFP 2002 a und b/. Neuere in vitro-Untersuchungen zeigen für AHTN und HHCB schwache estrogene bzw. antiestrogenen Wirkungen an. Es bedarf allerdings weiterer Untersuchungen zur Abklärung dieser Effekte /LfU BW 2003/. Über weitere mögliche ökotoxische Wirkungen liegen bislang sehr wenige Daten vor.

3.2.8 Bromierte Flammschutzmittel (Polybromierte Diphenylether, polybromierte Biphenyle, Bromphenole)

Die bromierten Flammschutzmittel finden eine weite Anwendung bei der Ausrüstung von Polymeren, insbesondere bei der Brandschutzausrüstung im Baubereich; ihre Produktion hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen. Es lassen sich additive und reaktive Flammschutzmittel unterscheiden. Die reaktiven Substanzen sind Reaktionspartner bei der Polymerisationsreaktion und werden in die Kunststoffmatrix eingebaut, deshalb sind sie vergleichsweise immobil und werden nur in geringem Umfang wieder abgegeben. Im Unterschied dazu werden additive Flammschutzmittel dem fertigen Polymer beigemischt; ein möglicher Eintrag in die Umwelt ist damit durch Auslaugung bzw. Auswaschung wesentlich erleichtert /Kollotzek et al. 1998/.

Bromierte Flammschutzmittel lassen sich in polybromierte Biphenyle, polybromierte Diphenylether und Bromphenole unterscheiden. Die polybromierten Biphenyle werden wegen der möglichen Entstehung der hoch toxischen polybromierten Dibenzofurane nur noch in geringem Umfang angewendet. Auch die Bromphenole werden nur noch in geringen Mengen produziert. Die dominante Substanzgruppe sind die **polybromierten Diphenylether (PBDE)** mit den wichtigen Einzelsubstanzen **Pentabromdiphenylether (PentaBDE)**, Octabromdiphenylether (OctaBDE) und Decabromdiphenylether (DecaBDE) /Kollotzek et al. 1998/. Die Wasserlöslichkeit von PentaBDE wird mit 13,3 µg/l angegeben, der log K_{OW}-Wert liegt bei 6,57 /BUWAL 2002/. Die polybromierten Diphenylether sind etwas besser biologisch abbau-

bar als die strukturell ähnlichen PCB-Verbindungen (s.u.). Viele stofflichen Eigenschaften sind aber weitgehend vergleichbar /Birkett 2003a, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

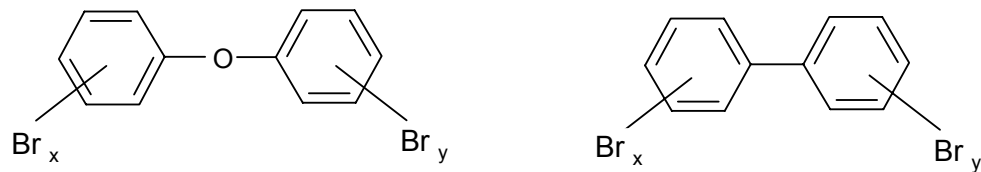


Abbildung 3-12: Grundstruktur von Polybromierten Diphenylethern und Polybromierten Biphenylen

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Die Einzelverbindung Pentabromdiphenylether (PentaBDE) ist als prioritäre gefährliche Substanz in der Liste der EG-Wasserrahmenrichtlinie aufgeführt /EU Kommission 2001a/. Der kürzlich publizierte AA EQS Wert für PentaBDE (annual average environmental quality standard for inland waters) liegt bei 0,0005 µg/l; im Maximum werden 1,4 µg/l toleriert /RL-EC/QS 2004/.

Des Weiteren sind die bromierten Diphenylether (PBDE) in die Liste der zu meldenden Schadstoffe im Kompartiment Wasser zur Erstellung eines Europäischen Schadstoffregisters (EPER) aufgenommen worden /EU Kommission 2000/.

Von einem Arbeitskreis in Österreich (AK CHÜZ Arbeitskreis Chemie Überwachung Ziele) zur Umsetzung der EG-WRRL wird für Oberflächengewässer eine Umweltqualitätsnorm von 0,5 µg/l (Summe pentabromierte Diphenylether) vorgeschlagen /AK CHÜZ 2003/.

Wirkungen

Mögliche Beeinträchtigungen aus PBDE-Belastungen ergeben sich vornehmlich aus der hohen Persistenz und Anreicherungsfähigkeit dieser Verbindungen. Für einige Einzelsubstanzen werden Hinweise auf estrogene Wirkungen diskutiert. Es sind bislang nur wenige Informationen zu Langzeitwirkungen und einer möglichen Krebserzeugung verfügbar /BUWAL 2002/.

Die Einschätzung von **Pentabromdiphenylether (PentaBDE)** der UMK-AG geht für den Klärschlamm von den folgenden Annahmen aus: Die akute Säugertoxizität wird als gering, die Bioakkumulation wegen der hohen BCF-Werte (> 10.000) als vermutlich hoch eingeschätzt. Es erfolgt eine Einstufung in Klasse III (Stoffe mit Informationsbedarf) wegen der hohen Persistenz und der unzureichenden Datenlage /UMK-AG 1997/.

Bei der Ökotoxizität von PentaBDE werden EC₅₀-Werte (Daphnien) bis 0,014 mg/l und NOEC (21-90 d) von 0,0053 bis 0,0089 mg/l angegeben /BUWAL 2002/. Einige Verbindungen der polybromierten Diphenylether zeigen in vitro eine estrogene Wirkung /Meerts et al. 2001, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

Weiterhin wird für das **DecaBDE** ein kanzerogenes Potenzial beschrieben /BUWAL 2002/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Die bromierten Flammschutzmittel sind Zusatzstoffe in verschiedenen Kunststoffen (5 bis 30 %), die als Brandschutzausrüstung im Bausektor verwandt werden (z.B. Dämmstoffe, Wand- und Deckenbeläge, Fassaden).

Punktuelle Quellen kommen aus der Produktion und der Verarbeitung (Industriekläranlagen, Kunststoffverarbeitung). Ein weiterer Eintrag wird der Verwendung (z.B. Auslaugung von Textilien, Fassaden, Wasserrohre) zugesprochen. Nach der Entsorgung (z.B. Deponierung von Elektrogeräten) können weitere Emissionen auftreten /Hale et al. 2001, zitiert in Birkett und Lester 2003/. Die Gruppe der **PBDE** werden als Precursor für Dioxine bei der Abfallverbrennung diskutiert.

Das **Tribromphenol** wird als Flammschutzmittel (Kunststoffe, Textilien) eingesetzt. Im Vergleich zu den anderen bromierten Flammschutzmitteln spielt es eine untergeordnete Rolle, was die Einsatzmengen angeht. Trotzdem wird es in Abläufen von Kläranlagen (0,06 µg/l) und in deutschen Gewässern (bis 0,05 µg/l) gefunden /Ternes et al. 1998b/.

Das **Tetrabrombisphenol** (TBBPA) wird ebenfalls als Flammschutzmittel eingesetzt. Es gilt als ökotoxikologisch relevant. In Klärschlämmen werden hohe Gehalte, auch in ländlichen Gebieten, bis 62,2 µg/kg TS gemessen (Mittel: 14 µg/kg TS) /Wizgall 2002/.

Untersuchungen in baden-württembergischen Kläranlagen ergaben eine hohe Anreicherung von **PBDE** im Klärschlamm (bis zu 460 µg/kg TS, Mittel: 100 µg/kg TS); im Ablauf sind nur noch geringe Gehalte feststellbar (< 1 ng/l) /Bolz et al. 2002, Wizgall 2002/. In weiteren Studien werden PBDE-Konzentrationen im Klärschlamm von 5 bis max. 70 µg/kg TS genannt /LfU BW 2003/. Die PBDE-Gehalte in schwedischen Klärschlämmen lagen unterhalb der Nachweisgrenze bis 450 µg/kg TS /Thornton et al. 2001, Oberg et al. 2002, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

In Kläranlagenabläufen werden PBDE bislang sehr wenig untersucht. Ein von 2002 bis 2004 durchgeführtes Messprogramm in Sachsen ergab PentaBDE-Konzentrationen von 0,0008 µg/l im Ablauf von 4 Kläranlagen /LAWA 2005/.

In Gewässersedimenten wird eine hohe Schwankungsbreite an PBDE-Konzentrationen von < 20 bis 1.700 µg/kg TS festgestellt /Birkett 2003b, zitiert in Birkett und Lester 2003/. In der wässrigen Phase von Oberflächengewässern (Baden-Württemberg) werden PBDE-Konzentrationen von 0,09 bis 0,71 ng/l gefunden /MUNLV 2004/.

Fazit

Entsprechend den Herkunftsmöglichkeiten ist das Auftreten von Einzelverbindungen der bromierten Flammschutzmittel in Schmutzwasser und Oberflächenabfluss möglich. Allerdings existieren bislang fast keine Messungen zu dieser Substanzgruppe.

In Kläranlagen wird aufgrund der Stoffeigenschaften eine vorwiegende Sorption an den Klärschlamm vermutet. Hohe PBDE-Gehalte in Fischen zeigen die signifikanten Anreicherungs-

fähigkeit dieser Substanz im aquatischen System an /Birkett 2003b, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

3.2.9 Chlorparaffine

Chlorparaffine sind ein Substanzgemisch von Polychlor-n-Alkanen mit unterschiedlichen Kettenlängen und individuell unterschiedlichen Chlorgehalten in den einzelnen Molekülen und unterschiedlichen Positionen der Chloratome innerhalb der Moleküle. Es können vier Gruppen unterschieden werden /Kollotzek et al. 1998/:

- C₁₀-C₁₃ (kurz) mit Chlorgehalten von 48-71 %
- C₁₄-C₁₇ (mittel) mit Chlorgehalten von 40-59 %
- > C₁₇ (lang, flüssig) mit Chlorgehalten von 26-59 %
- > C₁₇ (lang, fest) mit Chlorgehalten von 10-20 % bzw. 69-72 %

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Das von der OSPARCOM (Oslo-Paris Kommission zur Verhütung von Meeresverschmutzungen des Nordwestatlantiks) beschlossene Verbot kurzketziger Chlorparaffine bis 1999 und der Produktionsverzicht des einzigen deutschen Herstellers bis Ende 1998 werden zu einer deutlichen Reduktion der Einträge von Chlorparaffinen in Deutschland führen /Bundesumweltministerium 1999/.

In Deutschland ist durch eine Verordnung das Einsatzverbot von kurzketzigen Chlorparaffinen in der Metall- und Lederverarbeitung ab Mitte 2003 geplant.

Des Weiteren sind die Chloralkane (C₁₀-C₁₃) als prioritäre gefährliche Substanzen in die Liste der EG-Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen worden /EU Kommission 2001a/. Auch in der Liste der zu meldenden Schadstoffe im Kompartiment Wasser zur Erstellung eines Europäischen Schadstoffregisters (EPER) sind Chloralkane (C₁₀-C₁₃) aufgeführt /EU Kommission 2000/.

Von einem Arbeitskreis in Österreich (AK CHÜZ Arbeitskreis Chemie Überwachung Ziele) wird für Oberflächengewässer eine Umweltqualitätsnorm von 0,5 µg/l (Summe Chloralkane C₁₀-C₁₃) vorgeschlagen /AK CHÜZ 2003/.

Wirkungen

Bei den **Chlorparaffinen** gilt die Säugertoxizität (subchronisch) als hoch, da ein begründeter Verdacht auf eine carcinogene Wirkung besteht. Die aquatische Ökotoxizität wird ebenfalls als hoch eingeschätzt (WGK 3 für C₁₀-C₁₃, WGK 1 für C > 17). Die Einstufung in Klasse III (Stoffe mit Informationsbedarf) nach der Relevanz für Klärschlamm erfolgt wegen der hohen Persistenz und der unzureichenden Datenlage /UMK-AG 1997/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Die geschätzte Produktion in BRD (West) lag 1991 bei 20-30.000 t/a; die Tendenz ist stark rückläufig durch die Ankündigung verschiedener Unternehmen, die Produktion aufzugeben.

Chlorparaffine werden vorwiegend als sekundäre Weichmacher zusammen mit den primären Weichmachern (Phthalate) in Kunststoffen, vor allem bei Weich-PVC (Bodenbeläge u.a.), verwendet. Zusammen mit dem Einsatz als Additive in Lacken und Beschichtungen und Dichtmassen macht dies ca. 70 % des Chlorparaffineinsatzes aus. Die weiteren Anwendungen als Flammschutzmittel (beschichtete Textilien), in der Metallverarbeitung (Zusatz zu Ölen) und in Durchschlagpapieren (Lösemittel für Farben) machen ca. 30 % aus /Kollotzek et al. 1998/.

Mögliche Einträge in die Hydrosphäre stammen entsprechend den Einsatzgebieten vor allem von den kürzerkettigen Produkten und von Auswaschungen aus behandelten Kunststoffen, Lacken, Beschichtungen und Fahrbahnbelägen. Dadurch besteht die Möglichkeit zum Eintrag in die Abwassersysteme; Messungen zur Bestätigung dieser Vermutung liegen bislang nicht vor. Weitere Einträge können aus industriellen und gewerblichen Abwässern resultieren. Bei einer Behandlung dieser Abwässer ist von einer weitgehenden Verlagerung der meisten Chlorparaffine in den Klärschlamm auszugehen. Da diese industriellen Schlämme in Deutschland überwiegend verbrannt werden, sind hieraus weitere signifikante Einträge nicht zu erwarten. Vereinzelt können Chlorparaffine aus Deponien austreten /Kollotzek et al. 1998/.

In kommunalen Kläranlagen ist eine Anreicherung im Klärschlamm zu erwarten, aber bis auf Einzelnachweise sind hierzu bislang wenige Untersuchungen bekannt /Bundesumweltministerium 1999/. In einem industriellen Klärschlamm aus der Schweiz wurden 30 mg/kg TS und in einem Klärschlamm aus Neu-Ulm 65 mg/kg TS Chlorparaffine gefunden /Kollotzek et al. 1998/. Bei Aufbringung auf den Boden ist von einer geringen Abbaubarkeit und von einer geringen Mobilität vom Boden ins Grundwasser auszugehen.

In Fließgewässern in Deutschland (Lech) wurden Chlorparaffinkonzentrationen von 0,5 bis 1,2 µg/l (C₁₀-C₁₃) gefunden; im Sediment lagen diese bei 300 bis 700 µg/kg TS /MUNLV 2004/.

Fazit

Die Datenlage zum Aufkommen von Chlorparaffinen in den Teilsystemen der Abwasserentsorgungssysteme ist extrem gering. Deshalb sind Aussagen zu der Relevanz dieser Verbindungsklasse nicht zu treffen.

Der Ausstieg aus der Chlorparaffinproduktion des einzigen deutschen Herstellers und das Anwendungsverbot von kurzkettigen Chlorparaffinen aus dem Jahr 1999 lässt eine rückläufige Tendenz des Aufkommens in Deutschland erwarten. Die Gehalte von Sedimenten und Wasserphase von Oberflächengewässern zeigen bereits deutlich sinkende Tendenz /Kollotzek et al. 1998/.

3.2.10 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind Gemische aus Isomeren des Biphenyls, bei denen mehrere Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt wurden. Je nach Chlorierungsstufe fallen bei der Produktion Gemische mit Chlorgehalten zwischen 21 und 68 % an. PCB können als 209 verschiedene Kongenere auftreten. Die Einteilung erfolgt nach Ballschmiter mit Nummern (Nr. 1 bis 209) oder durch eine 4-ziffrige Kennzahl analog zum Handelsprodukt Arochlor /Römpp 1995/.

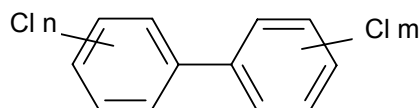


Abbildung 3-13: Chemische Grundstruktur von PCB-Verbindungen

Wichtige Stoffeigenschaftsgrößen

PCB sind Flüssigkeiten mit einem niedrigem Dampfdruck, einer hohen Viskosität und einer flammhemmenden Wirkung. Mit organischen Lösungsmitteln sind sie gut, mit wässrigen kaum löslich (Löslichkeit je nach Einzelverbindung zwischen 0,1 µg/l und 6 mg/l). Die Neigung zur Persistenz bzw. Bioakkumulation ist generell hoch und nimmt mit höherem Chlorgehalt zu. PCB haben eine hohe chemische und thermische Stabilität /URömpp 2000/.

Eine Untergruppe der PCB, die in jüngster Zeit besonders betrachtet werden, sind die sog. „dioxinähnlichen PCB“. Auf Grund des Fehlens eines Chloratoms in der ortho-Position (Position Nr. 2;2';6;6') liegen die Phenylringe in einer Ebene. Diese strukturelle Eigenschaft führt räumlich betrachtet zu einem planaren PCB-Molekül, das sich molekularbiologisch wie das ebenfalls planare 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) verhält. Das TCDD ist die toxikologisch relevanteste Dioxinverbindung und wurde durch das Seveso-Unglück weltbekannt (siehe Kapitel 3.2.11). Um die Toxizität der planaren PCB-Kongenere auszudrücken, wurden sog. Toxizitätsäquivalente (TEF) mit Bezug zum TCDD (TEF=1) eingeführt. Diese liegen für verschiedene non-ortho-PCB zwischen 0,01 und 0,1 /Fent 1998/.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

In Europa werden die Herstellung, Inverkehrbringung und Verwendung seit einigen Jahren durch mehrere Regelungen stark begrenzt. PCB gehören zu den Persistenten Organischen Schadstoffen (POP) und sind damit aufgeführt im Stockholmer Abkommen über Persistente Organische Schadstoffe /UBA 2003b/. Entsprechend ihrem überwiegenden Vorkommen in den festen Matrices der Umwelt sind PCB in der Bundesbodenschutzverordnung aufgeführt. Des Weiteren werden zukünftig Regelungen zur Entsorgung von PCB-haltigen Materialien an Bedeutung gewinnen. Ein Überblick über eine Auswahl an Vorgaben und Regelungen wird in Tabelle 3-11 gegeben.

Tabelle 3-11: Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben zu PCB-Verbindungen

Regelung	Summe PCB bzw. Einzelsubstanz	Literatur
D, Gefahrstoff-VO, Chemikalienverbots-VO (früher PCB-Verordnung)	Weitgehendes Verbot (Ausnahmen) der Herstellung, Inverkehrbringung und Verwendung	/GefStoffV 1999, Chem-VerbotsV 1996/
D, Altöl-Verordnung	Begrenzung des zulässigen PCB-Gehaltes für eine Altölaufbereitung oder Einstufung in Sonderabfall	/AltöIV 1987/
D, Gewässer, IKSR, Prioritäre Stoffe	gelistet	/UBA 2001b/
USA, Gewässer, EPA-Richtwert	0,014 µg/l (Summe)	/EPA 2002/
D, Trinkwasser-Verordnung	0,1 µg/l (Einzelsubstanz) 0,5 µg/l (Summe)	/TrinkwV 2001/
USA, Trinkwasser-Grenzwert	0,5 µg/l (Summe)	/Makepeace et al. 1995/
D, Klärschlamm, KS-Verordnung	0,2 mg/kg TS (Summe 6 Verbindungen)	/AbKlärV 1992/
EU, Klärschlamm, „Working document on sludge“	0,8 mg/kg TS (Summe 7 Verbindungen)	/EU 2000a/
D, Boden, Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung Prüfwerte für die direkte Aufnahme durch Mensch, unterteilt nach Flächennutzung	0,4-40 mg/kg TS (Summe 6 Verbindungen)	/BBodSchV 1999/
D, Bodensickerwasser, Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser	0,05 µg/l (Summe 6 Verbindungen)	/BBodSchV 1999/
D, Abfälle, LAGA Merkblatt	Entsorgung von PCB-haltigen Reststoffen und Abfällen	/LAGA 1992/
EU, Abfälle, Richtlinie 96/59/EG	Beseitigung PCB/PCT-haltiger Abfälle	/EU 1996c/

IKSR: Internationale Kommission zum Schutz des Rheins; LAGA: Länderarbeitsgemeinschaft Abfall

Wirkungen

Akute **humantoxische** Wirkungen von PCB sind eher gering. Im Vordergrund stehen die längerfristigen Wirkungen. Chronische Vergiftungen zeigen sich in einer Chlorakne oder Schäden am Leber- und Nervensystem. Diese Effekte werden im Zusammenhang mit möglichen Verunreinigungen mit Dioxinen diskutiert. Die Auswirkungen von PCB-Verbindungen am Menschen durch Massenvergiftungen infolge des Verzehrs von PCB-verunreinigtem Reisöl wurden 1968 in Japan (Yusho-Krankheit) und 1979 in Taiwan (Yu-Cheng) beobachtet. Auch hier wird eine Beteiligung von Dioxinen, die immer als Verunreinigungen in PCB vorkommen können, vermutet /URömp 1993/.

Weitere Wirkungen von PCB wurden am Tier im reproduktionstoxischen Bereich festgestellt. Einige Kongenere (di- und höher ortho-substituierte) weisen eine estrogene Aktivität auf, während die planaren non- und mono-ortho-substituierten PCB eine antiestrogene Wirkung aufweisen /Schäfer et al. 1996/.

Epidemiologische Studien brachten keinen Nachweis für eine carcinogene Wirkung beim Menschen /URömpf 1993/. Am Tier wurden bei PCB-Verbindungen mit einem Chlorgehalt von 60 % carcinogene Wirkungen festgestellt. PCB gelten dabei als sog. Tumorpromotoren /Fent 1998/. Insgesamt werden damit PCB als Stoffe mit einem begründeten Verdacht auf ein krebserzeugendes Potenzial eingestuft /URömpf 2000/.

Aus **ökotoxikologischer Sicht** werden akute Wirkungen im Gewässer ab ca. 2 bis 400 µg/l und chronische Wirkungen ab ca. 0,2 bis 15 µg/l festgestellt. In einer Studie des LfU in Baden-Württemberg sind Toxizitätsdaten in Bezug auf terrestrische Organismen zusammengestellt. Hier wird die hohe Schwankungsbreite der Wirkdaten geschildert und gefordert, weitere bodenbiologische Untersuchungen durchzuführen /LfU BW 2003/.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der PCB aus human- und ökotoxikologischer Sicht sind ihre extrem langen Halbwertszeiten (10 bis 100 Jahre) in verschiedenen Umweltmedien und ihre Fähigkeit zur Bioakkumulation. Gerade in Gewässersystemen nehmen die PCB-Gehalte vom Plankton (8 bis 10 mg/kg TS) über Fische (1,0 bis 37 mg/kg TS) zu Seevögeln (110 mg/kg TS) stark zu. Am Ende dieser Kette stehen höhere Säugetiere oder der Mensch /Bliefert 1997/. Mögliche Effekte erhöhter PCB-Belastungen auf die Reproduktionsfähigkeit und das Immunsystem von Meeressäugern werden diskutiert /Fent 1998/. Auch über Effekte auf estrogene Systeme wird berichtet /Birkett 2003a, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Allgemein überwiegen bei den PCB analog zu anderen organischen Schadstoffen (z.B. Dioxine und DDT) die anthropogenen Quellen.

Bei der Verwendung von PCB existieren zwei Arten. In der geschlossenen Verwendung werden PCB z.B. als Fluide in elektrischen Geräten eingesetzt, die Freisetzung erfolgt vor allem durch Leckagen, Unfälle und unsachgemäße Entsorgung. Bei der offenen Verwendung werden PCB z.B. als Pestizidfüllstoffe und Flammschutzmittel eingesetzt, hier findet die Freisetzung über Deponien oder über die Luft statt. Weitere Einträge - allerdings in geringeren Umfang - stammen aus der Abfallverbrennung, der Klärschlammausbringung und der Altölverbrennung /EU Kommission 2001b/.

Bis heute sind die PCB-Einträge durch die zahlreichen Herstellungs- und Anwendungsverbote bzw. -beschränkungen deutlich gesenkt worden, allerdings sinken die Gehalte gegenwärtig nicht mehr signifikant. Eine zukünftig wichtige Quelle werden PCB-Abfallstoffe (z.B. Elektronikgeräte) sein; hier wird es auf sichere Entsorgungsstrategien ankommen. Bei der Verbrennung von PCB-haltigen Materialien besteht das Potenzial zur Bildung von Dioxinen, allerdings lässt sich dieser Effekt durch die Einhaltung vorgeschriebener Prozessparameter weitgehend verhindern /UBA 2003b/. Weitere Einträge aus den natürlichen PCB-Speichern (z.B. Gewässersediment) werden auch langfristig zu messbaren PCB-Belastungen in den Umweltkompartimenten führen.

Die Langlebigkeit der PCB-Verbindungen ist vor allem bedingt durch ihre geringe Abbaubarkeit. Sie ist generell bei den niedrig chlorierten Kongeneren etwas höher als bei den höher chlorierten Kongeneren. Der biologische Abbau von PCB unter anaeroben Bedingungen ist gering, der abiotische Abbau (Photodechlorierung) ist ebenfalls sehr langsam.

Durch ihre Persistenz und den überwiegend partikulären Transport werden PCB ubiquitär verteilt, selbst im Fettgewebe arktischer Säuger (z.B. Robben) sind sie zu finden /UBA 2003b/. Entsprechend der Eigenschaft, überwiegend mit Feststoffen transportiert zu werden, findet man PCB vor allem in den Feststoffmatrices Gewässersediment, Klärschlamm und Boden. Hier sind die meisten Untersuchungen durchgeführt worden, wenige Daten gibt es zum Aufkommen in Schmutzwasser, Mischwasser und in Mischwasserentlastungen sowie Oberflächenabflüssen.

Ein allgemeines Problem bei der Auswertung von Messdaten besteht in der häufig fehlenden Angabe der Anzahl der berücksichtigten Kongenere. Einige Messprogramme erfassen lediglich eine geringe Anzahl der 209 möglichen Einzelverbindungen und berechnen eine Gesamtkonzentration an PCB; andere Studien geben einen Gesamt-PCB-Wert an, der sich allerdings auf die jeweils geltende Regelung bezieht. So berücksichtigt der Grenzwert der Klärschlammverordnung 6 Kongenere der PCB, viele Messungen zum Gesamt-PCB-Gehalt in Klärschlämmen sind also nur auf diese Verbindungen beschränkt. Insgesamt ist es damit schwierig, PCB-Konzentrationen innerhalb einer Matrix und verschiedener Kompartimente miteinander zu vergleichen.

Da PCB auch luftseitig über weite Strecken transportiert werden können, werden in **Niederschlägen** vereinzelt PCB-Konzentrationen festgestellt. In Regenproben konnten Gehalte von ca. 25 bis 75 ng/l gemessen werden /AGW 1996/.

Dadurch können PCB grundsätzlich auch in **Oberflächenabflüssen** vorkommen. Es liegen allerdings äußerst wenige Messwerte in dieser Abflussart vor. In einer Literaturzusammenstellung von Makepeace et al. /1995/ werden PCB-Konzentrationen von 26,9 bis 1.120 ng/l angegeben. Die Autoren schätzen die Relevanz aus Oberflächenabflüssen für den Menschen als gering und für die aquatischen Lebensgemeinschaften als hoch ein. In einer Zusammenstellung aus der Schweiz zu Straßenabflüssen werden PCB-Gehalte von 372 ng/l (38 bis 2.600 ng/l) angeführt /AGW 1996/. In einer Untersuchung aus Kanada (Great Lakes Einzugsgebiet) wurden PCB-Konzentrationen von 14 ng/l in Oberflächenabflüssen aus einer Mischfläche gefunden /Marsalek und Schroeter 1988/.

Für den **Mischwasserabfluss** existieren fast keine Untersuchungen zur PCB-Belastung. Kari und Herrmann /1989/ geben 170 bis 390 ng/l PCB im Mischwasser an, davon sind 48 bis 60 ng/l gelöst. Des Weiteren vermuten sie, dass PCB im Mischwasserkanal überwiegend an den organischen Überzügen von Feststoffpartikeln transportiert werden. Ein indirekter Hinweis auf die Bedeutung dieses Eintragspfades findet sich in einer Studie von Huntley et al. /1997/. Hier wurden in Gewässersedimenten im Abstrom von Mischwasserentlastungen erhöhte PCB-Belastungen nachgewiesen (s.u.).

Dies wird auch durch den Vergleich der PCB-Konzentrationen (Summe von 7 Verbindungen) im Zulauf der Kläranlage bei Trocken- und Regenwetter bestätigt. Während diese bei Trockenwetter zwischen 15 und 26 ng/l liegen, erhöhen sie sich bei Regenwetter auf 31,5 bis 53 ng/l, vorwiegend verursacht durch den niederschlagsbedingten PCB-Eintrag von den Oberflächen /Langford und Lester 2003/.

In **Kläranlagen** wird von einem hohen Rückhaltevermögen für PCB ausgegangen (ca. 50 bis 90 %), überwiegend durch Verlagerung in den Klärschlamm /ATV 1991, van Luis und van Starckenburg 1984, Langford und Lester 2003/. Generell ist eine deutliche Reduktion der Zu-

laufbelastung durch Maßnahmen im Indirekteinleiterbereich (Abwassersatzungen) zu beobachten. Dies zeigt sich auch beim Vergleich von älteren zu neueren Messprogrammen.

Während 1983 in den Niederlanden im Zulauf einer Kläranlagen noch 470 ng/l (Summe 4 PCB) /van Luin und van Starckenburg 1984/ und 1981 in England noch 47 bis 92 ng/l (Summe PCB) /McIntyre et al. 1981, zitiert in Pham und Proulx 1997/ gefunden wurden, lag dieser Wert 1997 nur noch bei 17 ng/l (Summe 209 PCB) /Pham und Proulx 1997/.

Auch die Ablaufkonzentrationen verringern sich von 46 ng/l (1983; Niederlande, Summe 4 PCB) /van Luin und van Starckenburg 1984/ auf 6 ng/l (1997; Kanada, Summe 209 PCB) /Pham und Proulx 1997/.

In einer weiteren ausländischen Kläranlage belaufen sich die PCB-Zulaufkonzentrationen auf 10,3 bis 20,0 ng/l, während die Ablaufkonzentrationen zwischen 3,6 und 8,4 ng/l liegen /Garia-Guitierrez et al. 1982, zitiert in Langford und Lester 2003/.

Im Zulauf einer Kläranlage in Frankreich wurden PCB-Konzentrationen (Summe von 7 Verbindungen) von 10 bis 180 ng/l gemessen /Blanchard et al. 2001/.

Neuere Untersuchungen aus Sachsen (2002-2004) bestätigen diesen Trend. Hier wurden in Kläranlagenabläufen nur noch PCB-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze (3 ng/l) detektiert /LAWA 2005/.

Im **Klärschlamm** findet entsprechend den Stoffeigenschaften von PCB eine Anreicherung statt. Klärschlämme zur landwirtschaftlichen Verwertung sind in Deutschland mit einem Grenzwert von 0,2 mg/kg TS (sechs Einzelverbindungen) belegt. In einer Zusammenstellung von PCB-Gehalten deutscher Klärschlämme von 1989 bis 1996 wird eine deutliche Abnahme der Gehalte bei allen sechs Einzelkongeneren beschrieben. Allerdings ist diese Abnahme in den letzten beiden Berichtsjahren nicht weiter zu beobachten, so dass von einer gleichbleibenden Belastung bis heute ausgegangen werden muss /Bundesumweltministerium 1999/. In einer neueren Untersuchung (Bezugsjahr 2000) aus Nordrhein-Westfalen wird deutlich, dass die Grenzwerte der Klärschlamm-VO (0,2 mg/kg TS) und der EU-Richtlinie (0,8 mg/kg TS) unterschritten werden. Die 90%-Perzentil-Werte liegen unter 0,125 mg/kg TS /Stock et al. 2002/. In Klärschlämmen aus Hessen wurden im Untersuchungszeitraum 2000 bis 2001 ebenfalls geringe PCB-Konzentrationen (Summe 6 Verbindungen) von 0,11 mg/kg TS (0,068-0,167) gemessen /Braunisch et al. 2003/. Thornton et al. /2001/ nennen für Europa mittlere PCB-Gehalte von 0,09 mg/kg TS in Klärschlämmen.

Für **Oberflächengewässer** existiert eine Zielvorgabe der IKSR für sechs PCB-Einzelstoffe von 0,1 ng/l /Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins 2001b/. Im Bericht der Internationalen Kommission zur Reinhaltung des Rheins (IKSR) /1999/ werden die Veränderungen der eintragenden PCB-Frachten aus industriellen und kommunalen punktuellen Einleitern von 1985 bis 1996 dargestellt. Danach wurden 1985 3.303 kg/a PCB eingetragen; dieser Wert wurde bis 1996 auf 24 kg/a deutlich reduziert. Obwohl dies eine drastische Verringerung darstellt, werden von 1990 bis 2000 weiterhin die Zielvorgaben der IKSR in der Wasserphase um das Zweifache überschritten /IKSR 2002/. Diese Belastung wird nicht neuen Einträgen zugesprochen, sondern ergibt sich vorwiegend aus der Remobilisierung aus dem höher belasteten Gewässersediment bei höheren Abflüssen.

Generell wird deutschlandweit auch in **Gewässersedimenten** ein Rückgang der PCB-Belastung festgestellt. Die Mittelwerte im Rhein lagen 1990 bei 120 µg/kg TS und verringer-

ten sich bis 1995 auf 60 µg/kg TS /LUA NRW 2002/. In Gewässersedimenten in Abschnitten unterhalb von Regenentlastungen wurden in den USA deutlich erhöhte PCB-Gehalte gemessen. Dies wird als Hinweis auf die mögliche Bedeutung der Mischwasserentlastung für PCB-Einträge in Gewässer gewertet. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass in diesem Einzugsgebiet ein hoher Anteil industrieller Indirekteinleiter zu verzeichnen ist /Huntley et al. 1997/.

Fazit

PCB-Verbindungen haben ausgeprägte humantoxische Eigenschaften (Auswirkungen auf das Nervensystem, reproduktionstoxische und endokrine Auswirkungen). Damit sind sie weiterhin, insbesondere für empfindliche Gruppen wie Säuglinge, relevant. Der Mensch nimmt PCB überwiegend aus der Nahrung auf.

Bedingt durch zahlreiche rechtliche Regelungen sind große Erfolge in der Verminderung von PCB-Einträgen aus dem industriellen Bereich festzustellen. Maßnahmen zur Reduktion an den Entstehungs- und Verwendungsquellen sind in Deutschland in der Vergangenheit weitgehend durchgeführt worden. Dadurch rücken zukünftig die nicht industriellen Einträge stärker in den Vordergrund. Inwieweit sie auch heute noch in den Komponenten der Abwasserentsorgungssysteme (Mischwasserentlastungen u.a.) in relevanten Mengen vorkommen ist weitgehend ungeklärt.

PCB sind extrem akkumulierende Substanzen, die sich in Nahrungsketten signifikant anreichern. Aus den wesentlichen PCB-Speichern des Wasserkreislaufs, z.B. den Gewässersedimenten, werden langfristig weitere - wenn auch geringere - PCB-Einträge zu erwarten sein.

Ein weiterer Aspekt ist die Tatsache, dass PCB-haltige Geräte und Materialien in nächster Zeit das Abfallstadium erreichen. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit einer ordnungsgemäßen Entsorgung, um weitere Einträge zu minimieren.

Insgesamt werden dadurch die PCB-Belastungen in den Umweltkompartimenten zukünftig langsamer als in den letzten 20 Jahren zurückgehen. Damit können PCB als typische Altstoffe angesehen werden, die in einigen Kompartimenten des Wasserkreislaufs weiterhin auftreten. Inwieweit sie auch heute noch in den niederschlagsbedingten Emissionen aus den Abwassersystemen (Mischwasserentlastungen) in relevanten Mengen vorkommen ist weitgehend ungeklärt.

3.2.11 Dioxine

Der Begriff „Dioxine“ ist eine Sammelbezeichnung für **Polychlorierte Dibenzo-1,4-dioxine (PCDD)** und **Dibenzofurane (PCDF)**. Beide Verbindungsklassen umfassen eine größere Zahl von Kongeneren (Homologen), die sich durch die Zahl der Chloratome unterscheiden (75 PCDD, 135 PCDF). Anstelle der Chlorverbindungen können auch bromierte und gemischte (chlorierte und bromierte) Derivate auftreten. Die Einzelverbindungen der Dioxine

unterscheiden sich signifikant in ihren chemisch/physikalischen Eigenschaften (z.B. Lipophilie) sowie der toxischen Wirkungen.

Die bekannteste Einzelverbindung der Dioxine ist das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-1,4-dioxin ("**Sevesodioxin**"/**TCDD**). Es hat die höchste Toxizität für Mensch, Säuger und weitere Tiere des Ökosystems; andere Einzelverbindungen (z.B. Octachlordibenzo-p-dioxin (OCDD)) haben eine wesentlich geringere Toxizität. Um dennoch die Gruppe der Dioxine bewerten zu können, wurden sog. Toxizitätsäquivalente (TEF) eingeführt. Hierbei werden alle Einzelsubstanzen mit Faktoren belegt, die die Toxizität im Vergleich zum TCDD darstellen. Es gibt eine Bewertungsmatrix des Bundesgesundheitsamtes bzw. Umweltbundesamtes (BGA-TEQ) und der NATO/CCMS (I-TEQ), die unterschiedliche Faktoren zur Umrechnung verwenden.

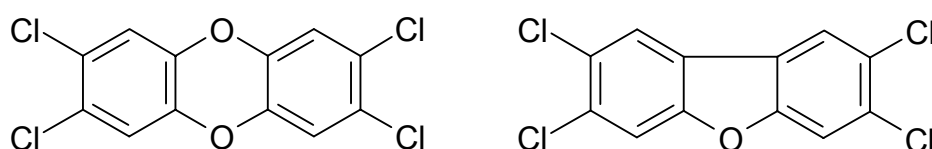


Abbildung 3-14: Chemische Struktur von 2,3,7,8-TCDD Tetrachlor-Dibenzo[1,4]dioxine und der 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzofurane

Wichtige Stoffeigenschaftsgrößen /URömpp 2000/

	2,3,7,8-TCDD	OCDD	
log P _{ow}	6,76	8,2	[-]
Dampfdruck	6,2 10 ⁻⁷	1,1 10 ⁻¹⁰	[Pa]
Wasserlöslichkeit	483	0,4	[ng/l bei ca. 20°C]
I-TEQ	1,0	0,001	[-]

Trotz der divergierenden Eigenschaften der Einzelverbindungen von Dioxinen kann diese Stoffgruppe mit einigen Gemeinsamkeiten beschrieben werden. So ist die Flüchtigkeit in der Regel gering. Im Vergleich zu anderen organischen Stoffen weisen die Dioxine eine geringe Abbaubarkeit und eine extrem hohe Anreicherungsfähigkeit auf. Dies liegt auch an ihrer vergleichsweise hohen Neigung, an Feststoffen zu adsorbieren /URömpp 2000/.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Analog zur Situation bei den PCB und den zu erwartenden Belastungsschwerpunkten der Dioxine in den Umweltkompartimenten dominieren bei den Regelungen Vorgaben in den Feststoffmatrices Klärschlamm und Boden. Dioxine gehören zu den „priority pollutants“ der EPA und werden als POP's (persistent organic pollutants) nach der UNEP eingestuft. Die POP-Konvention hat das Ziel, die Verpflichtung zur Reduktion von Dioxinen und zur Erstellung entsprechender Handlungspläne festzulegen /N.N. 1999b/.

Tabelle 3-12: Auswahl an rechtlichen Regelungen und anderen Vorgaben für Dioxine

Regelung	Summe Dioxine	Literatur
D, Klärschlamm, Klärschlamm-Verordnung	100 [ng I-TEQ/kg TS]	/AbKlärV 1992/
EU, Klärschlamm, „Working document on sludge“	100 [ng TE/kg TS]	/EU 2000a/
USA, Klärschlamm, EPA-Richtwert	300 [ng I-TEQ/kg TS]	/N.N. 2000c/
D, Boden, Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung	100-10.000 [ng I-TEQ/ kg TM]	/BBodSchV 1999/
USA, Trinkwasser, Vorgabe Nordamerikanischer Raum	0,03 [ng/l]	/Makepeace et al. 1995/
USA, Gewässer, Vorgabe Nordamerikanischer Raum	0,01-10 [ng/l]	/Makepeace et al. 1995/
D, Luft, 17. BImSchV für Abfallverbrennungsanlagen	0,1 [ng TE/m ³]	/17. BImSchV 1990/
D, ADI-Wert nach WHO bezogen auf den Menschen	1-4 [pg TE/ kg KG]	/UBA 2000d/

KG: Körpergewicht; ADI: Acceptable Daily Intake; WHO: World Health Organization; TS: Trockensubstanz; TM: Trockenmasse

Wirkungen

Die Einzelverbindung TCDD (Seveso-Gift) weist eine extrem hohe Toxizität auf, die lediglich von einigen natürlichen Giften (z.B. Botulinus-Toxin) übertroffen wird. Auch die relativen LD₅₀-Werte (normiert auf TCDD: 1) für die bekannten Gifte Strychnin (500) und Natriumcyanid (10.000) sind wesentlich höher /ANS 1996/.

Innerhalb der Gruppe der Dioxine ist die toxische Wirkung der verschiedenen Kongenere extrem unterschiedlich. Deshalb wurden die Toxizitätsäquivalente eingeführt, die als Bruchteile der Wirkung von TCDD angegeben werden. Nach Multiplikation der Masse der Einzelsubstanz mit dem jeweiligen Faktor und der Summenbildung über alle gemessenen Dioxine lässt sich ein toxizitätsgewichteter Gesamtdioxingehalt von Umweltproben ermitteln.

Für den Menschen wird eine Dioxinaufnahme von ca. 1 pg TE/kg KG (ADI: acceptable daily intake) als tolerabel angesehen. Aufgenommen werden Dioxine vom Menschen überwiegend durch den Verzehr von dioxinhaltiger Nahrung und weniger durch die Außenluft /URömpp 1993/. Insgesamt sind die Dioxingehalte in Humanproben seit Jahren rückläufig, von 1986 bis 1994 konnten sie in Deutschland halbiert werden /URömpp 2000/.

Bei den **humantoxischen Wirkungen** stehen die Chlorakne, eine ausgeprägte Lebertoxizität und andere Störungen im Vordergrund. Des Weiteren werden immunsuppressive Wirkungen diskutiert. Diese sind am Tier im Gegensatz zum Menschen eindeutig nachgewie-

sen. Dioxine können hormonelle Effekte auslösen, wobei antiestrogene und antiandrogene Mechanismen überwiegen /Birkett 2003a, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

Über die carcinogene Wirkung von Dioxinen gibt es uneinheitliche Berichte. Am Tier ist die Carcinogenität eindeutig, allerdings sehr speziesabhängig. Beim Menschen wird von einer geringeren Empfindlichkeit als beim Tier ausgegangen. In einer BASF-Studie (1990) an stark exponierten Chemikern konnte eine höhere Krebssterblichkeitsrate nachgewiesen werden. In der 1991 durchgeführten Fingerhut-Studie hatte die Gruppe der extrem hoch exponierten Chemiker eine um 50 % erhöhte Krebssterblichkeitsrate /URömpf 1993/. Gegenwärtig wird angenommen, dass Dioxine nicht genotoxisch sind und vermutlich als Tumorpromotor fungieren /URömpf 2000/. Trotz der nicht eindeutigen Ergebnisse zur human-canerogenen Wirkung von Dioxinen werden TCDD und sieben weitere Einzelverbindungen als krebserzeugende Gefahrstoffe eingestuft /URömpf 2000/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Dioxine entstehen überwiegend bei anthropogenen Aktivitäten, in geringerem Umfang auf natürliche Weise, z.B. nach Waldbränden oder Blitzeinschlag. Im Unterschied zu vielen anderen organischen Schadstoffen werden Dioxine nicht gezielt hergestellt. Vielmehr treten sie entweder als Verunreinigung bei chemischen Produktionsprozessen, u.a. der Zellstoffherstellung und der Chlor-Alkali-Elektrolyse oder bei Verbrennungsvorgängen überwiegend zwischen 300 und 600°C auf. Die in früheren Jahren enormen Dioxineinträge aus Abfallverbrennungsanlagen sind inzwischen durch die Abluftreinigungsmaßnahmen und betriebliche Optimierung deutlich gesenkt worden. So verringerte sich der Dioxineintrag aus dieser Quelle in Hamburg von 400 g TE/a im Jahre 1990 auf weniger als 2 g TE/a im Jahr 2000 /Uni Bayreuth und Trischler 1995/. Auch die Einträge aus Verkehrsemissionen konnten merklich reduziert werden.

Bedingt durch ihre hohe Akkumulationsfähigkeit werden erhöhte Dioxingehalte vorwiegend in den verschiedenen Feststoffkompartimenten, z.B. dem Boden, gefunden. Dioxine gelten als vergleichsweise gering photochemisch und biologisch abbaubar (z.B. durch bestimmte Pilze wie *Phanerochaete Chrysosporium*) /URömpf 1993/.

Eine große Bedeutung hat der Eintrag von Dioxinen über die **atmosphärische Deposition**. Im **Regenwasser** der Städte Bayreuth und Stuttgart wurden Dioxingehalte von 0,33 bis 0,56 pg TE/l gefunden /Hutzinger et al. 1992/. Durch die atmosphärische Verbreitung ist ihr Vorkommen ubiquitär, sie finden sich in den Matrices Wasser (Sedimente), Boden, Luft, Klärschlamm, Nahrungsmittel und einigen Organismen.

In **Oberflächenabflüssen** sind nur sehr wenige Untersuchungen durchgeführt worden. Für zwei Regenereignisse wurden in **Straßenabflüssen** Dioxinkonzentrationen von 1,4 bis 10,1 pg/l gemessen /Hutzinger et al. 1992/. Der Verlauf der Dioxinganglinie zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der Niederschlagsintensität. In der gleichen Studie wurde für ein Ereignis ein **Dachflächenabfluss** beprobt. Hierbei wurden maximal 1,7 pg TE/l, vorwiegend am Anfang des Ereignisses, nachgewiesen.

In den **Kanalsedimenten** werden Dioxinkonzentrationen von 2,3 bis 11,7 ng TE/kg TS gefunden; diese Werte entsprechen einem Boden mit einer geringen Dioxinbelastung (s.u.). Neben den Gesamtdioxingehalten kann die Verteilung der gefundenen Einzeldioxinverbindungen

dungen Hinweise zur Herkunft der Dioxine geben. In den Oberflächenabflüssen und den Sedimenten werden Dioxinverteilungsmuster aufgefunden, die auf eine atmosphärische Beeinflussung hinweisen /Hutzinger et al. 1992/.

Zusammen mit dem Schmutzwasser gelangen Oberflächenabflüsse im Mischsystem in den Zulauf der Kläranlage. Dabei werden die Dioxinbelastungen im **Schmutzwasser** überwiegend durch Ablaugen von Waschvorgängen verursacht /Thornton et al. 2001/. In häuslichem Schmutzwasser wurden Dioxingehalte von bis zu 14 pg TEQ/l gefunden /Horstmann und McLachlan 1995/. Auch in einer in Hamburg durchgeführten Dioxinbilanz wurden ca. 30 % der in Kläranlagen eingetragenen Dioxinfracht den Waschablaugen (z.B. Putzwasser) zugeordnet /Uni Bayreuth und Trischler 1995/.

In **Kläranlagen** wird entsprechend den hohen log K_{ow} -Werten der Rückhalt (bis über 90 %) vornehmlich über den Schlammfad vermutet. Es wird von einem sehr geringen biologischen Abbau in Kläranlagen ausgegangen /Byrns 2001/.

Messprogramme zu Dioxinkonzentrationen in Zu- und Abläufen von Kläranlagen sind selten. In einer schwedischen Untersuchung (1988) in Uppsala wurden im Zulauf Konzentrationen der Einzelverbindung TCDD von < 1,2 pg/l, im Ablauf < 0,26 pg/l gefunden /Rappe et al. 1989, zitiert in Rippen 1987/. In einer 1988 durchgeführten Studie aus Stockholm werden im Zulauf TCDD-Konzentrationen < 1,6 pg/l und im Ablauf < 0,28 pg/l gemessen /Rappe et al. 1989, zitiert in Rippen 1987/. Näf et al. /1990, zitiert in Rippen 1987/ berichten in Stockholm über Zulauf-TCDD-Konzentrationen von 0,63 pg/l (Ablauf 0,0058 pg/l). Bei einer Messung im Regenwasserüberlauf im 1989 betrug die TCDD-Konzentration 0,44 pg/l /Näf et al. 1990, zitiert in Rippen 1987/.

Für eine in Hamburg durchgeführte Dioxinbilanz geben die Autoren Literaturwerte für Gesamtdioxine für den Zulauf von Kläranlagen von 7,9 pg I-TEQ/l und den Ablauf von 0,12 pg I-TEQ/l an /Uni Bayreuth und Trischler 1995/.

Durch die Anreicherung an die Feststoffmatrix in der Kläranlage werden in **Klärschlämmen** erhöhte Dioxinwerte erwartet. Dabei soll das häusliche Schmutzwasser im Vergleich zu Oberflächenabflüssen einen 2 bis 7-fachen Anteil an den eingetragenen Frachten haben /Thornton et al. 2001/. Diese Tendenz wird auch durch Untersuchungen von Hutzinger et al. /1992/ bestätigt. Die Autoren untersuchten die Auswirkungen von niederschlagsbedingten Einträgen auf den Gehalt und die Zusammensetzung in Primärschlämmen von Kläranlagen. In zwei Kläranlagen konnte eine leichte Steigerung des Dioxineintrages bei Regenwasserbeschickung, bezogen auf die Fracht pro Stunde festgestellt werden. Auch die Homologenverteilung im Primärschlamm änderte sich bei Regenwasserbeschickung in Richtung eines typischen Spektrums von atmosphärisch verursachten Dioxinverbindungen. Trotzdem scheint der direkte Eintrag (Einleitungen aus Industrie und Haushalten) wichtiger für die Dioxinbelastungen im Primärschlamm zu sein /Horstmann et al. 1993/. Durch Bilanzrechnungen wird der jährliche niederschlagsbedingte Dioxinanteil am Zulauf der Kläranlage mit 3 bis 4 % abgeschätzt /Hutzinger et al. 1992/.

Bundesweit konnten die Dioxinbelastungen durch Reduktionsmaßnahmen deutlich gesenkt werden. So verringerten sich die Konzentrationen im Klärschlamm von ca. 62 ng TE/kg TS im Jahr 1990 auf ca. 17 ng TE/kg TS im Jahr 1996 /Bundesumweltministerium 1999/.

In Spanien wurde ebenfalls eine Reduktion der Dioxinbelastungen in Klärschlämmen von 620 ng TEQ/kg TS im Zeitraum 1979-87 auf 55 ng TEQ/kg TS im Zeitraum 1994-98 festge-

stellt /Thornton et al. 2001/. In der gleichen Studie wird aus einer Literaturzusammenstellung ein mittlerer Klärschlamm-Dioxingehalt in Europa von ca. 36 ng TEQ/kg TS angegeben.

In neuen Untersuchungen an Klärschlämmen aus Nordrhein-Westfalen wurde eine typische Verteilung für ubiquitär vorkommende Stoffe gefunden. Ca. 30 % der Schlämme wiesen Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze auf, weitere 30 % lagen zwischen der Bestimmungsgrenze und ca. 12,5 ng I-TEQ /kg TS. Lediglich das letzte Drittel lag mit Werten bis zu 40 ng I-TEQ/kg TS immer noch weit unter dem Grenzwert der Klärschlamm-VO von 100 ng I-TEQ/kg TS /Stock et al. 2002/. Trotz sinkender Gehalte werden nach der UMK-AG Dioxine immer noch als Stoffgruppe mit vorrangiger Relevanz für den Klärschlamm eingestuft /UMK-AG 1997/. In einer neuen Untersuchung in Baden-Württemberg konnte gezeigt werden, dass in Böden, die mit Klärschlamm gedüngt wurden, höhere Dioxingehalte als in den Referenzböden ohne Klärschlammbeaufschlagung gefunden werden. Dies wird als deutlicher Hinweis auf eine langfristige Schadstoffanreicherung in klärschlammgedüngten Böden gewertet /LfU BW 2003/.

Die Belastung in **Gewässersedimenten** wird in Nordrhein-Westfalen dominiert von sieben- bis achtfachchlorierten Dioxinen und Furanen; diese Gehalte gehen mit einem Umrechnungsfaktor von 0,01 bis 0,001 in die Berechnung der Gesamtsumme I-TE ein. Die besonders relevante Einzelverbindung 2,3,7,8-Tetrachlordinbenzodioxin (Sevesogift) mit einem Umrechnungsfaktor 1 liegt mit Ausnahmen von lokalen Belastungen seit 1997 unter 5 ng/kg. Die Summe an Dioxinen beträgt in niederrheinischen Sedimenten (1995-1999) ca. 30 bis 38,4 ng/kg I-TEQ und ist im Laufe der letzten Jahre nahezu konstant geblieben /LUA NRW 2002/.

Das weite Spektrum von möglichen Dioxinbelastungen im **Boden** wird in Publikationen der BLAG DIOXINE /1992, zitiert in ANS 1996/ aufgezeigt.

	Dioxine [ng I-TEQ/kg TS]
ländlicher Raum (Hintergrund)	2-35
diffus belastete Verdichtungsräume	1-32
Böden im Bereich definierter Emittenten	8-65
Straßenränder	max. 260
Seveso Zone A	150-200.000

Ein möglicher neuer Eintragungsweg in Böden aus bestimmten **Abfallstoffen** wird gegenwärtig diskutiert. So sind in Biokomposten zum Teil Dioxinbelastungen von 2 bis 40 ng I-TEQ/kg TS zu finden /Fricke und Einzmann 1996/. In Grünkomposten wurden Dioxinkonzentrationen von 5 bis 91 ng TE/kg TS gefunden. Diese Belastung wird vornehmlich auf PCP-behandelte Hölzer zurückgeführt /Brauer 1996/.

Grundsätzlich ist bei diesem Eintrag nicht zu vernachlässigen, dass der Boden auch über die direkte atmosphärische Deposition belastet worden wäre, ohne den „Umweg“ über das Pflanzen/Kompost-System. Des Weiteren ist durch die bereits beschriebenen Maßnahmen zur Reduktion der Dioxineinträge mit einer Verringerung der Dioxinbelastungen auch in Komposten zu rechnen.

Fazit

Dioxine gehören weiterhin zu den relevanten Stoffgruppen, sowohl aus humantoxikologischer als auch aus ökotoxikologischer Sicht. Durch die schlechte Abbaubarkeit und die Akkumulationstendenz werden auch zukünftig signifikante Belastungen auftreten, überwiegend in Feststoffmatrices (z.B. Sedimente, Boden, Organismen).

Da Dioxine nicht gezielt hergestellt werden, können Maßnahmen zur Verringerung der Einträge hauptsächlich durch Betriebsstrategien bei Prozessen ihrer Entstehung (Industrie, Verbrennung u.a.) ansetzen. Weiterhin sollten Verbote bzw. Beschränkungen von Materialien, die mit Dioxinen verunreinigt (z.B. PCB, PCP) sein können, eingeführt bzw. beibehalten werden.

In Deutschland konnte durch entsprechende Maßnahmen eine deutliche Reduktion der Dioxinbelastungen in vielen betroffenen Umweltkompartimenten erreicht werden. Analog zu den PCB werden aber weiterhin große Dioxinspeicher in der Umwelt vermutet, die langfristig Dioxine auch in andere Teilsysteme freisetzen können (z.B. aus Sedimenten in Gewässer).

In die Abwasserentsorgungssysteme gelangen Dioxine sowohl über Oberflächenabflüsse infolge atmosphärischer Deposition als auch über das Schmutzwasser (z.B. durch Waschabläugen). In Kläranlagen werden Dioxine im hohen Maße zurückgehalten, hierbei reichern sie sich vorwiegend im Klärschlamm an. Es ist nur mit einem geringen biologischen Abbau zu rechnen. Die Bedeutung der Mischwasserbelastung ist gegenwärtig völlig offen. Es existieren Hinweise auf signifikante Einträge dieser Abflussart durch erhöhte Dioxingehalte in Gewässersedimenten im Abstrom von Mischwasserentlastungen /Huntley et al. 1997/.

Insgesamt ist bei den Dioxinen zukünftig mit einer verringerten Relevanz zu rechnen, vorausgesetzt, dass die Maßnahmen zur Reduktion beibehalten und neue Einträge, z.B. durch dioxinhaltige Materialien, vermieden werden.

3.2.12 Triclosan

Triclosan wird als desodorierende und konservierende Substanz in vielen Körperpflegemitteln eingesetzt. Daneben kommt es zur Anwendung in Haushaltsreinigern und -tüchern, in Textilien und als Additiv in Polymeren (z.B. in Tapeten für Feuchträume).

Mögliche Wirkungen ergeben sich aus der hohen Persistenz und Fähigkeit zur Bioakkumulation. Des Weiteren hat Triclosan ein allergenes Potenzial und wirkt auf aquatische Organismen toxisch. Ferner können unter bestimmten Bedingungen (z.B. UV-Licht) die hoch giftigen Dioxine entstehen. Das Risiko zur Ausbildung von Resistenzen wird ebenfalls diskutiert /Kuch et al. 2003/.

Im Abwassersystem liegen bislang nur sehr wenige Daten vor. Aus Baden-Württemberg werden Konzentrationen im Zulauf von 10 Kläranlagen von 30 bis 1.480 ng/l berichtet. Der Ablauf ist mit 5 bis 100 ng/l belastet. Daraus ergeben sich Rückhaltleistungen von 75 bis 97 %, vornehmlich bedingt durch Sorption an den Klärschlamm. Dieser weist Konzentrationen

von 43 bis 5.070 µg/kg TS auf. Der Anteil des partikulären Transports ist stark vom pH-Wert abhängig; je höher dieser ist, desto mehr wird Triclosan in der wässrigen Phase transportiert. Grundsätzlich wird Triclosan aber bevorzugt mit der partikulären Phase transportiert. In dieser Studie wurden auch Wasserpflanzen in Gewässern im Abstrom von Kläranlagen untersucht. Erhöhte Konzentrationen an Triclosan zeigen die hohe Anreicherungsfähigkeit dieser Substanz an /Kuch et al. 2003/.

Ein neues Messprogramm aus Nordrhein-Westfalen ergibt noch höhere Triclosanbelastungen in der Kläranlage. Hier wurden im Zulauf Konzentrationen von 1.460 bis 9.510 ng/l festgestellt; im Ablauf betragen diese 100 bis 580 ng/l. Auch der Klärschlamm war mit 8.500 µg/kg TS höher als in Baden-Württemberg belastet /MUNLV 2004/.

Insgesamt sollte den Triclosanbelastungen im Abwassersystem weitere Aufmerksamkeit geschenkt werden, da Triclosan sehr stabil ist und zur Anreicherung in Sedimenten und Bioten neigt /Ternes et al. 2003/. Es liegen nur sehr wenige Daten im Abwassersystem vor. Ferner sollten die Techniken zur Steigerung des Rückhaltes in Kläranlagen verbessert werden.

3.2.13 Benzothiazole und Benzotriazole

Benzothiazole werden als Fungizide und als Zusatzstoff bei der Gummierstellung eingesetzt. In jüngster Zeit wurden sie im Zulauf von Kläranlagen im µg-Bereich gefunden. Einige Verbindungen, wie das häufig vorkommende BTSA (Benzothiazole-2-sulfonic acid), werden nicht abgebaut in der Klärwerkspassage. Es sind weitere Versuche zur Auffindung möglicher Quellen, beispielsweise aus Straßenabläufen und kommunalem Schmutzwasser geplant /Jekel et al. 2003/.

Benzotriazole finden Verwendung als Korrosionsschutzadditive in Geschirrspülmitteln und Flugzeugenteisern: Im Ablauf von schweizerischen Kläranlagen werden Konzentrationen an BT (Benzotriazol) von 12 µg/l und MBT (Methylbenzotriazol) von 1,5 µg/l gefunden. Durch eine ausgeprägte Winterspitze in der Zulaufbelastung wird in dieser Untersuchung der Flughafen als mögliche Quelle diskutiert /EAWAG 2003/. Das toxikologische Risiko wird wegen des relativ hohen PNEC-Wertes von 30 µg/l bislang als gering eingeschätzt. Dennoch sollten auch für diese relativ neu untersuchten Substanzen weitere Messungen zum Aufkommen und Verteilung in den urbanen Wassersystemen durchgeführt werden.

3.2.14 Optische Aufheller, Organophosphate und MBTE

Bei den **optischen Aufhellern** dominieren zwei wichtige Einzelverbindungen. Diese sind das DAS (4,4'-bis[4-anilino-6-morpholino,1,3,5-triazin-2yl]-amino]stilben-2,2'-disulfonat) mit einer Produktion von ca. 3.000 t/a) und das DSBS (4,4'-bis(2-sulfostyrol)biphenyl) mit einer Produktion von ca. 14.000 t/a. Die Wirkungen dieser Verbindungsklasse sind bislang völlig offen; gegenwärtig liegen die Gehalte in Oberflächengewässern weit unter den no-effect-

Konzentrationen /Poiger et al. 1998/. Umfangreiche Untersuchungen in Kläranlagenzu- und -abläufen wurden von Poiger et al. /1998/ durchgeführt. Die Autoren stellen ausgeprägte Tages- und Wochengänge fest und halten diese Substanzen für gute Marker für Schmutzwasser, da sie vorwiegend in Waschmitteln eingesetzt werden. In der Kläranlage findet der Rückhalt überwiegend über Sorption an den Schlamm statt; es ist fast keine biologische Abbaubarkeit zu beobachten. Die berechneten und gemessenen Gehalte in Oberflächengewässern liegen mit 6,0 bis 1.100 ng/l weit unter den PNEC-Werten von 500.000 ng/l (DSBP) und 100.000 ng/l (DAS) /Poiger et al. 1998/.

In der Gruppe der **Organophosphate**, die vorwiegend als Weichmacher mit flammhemmenden Eigenschaften in verschiedenen Kunststoffen eingesetzt werden, dominieren das TCEP (Tris-(2-chlorethyl)-phosphat) und das TCPP (Tris-(2-chlorisopropyl)-phosphat). Es ist eine Gruppe von Substanzen, die erst in neuerer Zeit im Abwassersystem betrachtet wird. Deshalb liegen auch nur äußerst wenige Messungen vor. Für beide genannten Verbindungen besteht ein Anfangsverdacht auf eine kanzerogene Wirkung /MUNLV 2004/. Vom Umweltbundesamt wurde eine duldbare Gewässerkonzentration von unter 0,1 µg/l an TCPP vorgeschlagen /Fahlenkamp et al. 2004/. Die PNEC-Werte für aquatische Organismen liegen für das TCEP bei 65 µg/l und für das TCPP bei 120 µg/l /LAWA 2005/.

In Kläranlagen werden chlorierte Organophosphate sehr schlecht zurückgehalten; die unchlorierten Verbindungen (z.B. TBP (Tri-n-butylphosphat) werden besser eliminiert /MUNLV 2004/. Im Ablauf von Kläranlagen werden TCPP-Konzentrationen von 0,86 bis 3,5 µg/l und TCEP-Konzentrationen von 0,30 bis 0,36 µg/l gefunden /MUNLV 2004/. Diese Werte stammen aus neueren Untersuchungen aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen. In hessischen Kläranlagen (Untersuchungsjahr 2000) werden TCEP-Konzentrationen von 0,33 µg/l und TCPP-Konzentrationen von 0,59 µg/l detektiert /LAWA 2005/. In einem amerikanischen Messprogramm werden geringere Konzentrationen an TCPP im Bereich von 0,02 bis 0,039 µg/l gefunden. Allerdings wurden diese Kläranlagen mit weitergehenden Reinigungsstufen (Filtern) ausgestattet, was sich nicht direkt auf die gängige Klärtechnik in Deutschland übertragen lässt /Gross et al. 2004/. Weitere Messungen zur Verdichtung der Datenlage und zur Aufstellung von Bilanzen sind notwendig.

MTBE (Methyl-tert-butylether) wird in großen Mengen als Ersatzstoff für Bleiverbindungen (Antiklopfmittel) in Benzin eingesetzt. Da es in der Atmosphäre schnell abgebaut wird, galt es in der Vergangenheit als wenig umweltrelevant. Humantoxikologisch gilt es als wenig bedeutsam, allerdings klassiert die US EPA MBTE als einen Stoff ein, der möglicherweise beim Menschen Krebs auslösen kann /LfUG Rheinland-Pfalz 2001/. MTBE gilt nur als gering bioakkumulierbar, die akuten Wirkungen an aquatischen Organismen sind ebenfalls gering (WGK 1).

Durch zum Teil extrem hohe Konzentrationen im Grundwasser ist MTBE in letzter Zeit in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Grundsätzlich hat MBTE Stoffeigenschaften, wie die geringe Neigung zur Adsorption an Feststoffe und die geringe Abbaubarkeit in der Bodenzone, die eine Verlagerung vom Boden in das Grundwasser begünstigen. Es werden bereits deutliche Konzentrationen in der Luft, im Niederschlag (680 ng/l) und im Grundwasser gefunden /Pankow et al. 1997/. Welche Relevanz MTBE tatsächlich hat, ist bislang unklar, da das Langzeitverhalten im Grundwasser bislang wenig erforscht ist. In Straßenabläufen werden MTBE-Konzentrationen von 32 bis 73 ng/l gefunden /Grotehusmann und Kasting 2002/.

3.2.15 Zusammenfassende Betrachtung und Folgerungen

Das Kapitel 3.2 wird geprägt durch die Erörterung einiger "**Altstoffe**", für die bereits seit längerer Zeit Herstellungs- und Anwendungsverbote bzw. -beschränkungen erlassen wurden. Dadurch spielt bei vielen Verbindungen der Neueintrag in die aquatischen Systeme heute nur noch eine geringe Rolle. Wegen ihrer häufig hohen Persistenz werden die Stoffe aber immer noch in den "Gedächtniskompartimenten" der aquatischen Systeme, z.B. dem Sediment, angetroffen.

Viele aktuell geltende rechtliche Regelungen für den Gewässerbereich listen solche Altstoffe auf, deshalb ist eine weitere Betrachtung auch aus diesem Grund sinnvoll.

Die Herkunft dieser Substanzen ist nicht ausschließlich anthropogen bedingt, einige Stoffe haben "**natürliche**" Quellen. Dabei kann die Toxizität von "Naturgiften" wesentlich höher als die von künstlichen Stoffen sein. Doch ist die Beurteilung in diesem Bereich schwierig, da wenige Untersuchungen zur Toxizität von Naturstoffen stattfinden.

Grundsätzlich gilt für alle betrachteten Verbindungen dieses Kapitels, dass die **Stoffeigenschaften**, die **Quellen** und das **Aufkommen** sehr unterschiedlich sind.

Im aquatischen System finden sich viele organische Schadstoffe wegen ihrer chemischen Eigenschaften (häufig lipophil/schwerflüchtig) überwiegend in der **festen Phase**, d.h. im Oberflächenabfluss in der partikulären Phase, im Kanal in den Sedimenten oder der Sielhaut, in der Kläranlage im Schlamm und im Gewässer im Sediment bzw. in der Biota.

Auch die toxische Wirkung ist stark variabel und von vielen Faktoren abhängig, vor allem in Gewässersystemen. Bei den Wirkungen stehen neben der **akuten aquatischen Toxizität** (Gewässersystem) **die langfristigen Wirkungen** auf den **Menschen** (z.B. **Carcinogenität**) im Vordergrund. Neu hinzugekommen ist die Relevanz von Wirkungen auf das endokrine System. Auch das Ausmaß der Akkumulation (Persistenz) ist eine weitere wichtige Kenngröße.

Durch die vielfältigen Eigenschaftsgrößen der Einzelverbindungen ist es nicht möglich, Leitgruppen zu benennen. Besonders schwierig ist es, diese Vielfalt mit vertretbarem Aufwand in verschiedenen Wassermatrizes zu bestimmen. Deshalb werden in den Abwassersystemen schon lange **Summenparameter** herangezogen, die in den folgenden Kapiteln behandelt werden sollen. Ein Nachteil der Summenparameter ist, dass keine spezifischen Aussagen zur Toxizität möglich sind. Wegen ihrer leichten Bestimmbarkeit werden sie trotzdem häufig als Screeningparameter in Abwassermatrizes verwendet.

Aus den Ausführungen von Kapitel 3.2 wird deutlich, dass das betrachtete Stoffspektrum teilweise bis heute noch durch **industrielle Prozesse** und deren Einträge geprägt ist.

Da durch etliche Maßnahmen in diesem Bereich deutliche Verringerungen der industriellen Einträge zu verzeichnen sind, dürften zunehmend **urbane Quellen** in den Mittelpunkt des Interesses rücken. Deshalb besteht die Notwendigkeit der genaueren Betrachtung von Aufkommen und Verteilung von Leitsubstanzen im **urbanen Wasserkreislauf**, vor allem im Abwassersystem.

4 Aufkommen und Verbleib ausgewählter Stoffe im Abwasserentsorgungssystem

Auswahl der Leitparameter

Es ist unmöglich, auf alle Stoffströme im Abwasserentsorgungssystem und ihre Auswirkungen auf Fließgewässer näher einzugehen. Deshalb ist es notwendig, mit Hilfe geeigneter Kriterien die Anzahl der zu betrachtenden Stoffe auf einige wichtige Leitparameter zu beschränken. Für die Auswahl dieser Leitparameter können herangezogen werden:

- Bestehende rechtliche und sonstige Regelungen
- Ergebnisse von Untersuchungen über Wirkungen von Stoffen an Menschen und aquatischen Organismen
- Signifikantes Aufkommen von Stoffen in den verschiedenen Bereichen des Abwassersystems
- Verfügbarkeit von repräsentativem Datenmaterial

Zur ersten Orientierung dient die **EG-Wasserrahmenrichtlinie** (EG-WRRL), deren grundlegendes Ziel – wie schon erwähnt – das Erreichen des guten Zustandes aller Gewässer ist. Der „gute Zustand des Oberflächengewässers“ ist definiert als „der Zustand eines Oberflächengewässers, der sich in einem zumindest „guten ökologischen und chemischen Zustand befindet“. Für diese beiden Zustandsarten sind neben umfangreichen biologischen und hydromorphologischen Indikatoren, die hier nicht näher beschrieben werden sollen, einige stoffbezogene Vorgaben in der Richtlinie und ihren Anhängen formuliert (siehe Abbildung 4-1). Darüber hinaus verlangt die EG-WRRL die Beachtung der stofflichen Anforderungen der Altrichtlinien, von denen die Richtlinie gefährlicher Stoffe (76/464/EWG) mit über 210 Stoffen/Stoffparametern die umfangreichste Liste enthält. Durch die Verpflichtung, die emissions- und immissionsseitigen Vorgaben in deutsches Recht umzusetzen, sind Gewässerzielverordnungen des Bundes und der Länder erlassen worden, in denen über 100 Einzelverbindungen geregelt sind /N.N. 2001b/.

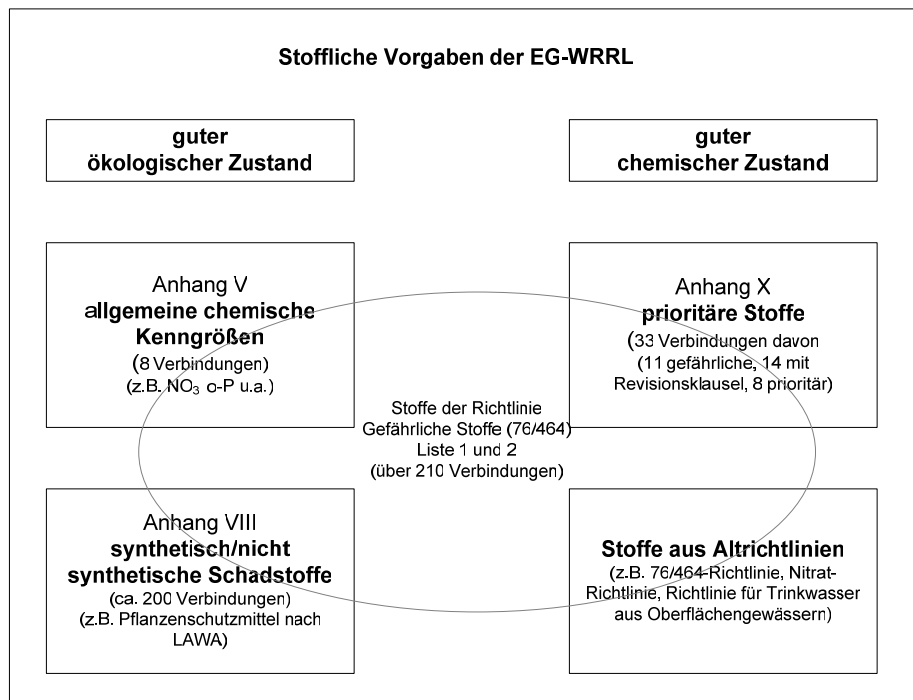


Abbildung 4-1: Darstellung stofflicher Vorgaben der EG-WRRL und der gegenwärtigen Überschneidungen mit der EU-Richtlinie 76/464 (verändert nach /Vogt 2002/)

In Abbildung 4-1 sind die Beziehungen zwischen EG-WRRL und anderen zur Zeit noch zu beachtenden Altrichtlinien dargestellt. Daraus wird deutlich, dass aufgrund dieser **rechtlichen Regelungen** ein Vielzahl von Stoffen in Fließgewässern zu betrachten ist. Ein großer Teil davon kann aus Abwassersystemen stammen. Deshalb wären alle diese Stoffe grundsätzlich in dieser Arbeit zu berücksichtigen.

Für eine vergleichende Betrachtung von Stoffströmen wäre diese Anzahl jedoch zu hoch. Zur Eingrenzung werden als weitere Kriterien vorhandene Daten zur **Toxizität und zum Aufkommen in Abwasserentsorgungssystemen** herangezogen. Allerdings ist zu bemerken, dass auch für die ausgewählten Stoffe gewisse Datendefizite unterschiedlicher Art bestehen, besonders bei den organischen Schadstoffen.

Aus diesem Grund werden zunächst einige „klassische“ Stoffparameter als Leitstoffe gewählt. Es sind die **Feststoffparameter**, wie z.B. AFS, und die **Schmutzstoffparameter**, wie z.B. der CSB, die als Summenparameter in vielen Matrices des Abwassersystems bestimmt werden und damit einen guten Vergleich der Ergebnisse erlauben.

Außerdem werden die **Nährstoffe** genauer betrachtet. Es wird die Stickstoffverbindung Ammonium ausgewählt, die in Gewässern sowohl akute wie längerfristige Wirkungen haben kann.

Ferner werden ausgesuchte Vertreter der **Schwermetalle**, einer weiteren, häufiger in den Abwassersystemen bestimmten Stoffgruppe, in ihrem Aufkommen und Verbleib detaillierter beschrieben.

Der Schwerpunkt der Stoffauswahl liegt eindeutig bei den bislang wenig betrachteten **organischen Schadstoffen**. Hier ist allerdings eine große Ergebnisdiversität in Bezug auf die

Aspekte Stoffeigenschaften, Wirkungen, Aufkommen und Verteilung im Abwassersystem und die Datenverfügbarkeit festzustellen.

Für alle Stoffe/ Stoffparameter soll der gegenwärtige **Kenntnisstand** über die genannten Kenngrößen beschrieben und eine erste **Bewertung ihrer Relevanz** in den Abwassersystemen gegeben werden. Dazu werden für viele Verbindungen die wichtigsten Quellen und Verteilungswege im urbanen Wasserkreislauf graphisch aufbereitet (analog zur Abbildung 2-1 in Kapitel 2.1).

Ein weiterer Kernpunkt jeder Stoffbeschreibung ist die **Darstellung der Stoffkonzentrationsbereiche** in den verschiedenen Teilkomponenten bzw. Teilströmen. Da hier je nach Stoff und Matrix auf eine völlig unterschiedliche Datenlage zurückgegriffen werden muss (siehe Kapitel A.2 im Anhangband), wird bewusst keine statistische Auswertung der veröffentlichten Messdaten vorgenommen. Die Vergleichbarkeit von Messdaten eines Stoffes in einer Matrix ist ohnehin erschwert durch vielfältige methodikspezifische und ortsspezifische Unterschiede.

Da eine wesentliche Intention dieser Arbeit die Angabe von stofflichen Trends in den Abwassersystemen ist, wird ein anderer Auswertemodus gewählt. Alle verfügbaren Angaben über die Konzentration eines Stoffes in einer Matrix, z.B. für den CSB im Schmutzwasserabfluss, werden berücksichtigt. Man erhält einen Spannweitenbereich, der von extrem niedrigen bis zu extrem hohen Konzentrationen reicht (z.B. Abbildung 4-6, weißer Balken). Für die einzelnen Matrices ergeben sich äußerst unterschiedliche Spannweiten, die nicht miteinander korrespondieren. Um dennoch die Konzentrationen eines Stoffes in zwei in einer Abbildung dargestellten Matrices miteinander vergleichen zu können, z.B. die CSB-Konzentration im Schmutzwasserabfluss mit der im Kläranlagenablauf, wird ein zusätzlicher, engerer Konzentrationsbereich festgelegt. (z.B. Abbildung 4-6, grauer Balken), und zwar nach subjektiven, nicht nach statistischen Vorgaben. Hierzu werden die Messprogramme qualitativ auf ihre Repräsentanz überprüft. Die Ergebnisse von Studien mit unklar dokumentierten Untersuchungsbedingungen werden möglichst nicht einbezogen. Weitere Ausschlusskriterien sind besondere ortsspezifische Randbedingungen, z.B. außergewöhnliche stoffliche Belastungen. Hieraus ergibt sich eine Art „subjektiver Vertrauensbereich“. Diese Vorgehensweise ist insbesondere für diejenigen Stoffe (vorwiegend organische Stoffe) sinnvoll, bei denen die Anzahl der Messwerte eine statistische Auswertung nicht zulässt.

4.1 Feststoffparameter

Die Gruppe der Feststoffe umfasst ungelöste Stoffe, die aus den verschiedensten Materialien wie Tonmineralien oder Humussubstraten bestehen können. Feststoffe spielen in Wassermatrizes eine bedeutende Rolle und werden auf Grund verschiedener Untersuchungsziele und mit Hilfe von variierenden Methoden bestimmt. Auf Kläranlagen werden Feststoffparameter vornehmlich zum Nachweis des sicheren Betriebs des Klärprozesses erfasst. Dazu kommt, dass sie in mehreren Vorgaben festgeschrieben sind. Im Kanalnetz erhofft man sich durch die genauere Bestimmung der Feststoffe und deren Absetzverhalten Erkenntnisse zum Feststofftransport in Kanälen. In Gewässern treten Feststoffe überwiegend als Sedimente auf. Es wird davon ausgegangen, dass sich ein hoher Anteil an Schadstoffen in der Feststoffmatrix anreichert. Insofern wird den Sedimenten und den möglichen Verfrachtungen der an ihnen angelagerten Schadstoffe eine besondere Bedeutung beigemessen. Aus dem gleichen Grund werden in den Emissionen aus den Abwasserentsorgungssystemen (Ablauf der Kläranlage, Mischwasserüberläufe, Trenngebietsauslässe) die Feststofffraktionen ermittelt.

Abfiltrierbare Stoffe (AFS)

Feststoffe werden in Deutschland häufig als **Abfiltrierbare Stoffe** (AFS) erfasst. Damit wird die Menge an Feststoffen (Sink-, Schweb- und Schwimmstoffe) beschrieben, die nach einer Filtration auf dem Filter verbleibt und gravimetrisch bestimmt werden kann. Dabei werden methodisch verschiedene Filtermaterialien (Membran, Papier, Glasfaser u.a.) verwendet, die zu variierenden AFS-Resultaten führen. In Messprogrammen werden bei der Probenvorbereitung teilweise wichtige Aufbereitungsschritte (z.B. Absetzen, Zentrifugieren) nicht beschrieben bzw. nicht ausreichend dokumentiert. Diese können einen erheblichen Einfluss auf die ermittelten AFS-Konzentrationen haben.

Absetzbare Stoffe (ASS)

Ein weitere Messgröße, die häufig in der Abwassertechnik bestimmt wird, sind die **Absetzbaren Stoffe** (ASS). Der ASS-Parameter beschreibt diejenigen Feststoffe (überwiegend Sinkstoffe), die sich in einer Abwasserprobe (zwei Liter) in einem sog. Imhoff-Trichter nach zwei Stunden absetzen. Die Menge an absetzbaren Stoffen wird an einer Skala abgelesen und in [ml/l] angegeben. Auch dieses Verfahren ist in der Durchführung großen Schwankungen ausgesetzt. Es lässt sich aber zum Nachweis des Rückhaltes von absetzbaren Stoffen in der Regenwasserbehandlung (z.B. Vergleich Zulauf/Überlauf Regenbecken) gut einsetzen und erlaubt Aussagen über die Stoffeigenschaften der Feststoffe der (Ab)Wasserprobe.

Glühverlust (GV)

Neben dem Gesamtgehalt an Feststoffen interessiert in einer Abwasserprobe häufig der Anteil an organischen Feststoffsubstanzen, in Deutschland mit dem **Glühverlust (GV)** ausgedrückt. Der Glühverlust gibt den Massenverlust an abfiltrierbaren Feststoffen an, der durch den Glühprozess (ca. 550 °C) infolge Umwandlung von organischem Kohlenstoff in Kohlendioxid entsteht. Von einigen Störungen abgesehen, kann dieser Verlust den organischen Substanzen der AFS-Feststoffe zugeschrieben werden; die Angabe erfolgt in [% GV]. Im englischsprachigen Raum wird dieser Anteil als **Volatile Suspended Solids (VSS)** bezeichnet und in [mg/l] angegeben. Methodisch läuft die Bestimmung der VSS weitgehend analog zum GV ab.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Für **Kläranlagenabläufe** existieren in Deutschland zurzeit keine direkten rechtlichen Regelungen für AFS. Verschiedene Feststoffparameter fanden hingegen Eingang in einige Bemessungsvorgaben der ATV-DVWK (z.B. A 131) für Kläranlagenteilbauwerke /ATV-DVWK 2000b/. Bei der Bemessung von Nachklärbecken lassen sich bei Anwendung der Bemessungsregeln AFS-Gehalte von unter 20 mg/l erreichen /ATV 1991/. Des Weiteren werden der AFS- und der ASS-Parameter in Eigenkontrollverordnungen der Länder sowie in wasserrechtlichen Bescheiden genannt.

In der Schweiz wird in der Verordnung über die Abwassereinleitung (1975) ein Grenzwert für Einleitungen in ein Gewässer festgelegt. In der 24-h-Mischprobe dürfen nicht mehr als 20 mg/l ungelöste Stoffe (Filtration 0,45 µm) gemessen werden. Als Begrenzungsgrund wird angegeben, dass sich im Gewässer kein Schlamm infolge Abwassereinleitungen bilden soll /Kummert und Stumm 1988/.

Im Unterschied zu Kläranlagenabläufen treten **Mischwasserentlastungen** und Niederschlagsabflusseinleitungen stoßweise und nicht vorhersagbar auf. Die mitgeführten Feststoffe können entweder als Problemstoff selbst (Verklebung des Interstitial) oder als Träger von zahlreichen Schadstoffen wirken. Die sich dabei potenziell einstellende Wirkung ist auch abhängig von gewässerseitigen Parametern, z.B. der Vorbelastung des Gewässers /BWK-M3 2001/. Allgemein gültige Fracht- oder Konzentrationsgrenzwerte für die AFS-Belastung in oberirdischen Gewässern lassen sich nach derzeitigem Kenntnisstand nicht ableiten /BWK-M3 2001/.

Der Höchstgehalt an Feststoffen im **Trinkwasser** ist durch die Festsetzung eines Trübungsgrenzwertes in der Trinkwasser-VO geregelt /TrinkwV 2001/. Dies hat Auswirkungen auf die Trinkwasseraufbereitung, wo zur Feststoffentfernung vorwiegend Filtersysteme verwendet werden.

Wirkungen

Es sind keine direkten Wirkungen von Feststoffen in Oberflächenwässern bekannt, deshalb existieren auch keine Wirkkonzentrationsangaben. Indirekt können Feststoffe zur Verstopfung des Lückensystems der Gewässersohle und zur verzögerten Sauerstoffaufnahme beitragen /Uhl und Kasting 2002/. Außerdem gelten die Partikel als gute Trägersubstanz für

viele organische (z.B. PAK) und anorganische (z.B. Blei) Schadstoffe der Abwasserentsorgungssysteme.

Die Auswirkungen von feststoffreichen Mischwassereinleitungen auf ausgewählte Gewässerorganismen wurden von Borchardt /1992/ in einem Fließrinnensystem untersucht. Selbst hohe Feststoffkonzentrationen von mehreren 100 mg/l hatten hinsichtlich der Drift und Mortalität keinen Effekt auf den Organismus *Gammarus Pulex*. Der Autor geht deshalb von überwiegend indirekten Wirkungen (s.o.) von Feststoffen in Fließgewässern aus.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse zu Feststoffbelastungen in verschiedenen Matrices des Wasserkreislaufes vorgestellt; der Schwerpunkt liegt dabei auf dem am häufigsten untersuchten Parameter AFS. In Ergänzung werden die organischen Feststoffe (als VSS oder GV) und die absetzbaren Stoffe (ASS) - soweit Daten vorhanden - beschrieben.

Feststoffe gelangen auf Oberflächen durch **atmosphärische Deposition**. Dabei spielt die Staubbelastung während der trockenen Deposition eine große Rolle, aber auch mit der nassen Deposition werden Feststoffe auf Oberflächen abgelagert. Die Staubbelastung im Niederschlag ist stark abhängig von der Nutzung des Einzugsgebietes. Göttle /1978/ nennt Staubbelastungen in ländlichen Gebieten von 2,5 bis 3,3, g/m² Monat und in industriellen Gebieten von 10 bis 60 g/m² Monat. Typische AFS-Gehalte im **Niederschlag** liegen bei ca. 2 bis 24 mg/l (siehe auch Tabelle 39 in Anhang A.2).

Bedingt durch das Feststoffpotenzial, das bereits auf der Fläche deponiert ist, z.B. Bodenoberflächenverunreinigungen wie Abfälle, mineralische Partikel und organische Feststoffe wie Laub, werden bei Regenereignissen die **Oberflächenabflüsse** zusätzlich mit Feststoffen belastet. In Oberflächenabflüssen von Mischflächen schwanken die gemessenen AFS-Konzentrationen in einem großen Bereich zwischen ca. 30 und 180 mg/l.

Die wesentlichen Einflussfaktoren sind analog zu vielen anderen niederschlagsbedingten Schmutzstoffen

- das Niederschlags/Abflussgeschehen (Regenhöhe und Intensitätsverteilung, Vorbelastung u.a.),
- die Straßenreinigung und Windverfrachtung,
- die Trockenzeit (zeitabhängige Akkumulation auf Straßenoberfläche, aber unterschiedliche Angaben in der Literatur) und
- die Untersuchungsmethodik (Probennahme, Probenvorbehandlung u.a.).

Im zeitlichen Verlauf von Konzentrationsganglinien in Oberflächenabflüssen bilden sich unter bestimmten Bedingungen first-flush-Effekte für die AFS-Konzentrationen aus (s.u.).

Niederschlagsabflüsse von Oberflächen haben häufig höhere mineralische Anteile als das Mischwasser. Ferner wurde in einer Untersuchung von Geiger und Kutzner /2001/ gezeigt, dass die Feststoffe in Straßenabflüssen und Trenngebietsabflüssen geringfügig besser absetzbar als in Mischwasserabflüssen sind.

Oberflächenabflüsse bestehen aus Dachabflüssen und Verkehrsflächenabflüssen. Für beide Abflussarten gibt es vereinzelte Untersuchungsprogramme.

In **Dachabflüssen** werden AFS-Konzentrationen von ca. 3 bis 290 mg/l gemessen.

Die AFS-Belastung in **Straßenabflüssen** ist wesentlich höher als in Dachabflüssen; es werden Konzentrationen von ca. 24 bis zu 1.925 mg/l genannt. Im Bereich der Straßenabflüsse ist eine besonders hohe Heterogenität der Daten zu beobachten. Viele Faktoren beeinflussen das Aufkommen und die gemessenen Konzentrationen von Feststoffen in dieser Abflussart, z.B. Windverfrachtungen, Straßenreinigung, Probennahme (siehe Tabelle 39 in Anhang A.2).

Zur besseren Abschätzung der möglichen Behandlung von feststoffreichen Oberflächenabflüssen sind Untersuchungen zur Verteilung der Feststoffe auf verschiedene Größenfraktionen wichtig. Weiterhin sollte dabei das Vorkommen von Schadstoffen in diesen Fraktionen betrachtet werden /Schmitt 1996, Fuchs 2000/. Xanthopoulos untersuchte dieses Verhalten in Straßenabflüssen (siehe Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Verteilung der Feststoffe und Blei auf Kornklassen im Straßenabfluss /Xanthopoulos 1993/ in Prozent

Kornklasse	AFS	Blei
< 6 µm	18	20
6-60 µm	22	75
60-150 µm	3	5
> 150 µm	57	0

Nach dieser Untersuchung werden die Feststoffe im Kanal in vier Fraktionen eingeteilt. Partikel mit einer Größe > 600 µm werden als Geschiebe im Kanalnetz transportiert und sind hauptsächlich verantwortlich für Kanalablagerungen. Die Fraktion zwischen 60 und 600 µm wird als Suspensa bezeichnet. Stark belastet mit Schwermetallen ist die Fraktion zwischen 6 und 60 µm. Diese Anteile gelten noch als absetzbar. Dies trifft nicht auf die Feststoffe mit einer Partikelgröße < 6 µm zu /Xanthopoulos 1993/.

Im Unterschied zu den Oberflächenabflüssen treten AFS-Konzentrationen im **Schmutzwasser** gleichmäßiger auf. Weiterhin sind die organischen Anteile an Feststoffen in Schmutzwasser höher als in Oberflächenabflüssen, was häufig zu einer geringeren Absetzbarkeit führt. AFS-Belastungen in Schmutzwasser liegen zwischen ca. 15 und 740 mg/l. Für diese Abflussart sind auch häufiger ASS-Messungen vorhanden; häufig gemessene ASS-Konzentrationen in Schmutzwasser liegen zwischen ca. 1 und 28 ml/l (siehe auch Tabelle 39 in Anhang A.2).

Bei Trockenwetter gelangt das Schmutzwasser durch das Kanalsystem in die Kläranlage. Eines der ersten Reinigungsziele auf Kläranlagen ist die weitgehende Entfernung der Feststoffe, vorwiegend durch den physikalischen Prozess der Sedimentation. Die abgeschiedenen Stoffe sind vorwiegend organischer Natur. In Absetzbecken (z.B. Vorklärung, Nachklärung) wird bei geringen Fließgeschwindigkeiten eine Trennung in Klarwasser und sedimentierte Feststoffe vorgenommen.

Die wichtigsten Kriterien zur Bemessung von Absetzbecken sind die Flächenbeschickung q_A und die Aufenthaltszeit t_R . Eine wichtige Stoffeigenschaft zur Optimierung des Absetzvorgangs ist die Sinkgeschwindigkeit der abzuscheidenden Feststoffe. Entsprechend der ausgereiften Abwassertechnik zum Feststoffrückhalt sind die **Kläranlagenabläufe** nur noch gering mit Feststoffen belastet. Hier werden AFS-Gehalte von ca. 3 bis 30 mg/l und ASS-Gehalte häufig unter 0,7 ml/l gemessen (siehe auch Tabelle 39 in Anhang A.2).

Im **Mischwasserabfluss** vereinigen sich die Abflüsse vom Schmutzwasser mit den Oberflächenabflüssen. Entsprechend den vielfältigen Einflussfaktoren ist der Bereich an ermittelten AFS- und ASS-Konzentrationen analog zu den Oberflächenabflüssen extrem heterogen (siehe auch Tabelle 39 in Anhang A.2). Für AFS werden Konzentrationsspannweiten von ca. 73 bis zu 2.500 mg/l angegeben, für ASS liegen diese bei ca. 0,8 bis 19,5 ml/l.

Im Unterschied zu den Nährstoffen, die überwiegend schmutzwasserbürtig sind, tritt beim Parameter AFS im Mittel keine signifikante Verdünnung des Mischwasserabflusses durch die Oberflächenabflüsse auf. Oberflächenabflüsse können also die gleichen AFS-Konzentrationen wie Schmutzwasserabflüsse aufweisen.

Im zeitlichen Verlauf von Mischwasserkonzentrationsganglinien können first-flush-Effekte auftreten. Allerdings ist das Spülstoßverhalten sehr unterschiedlich und vorwiegend abhängig vom Einzugsgebiet, z.B. dem Gefälle des Kanalnetzes. So findet Schulz /1995/ in einem Messprogramm in Braunschweig an zwei Messstellen (BS I und II) einen gering ausgeprägten Spülstoß, während dieser bei der Messstelle BS III nicht zu beobachten ist.

Gerade in Mischwasserkanälen treten zudem remobilisierbare Kanalablagerungen auf, die beim nächsten Regenereignis zu einer zusätzlichen AFS-Fracht im Mischwasserabfluss führen. Zusammen mit der abgetragenen Sielhaut wird dieser Anteil als Kanalpotenzial bezeichnet /de Vries 1993a/. Das **Kanalpotenzial** kann einen wesentlichen Anteil an der abgeflossenen AFS-Menge eines Mischwassereignisses haben /de Vries 1993a, Schulz 1995/. Das Ablagerungsverhalten von Feststoffen im Mischwasserkanal ist abhängig vom Sammlerprofil, dem Gefälle sowie der Art und Menge des Trockenwetterabflusses /Wendling et al. 1997/. Eine allgemein gültige Beschreibung der Bedeutung des Kanalpotenzials ist aber nach Schulz /1995/ nicht möglich.

Im Sinne der präventiven Rückhaltung von Feststoffen vor der Einleitung in ein Gewässer (s.o.) sollen Bauwerke zur **Regentlastung** grundsätzlich so gestaltet werden, dass ein Rückhalt von Feststoffen begünstigt wird /BWK-M3 2001/.

Dieses Ziel kann in der Mischwasserbehandlung konventionell durch Absetzbecken (z.B. Durchlaufbecken) erreicht werden. Bei weitergehenden Anforderungen an den Feststoffrückhalt kommen auch andere Verfahren (z.B. Wirbelabscheider, Filter/Flockungsanlagen bzw. Bodenfilter) zum Einsatz.

Für die Mischwasserbehandlung in Regenüberlaufbecken ist bedeutsam, ob ein Rückhalt an Feststoffen über die reine Fangwirkung hinaus stattfindet. Brombach et. al. /1992/ zeigen, dass die Sinkgeschwindigkeit der Partikel im Überlaufwasser von Durchlaufbecken deutlich geringer als im Zulauf ist. Damit ist von einem guten Rückhalt der absetzbaren Feststoffe auszugehen. Trotzdem finden sich in **Mischwasserüberläufen** noch AFS-Gehalte von ca. 35 bis 540 mg/l und ASS-Gehalte von ca. 0,6 bis 1,75 ml/l.

AFS-Gehalte in der Wasserphase von **Oberflächengewässern** sind stark durch die Abflussdynamik geprägt. So ist bei Hochwassersituationen eine Überlagerung von Feststoffremobilisierung aus Sedimenten und Einträgen aus der Mischwasserentlastung und Trenngebiet-sauslässen zu beobachten.

Trinkwasser soll nach den Vorgaben der Trinkwasserverordnung nur eine geringe Trübung aufweisen /TrinkwV 2001/. **Grundwasser** vor der Aufbereitung kann im Einzelfall höhere Feststoffanteile bis zu 5 mg/l aufweisen (z.B. Ton- oder Schluffsuspensionen). Selbst nach der Aufbereitung können sich Partikel aus dem Leitungsnetz lösen; zur Kontrolle der Feststoffbelastung wird daher im Grundwasser- und Trinkwasserbereich häufig eine Trübungsmessung vorgenommen /Hütter 1992/.

In den folgenden Abbildungen werden die Spannweiten von vorkommenden Konzentrationen an AFS, ASS und VSS in den verschiedenen Matrices des urbanen Wasserkreislaufes aufgeführt. Die hierfür zugrunde liegende Auswertemethode wurde bereits beschrieben (s.o.).

Bei Betrachtung der **AFS-Werte** wird analog zu vielen anderen Schmutzstoffparametern die große Heterogenität der Daten erkennbar. Die Oberflächenabflüsse (Dachabflüsse sind tendenziell geringer belastet als Straßenabflüsse) weisen Konzentrationen auf, die in der gleichen Größenordnung wie die des Schmutzwasserabflusses liegen. Deutlich wird auch der hohe Rückhaltegrad von Feststoffen beim Vergleich von Zu- und Ablaufproben der Kläranlagen. Auch die Feststoffbelastung der Mischwasserentlastung ist tendenziell geringer als die des Mischwasserabflusses, was auf eine Rückhalteleistung in der Regenwasserbehandlung hinweist.

Die Datenlage bei den Parametern **ASS und VSS** ist sehr viel schlechter. In der Tendenz bestätigen die wenigen Messwerte zum VSS im Straßenabfluss den geringeren Anteil an organischen Verbindungen im Vergleich zu Schmutzwasser. Der VSS-Gehalt im Mischwasser wird dadurch ebenfalls tendenziell reduziert.

Die Absetzbaren Stoffe (ASS) sind im Ablauf einer Kläranlage in der Regel nicht mehr messbar durch den guten Feststoffrückhalt. Auch die Mischwasserüberläufe von Regenüberlaufbecken weisen deutlich geringere ASS-Gehalte als der Mischwasserabfluss auf, allerdings existieren zu dieser Matrix nur sehr wenige Messwerte.

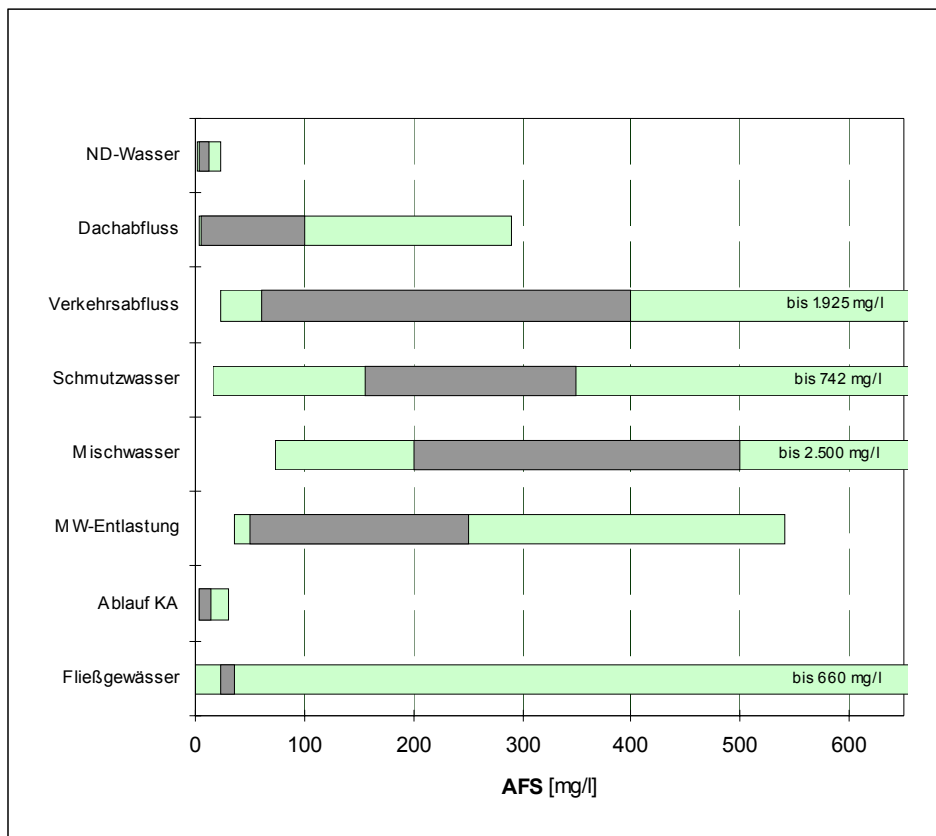


Abbildung 4-2: Aufkommen von AFS in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=9); Dachabfluss (n=16); Verkehrsflächenabfluss (n=53); Schmutzwasser (n=20); Mischwasser (n=30); Mischwasserentlastungsabfluss (n=20); Ablauf KA (n=5); Fließgewässer (n=2)

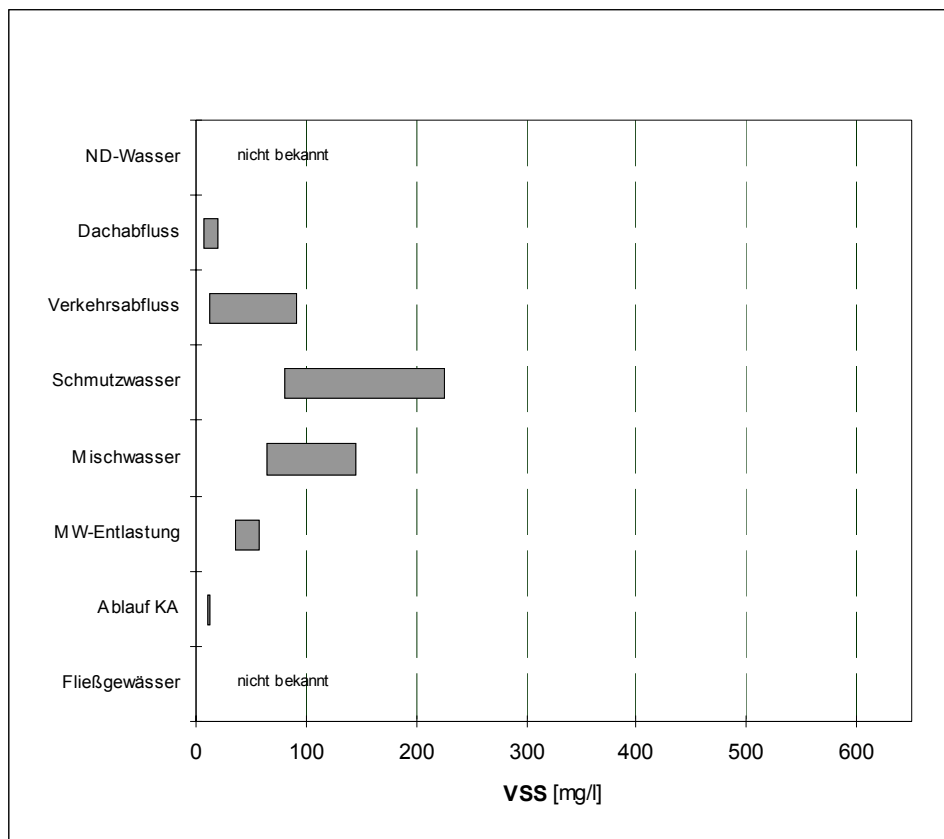


Abbildung 4-3: Aufkommen von VSS in verschiedenen Matrices. Dachabfluss (n=2); Verkehrsflächenabfluss (n=4); Schmutzwasser (n=4); Mischwasser (n=5); Mischwasserentlastungsabfluss (n=3); Ablauf KA (n=2)

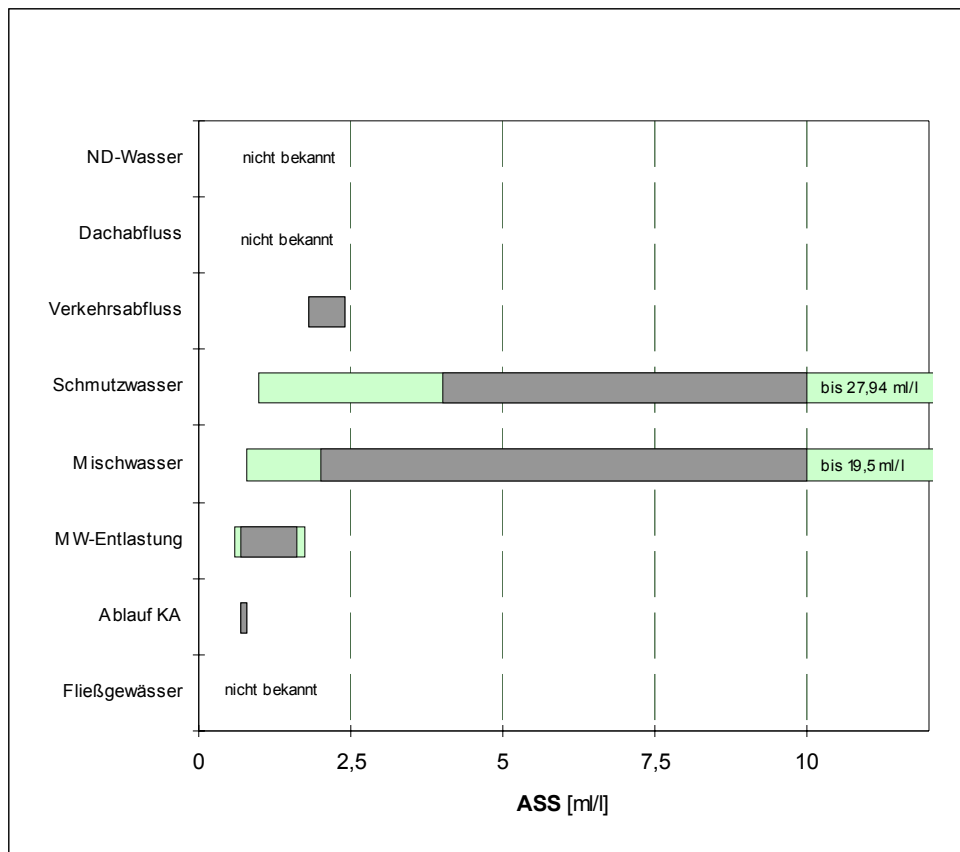


Abbildung 4-4: Aufkommen von ASS in verschiedenen Matrices. Verkehrsflächenabfluss (n=1); Schmutzwasser (n=9); Mischwasser (n=8); Mischwasserentlastungsabfluss (n=6); Ablauf KA (n=1)

Fazit

Die Feststoffparameter gehören seit langem zu den Standardparametern in den Abflüssen der Siedlungsentwässerung und der Kläranlage. Sie sind relativ einfach zu bestimmen, daher ist die Datenlage, insbesondere für den AFS-Parameter, gut. Im Kanalnetz und in der Kläranlage werden die Feststoffparameter (z.B. ASS) auch als Betriebskenngrößen verwendet.

Durch die mögliche Verschlämzung der Gewässersohle können sie signifikante direkte Wirkungen auf die Fließgewässerorganismen haben. Des Weiteren gelten sie als Indikatoren für die an ihnen transportierten Stoffe (vorwiegend organischen Schadstoffe).

Damit wird der Parameter AFS gegenwärtig und in Zukunft seine Bedeutung in den Abwassersystemen behalten. Defizite bestehen noch bei der genauen Festlegung der Probenaufbereitungsart (z.B. Filtermaterial) und bei der Dokumentation dieser Arbeitsschritte.

4.2 Kohlenstoffverbindungen und sauerstoffzehrende Verbindungen (Parameter CSB/ BSB/ TOC/ DOC)

Wegen der Schwierigkeit, in (Ab)wassermatrices stets vollständig die relevanten Einzelverbindungen zu analysieren, wurden Summenparameter eingeführt, die sich durch eine relativ einfache Bestimmbarkeit auszeichnen. In diesem Kapitel sollen diejenigen Summenparameter beschrieben werden, die mit Hilfe von verschiedenen Methoden die Summe an organischen Kohlenstoffverbindungen erfassen (CSB, BSB, TOC, DOC). Die Stoffgruppe - gemessen als CSB - umfasst eine große Vielzahl von Verbindungen von natürlichen leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen (z.B. Zucker) bis zu synthetischen schwer abbaubaren Substanzen (z.B. PAK). Die genannten Parameter bestimmen also das Ausmaß einer organischen Belastung, unabhängig davon, ob diese natürlichen oder anthropogenen Ursprungs ist. Den Summenparametern BSB und CSB ist gemeinsam, dass sie Parameter zur Abschätzung der möglichen Veränderungen des Sauerstoffhaushaltes eines Gewässers darstellen.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ist ein Summenparameter, der die chemisch oxidierbaren Kohlenstoffverbindungen erfasst. Dies wird durch die Menge an Sauerstoff ausgedrückt, der mit den im Wasser enthaltenen vorwiegend organischen Stoffen reagiert. Als Maß für den Verbrauch an Sauerstoff wird der Verbrauch an einem Oxidationsmittel (Kaliumpermanganat KMnO_4 bzw. Kaliumdichromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) verwendet. Der CSB charakterisiert eine operationell definierte Wirkung aller mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reagierenden Substanzen und wird als Kenngröße für die Verschmutzung von Gewässern und Abwässern verwendet /URömp 2000/.

Biologischer Sauerstoffbedarf (BSB₅)

Im Unterschied zum CSB erfasst der Biologische Sauerstoffbedarf (BSB₅) die Menge an Sauerstoff, die Bakterien aufnehmen um organische Substanz teilweise oder vollständig abzubauen. Als Maß für die biologisch oxidierbaren Substanzen wird der Sauerstoffverbrauch im Kläranlagenbereich innerhalb von 5 Tagen bestimmt. In dieser Zeit werden ca. 70 % der Abbaureaktionen abgeschlossen. Der BSB₅ ist die Grundlage der Bewertung der Belastung einer Kläranlage mit abbaubaren Stoffen und ist maßgeblich für die Bemessung von Kläranlagen. Die BSB₅-Konzentration ist in der Regel kleiner als die CSB-Konzentration; zur Ableitung der Abbaubarkeit der organischen Verbindungen in einer Wasserprobe kann das Verhältnis von CSB/BSB₅ erste Hinweise geben. Die Bestimmung des BSB₅-Parameters, die relativ aufwendig ist, wird häufig auf biologischen Kläranlagen und in Gewässerproben vorgenommen.

Total Organic Carbon (TOC)/ Dissolved Organic Carbon (DOC)

Eine Möglichkeit, selektiv die organischen Kohlenstoffverbindungen in einer Wasserprobe zu erfassen, ist die Bestimmung des Total Organic Carbon (TOC) bzw. des löslichen Anteils als Dissolved Organic Carbon (DOC). Dabei werden die organischen Kohlenstoffverbindungen

oxidativ durch verschiedene Verfahren (thermisch, nasschemisch) in Kohlendioxid überführt. Das gebildete Kohlendioxid kann wiederum mit verschiedenen Methoden (IR-Spektrometer, Gaschromatographie, Elektroden u.a.) quantifiziert werden. Wichtig bei diesem Verfahren ist, den sog. Total Inorganic Carbon (TIC) (z.B. Hydrogencarbonate) einer Wasserprobe vorher durch Säurezugabe zu entfernen. Bei vielen Geräteanbietern ist die simultane Bestimmung des TIC und des TOC möglich, um so auf den Gesamtkohlenstoff (Total Carbon TC) einer Probe zu schließen. Zu beachten sind mögliche Fehlerquellen z.B. bei feststoffreichen Proben; hier reicht die Oxidationskraft der UV-basierten Oxidation in vielen Fällen nicht aus, was zu Minderbefunden führen kann.

Der TOC wird in der Abwasserreinigung wegen seiner besseren Bestimmbarkeit mit online-Messtechniken in letzter Zeit als Ersatzparameter für den CSB diskutiert. Im Trockenwetterabfluss bestehen gute Korrelationen zwischen dem TOC und dem CSB; ob dieses Verhältnis im gleichen Umfang konstant bei Mischwasserabfluss ist, ist gegenwärtig offen.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Am häufigsten existieren Vorgaben für die Parameter CSB und BSB. Diese beziehen sich vorwiegend auf die Matrices Ablauf Kläranlage und oberirdische Gewässer.

Für die oberirdischen Gewässer sind die Regelungen für **Direkteinleiter aus Kläranlagen** bedeutend. Diese werden als Mindestanforderungen in den Verwaltungsvorschriften und der Abwasserverordnung für kommunale Einleiter (Anhang 1) und für vielfältige gewerbliche Einleiter (mehrere Anhänge) formuliert /AbwV 2002/. Als Beispiel sind in Tabelle 4-2 die Regelungen für CSB und BSB₅ für kommunale Direkteinleiter aufgeführt. Zusätzlich sind die Regelungen des Abwasserabgabengesetzes zu beachten /AbwAG 2001/. Als weitere Ergänzung können Regelungen zur Begrenzung der Indirekteinleitungen in kommunale Abwassersysteme herangezogen werden (Indirekteinleiter-VO der Länder, kommunale Satzungen u.a.).

Tabelle 4-2: Mindestanforderungen an kommunales Abwasser nach Anhang 1 der AbwV /AbwV 2002/

Größenklasse	angeschlossene Einwohner [EGW]	CSB [mg/l]	BSB ₅ [mg/l]
Klasse 1	< 1.000	150	40
Klasse 2	1.000-5.000	110	25
Klasse 3	5.000-10.000	90	20
Klasse 4	10.000-100.000	90	20
Klasse 5	> 100.000	75	15

Für einen Leistungsvergleich der bundesdeutschen Kläranlagen hat die ATV-DVWK Bewertungsstufen für die Restverschmutzung in Kläranlagenabläufen festgelegt. Diese in Tabelle 4-3 zusammengefassten sog. Sauerstoffbedarfsstufen stellen keine rechtlichen Anforderungen dar, ermöglichen aber eine erste Einstufung von Belastungen in Kläranlagenabläufen /ATV-DVWK 2001b/.

Tabelle 4-3: Sauerstoffbedarfsstufen zur Einteilung der Kläranlagenabläufe /ATV-DVWK 2001b/

Stufe	Restverschmutzung	CSB [mg/l]	BSB ₅ [mg/l]
5	sehr groß	> 120	> 30
4	groß	≤ 120	≤ 30
3	mäßig	≤ 90	≤ 20
2	gering	≤ 50	≤ 10
1	sehr gering	≤ 30	≤ 5

Die aus Kläranlagen stammende CSB-Fracht stellt eine weitgehend kontinuierliche und gleichmäßige Belastung der oberirdischen Gewässer dar. Demgegenüber treten **niederschlagsbedingte Einleitungen** aus Trenngebietsabflüssen und Mischwasserentlastungen vorwiegend stoßartig, heterogen und nicht vorhersagbar auf. In ersten Ansätzen wird versucht, die Auswirkungen von Mischwassereinleitungen mit Hilfe von Vorgaben zu BSB₅-Gewässerkonzentrationen zu formulieren /Foundation of Water Research 1994, zitiert in Schäfer und Hoffmann 1998, BWK-M3 2001 u.a./. Ein hierbei häufig verwendetes Werkzeug sind Gewässergütemodelle, die unter anderem den Parameter BSB₅ berücksichtigen. Aus der BSB₅-Konzentration ergibt sich unter Berücksichtigung weiterer Faktoren (z.B. Wiederbelüftungsrate) eine Sauerstoffkonzentration im Gewässer. Für sie werden in zwei europäischen Regelungen aus Dänemark und England Minimalkonzentrationen mit Auftretenshäufigkeiten und -dauern festgelegt /DK: Hvitved-Jacobsen 1993, zitiert in Lammersen 1997; GB: Foundation of Water Research 1994, zitiert in Schäfer und Hoffmann 1998/. In Deutschland nennt das Merkblatt M3 des BWK einen Sauerstoffgrenzwert im Gewässer von 5 mg/l /BWK-M3 2001/.

Eine allgemeine Beurteilung des Zustands von **oberirdischen Fließgewässern** wird mit Hilfe des Saprobienindex vollzogen, der neben anderen Parametern den CSB berücksichtigt (s.u.). Allgemeine Güteanforderungen für Fließgewässer werden für CSB (≤ 20 mg/l) und BSB₅ (≤ 5 mg/l) in Nordrhein-Westfalen festgeschrieben /MURL NRW 1991/. Von der LAWA /1998b/ wird für den TOC-Parameter eine Zielvorgabe für Güteklasse II von < 5 mg/l festgelegt.

Wirkungen

Durch den Charakter der Summenparameter lassen erhöhte CSB- oder BSB₅-Konzentrationen keine Aussagen über direkte toxische Wirkungen an Organismen zu, wie dies für einige Einzelstoffe möglich ist.

Vielmehr zeigt ein hoher CSB- bzw. BSB₅-Wert das Potenzial eines vermehrten Sauerstoffverbrauchs durch Organismen in Fließgewässern an. Insofern wird diesen Parametern in Bezug auf die Reinhaltung der oberirdischen Gewässer eine besondere Bedeutung zugesprochen.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich vorwiegend auf den CSB und den BSB₅ mit Schwerpunkt auf den am häufigsten untersuchten Parameter CSB. Daten zu TOC und DOC-Aufkommen sind lediglich vereinzelt vorhanden (siehe Anhang A.2).

Im **Oberflächenabfluss** werden bei Regenereignissen stoffliche Belastungen aus der Luft (Atmosphäre, Niederschlag: entspricht Primärbelastung) mit den stofflichen Belastungen der Oberfläche (Verkehr, Abfälle u.a.: entspricht Sekundärbelastung) vereinigt.

Im Oberflächenabfluss ist das CSB/BSB₅-Verhältnis mit ca. 10 wesentlich höher als beim Schmutzwasserabfluss. Dies bedeutet, dass der Anteil leicht abbaubarer organischer Verbindungen beim Oberflächenabfluss wesentlich geringer als beim Schmutzwasser ist. Messwerte zum CSB in Oberflächenabflüssen stammen häufig aus dem nordamerikanischen Raum. Hierbei sind große Unterschiede zwischen den Messprogrammen zu verzeichnen (ca. 40 bis 220 mg/l) (siehe auch Tabelle 40 in Anhang A.2).

In Europa wurden in Messprogrammen häufiger **Trenngebietsabflüsse** untersucht. Die hierbei ermittelten Konzentrationen liegen in ähnlichen Bereichen (ca. 30 bis 380 mg/l). Allerdings ist hier zu berücksichtigen, dass ein möglicher Fremdwasseranteil die Konzentration verdünnen kann im Vergleich zu den Messungen im Oberflächenabfluss von Mischflächen.

Insgesamt schwanken CSB-Konzentrationen im Oberflächenabfluss in großen Bereichen. Während in den USA niedrigere Gehalte gemessen werden (ca. 50 bis 65 mg/l) /Smullen et al. 1999/ findet man im innerstädtischen Bereich in Frankreich deutlich höhere CSB-Konzentrationen bis 990 mg/l /Laine et al. 1998/. Die wesentlichen Einflussfaktoren sind analog zu vielen anderen niederschlagsbedingten Schmutzstoffen

- das Niederschlags-/Abflussgeschehen (Regenhöhe und Intensitätsverteilung, Vorbelastung u.a.),
- die Straßenreinigung und Windverfrachtung,
- die vorangegangene Trockenperiode (zeitabhängige Akkumulation auf Straßenoberfläche, aber unterschiedliche Angaben in der Literatur) und die
- Untersuchungsmethodik (Probennahme, Probenaufbereitung, Auswerteverfahren u.a.).

Im zeitlichen Verlauf von Oberflächenabflussganglinien bilden sich unter bestimmten Bedingungen first-flush-Effekte der CSB-Konzentrationen aus (s.u.).

Oberflächenabflüsse bestehen aus Dachabflüssen und Verkehrsflächenabflüssen. Für beide Abflussarten existieren einzelne Untersuchungsprogramme.

In **Dachabflüssen** wird häufiger der CSB als der BSB₅-Parameter erfasst. Generell kann trotz der geringen Datenlage davon ausgegangen werden, dass, bezogen auf den CSB, Dachabflüsse geringer als Verkehrsflächenabflüsse belastet sind.

CSB-Daten für **Abflüsse von Verkehrsflächen** sind in größerem Ausmaß vorhanden; insbesondere wurden Abflüsse von Autobahnen untersucht. Auffallend ist auch bei dieser Abflussart die hohe Heterogenität, die durch die vielfältigen Einflussfaktoren bedingt ist (s.o.). In der Tendenz sind Autobahnabflüsse trotz hoher Verkehrsstärken geringer belastet als Abläufe von Straßen (siehe auch Tabelle 40 in Anhang A.2). Als Gründe werden u.a. die vermehrte Windverfrachtung von Schmutzstoffen bei Autobahnflächen und der geringere Abrieb angeführt /Xanthopoulos 1996/. Allerdings existieren zur CSB-Belastung in Abflüssen von innerörtlichen Straßen nur wenige Messungen.

BSB₅-Werte werden im Vergleich zum CSB in Verkehrsflächenabflüssen in weitaus geringerem Umfang erhoben. Auffällig ist bei den wenigen vorliegenden Parallelmessungen das hohe CSB/BSB₅-Verhältnis von ca. 10:1 (siehe auch Tabelle 40 in Anhang A.2).

Im **Schmutzwasser** werden überwiegend der CSB, der BSB₅ und der TOC bestimmt. Interessant für die Bewertung der Abbaubarkeit sind die Verhältniszahlen untereinander.

Das CSB/BSB-Verhältnis im Zulauf einer kommunalen Kläranlagen liegt in der Regel bei ca. 2:1, im Verlauf der Reinigungsstufen steigt es durch den vorwiegenden biologischen Abbau der leicht abbaubaren Verbindungen an. Im Ablauf werden CSB/BSB₅-Verhältnisse von ca. 4:1 beschrieben /Koppe und Stozek 1998/. Abweichungen von diesen Grobkennzahlen können einen Einfluss von Industrieabwasser oder eine variierende Reinigungsleistung in der Kläranlagentechnik anzeigen.

Neben dem Gesamt-CSB werden in Kläranlagen auch einzelne Fraktionen des CSB bestimmt. Diese unterscheiden sich nach dem Anteil der gelösten bzw. ungelösten CSB-Verbindungen und nach der Abbaubarkeit. Roeleveld und Loosdrecht /2002/ geben im Zulauf von Kläranlagen (21 Anlagen) einen Anteil an gelöstem CSB (Summe aus S_s und S_i-Fraktionen) von ca. 32 % an, davon entfallen ca. 25 % auf die leicht abbaubare S_s-Fraktion. Ein Stoffbeispiel für eine gelöste, leicht abbaubare CSB-Verbindung (S_s) wäre die Essigsäure, für eine gelöste schwer abbaubare CSB-Verbindung (S_i) der Komplexbildner EDTA (siehe auch Kapitel 4.5.8).

Typische CSB- und BSB₅-Werte für kommunales Schmutzwasser werden von Koppe und Stozek /1998/ genannt. Schmutzwasser mit einer mittleren Verschmutzung weist CSB-Gehalte von ca. 600 mg/l (entspricht 120 g/E*d) und BSB₅-Gehalte von ca. 300 mg/l (entspricht 60 g/E*d) auf. Von Henze et al. /1997/ wird die Schmutzwasserbelastung mit CSB in die Klassen moderat (ca. 530 mg/l), verdünnt (ca. 320 mg/l) und konzentriert (ca. 740 mg/l) eingeteilt.

Messprogramme zur Erfassung der CSB-Belastung in Mischwasserkanälen berücksichtigen häufig zusätzlich den Trockenwetterabfluss, der im Wesentlichen der Zusammensetzung im Zulauf der Kläranlage bei Trockenwetter entspricht (siehe Tabelle 40 in Anhang A.2).

Im Unterschied zu den Oberflächenabflüssen werden die Parameter TOC und DOC im Schmutzwasser häufiger erfasst. Die TOC-Werte in Schmutzwasser schwanken sehr stark, je nach der Herkunft. In Industrieabwasser können 10 bis 10.000 mg/l TOC vorkommen. Mittlere TOC-Gehalte im Schmutzwasser werden mit ca. 100 mg/l (entspricht 20 g/E*d) angegeben /Hosang und Bischoff 1989/. In mechanisch vorgereinigtem kommunalem Abwasser werden ca. 85 mg/l TOC und in biologisch gereinigtem Abwasser ca. 16 mg/l gefunden /Hütter 1992/.

Eines der wesentlichen Anliegen der Kläranlagentechnik ist die Entfernung organischer Kohlenstoffverbindungen. Dementsprechend haben die meisten Kläranlagen hohe Rückhalteleistungen bezogen auf die Parameter CSB und BSB₅. Darüber hinaus haben diese Parameter eine besondere Bedeutung bei der Bemessung von Kläranlagen und werden daher häufig untersucht. Typische Werte von Konzentrationen in **Kläranlagenabläufen** schwanken je nach Kläranlagentyp, allerdings sind diese Schwankungen wesentlich geringer als bei den Oberflächenabflüssen. Bei der Auswertung des bundesweiten Leistungsvergleichs (2001) der Kläranlagenabläufe (ca. 5.800 Kläranlagen) ergaben sich mittlere CSB-Werte von 33 mg/l und BSB-Werte von 5 mg/l /ATV-DVWK 2001b/.

Durch den höheren Anteil an CSB im Vergleich zum BSB₅ in Oberflächenabflüssen erhöht sich dieser Anteil auch im **Mischwasserabfluss** bei Vermischung mit dem Schmutzwasserabfluss.

Analog zu den Oberflächenabflüssen werden im zeitlichen Verlauf der CSB-Konzentrationen von Mischwasserereignissen häufig first-flush-Effekte beobachtet. Dieser als Spülstoß bezeichnete Effekt zeigt sich im Vorseilen der CSB-Frachtsumme vor der Abflusssumme. Die Ausprägung eines Spülstoßes ist abhängig vom Einzugsgebiet, z.B. von der Größe, bzw. dem Kanalnetz, z.B. vom Gefälle und der Fließzeit. First-flush-Effekte werden häufiger bei kleineren steilen Einzugsgebieten mit geringen Fließzeiten beobachtet /Krauth 1979/.

Neben den Oberflächenabflüssen und dem Schmutzwasserabfluss stellen die im Laufe des Abflussereignisses remobilisierten **Kanalablagerungen** einen bedeutenden Anteil an der CSB- und BSB₅-Belastung im Mischwasserabfluss dar. Verschiedene Autoren schätzen diesen Anteil bis auf ca. 50 % bezogen auf die transportierte Mischwasserfracht /Chebbo et al. 2001 und Gromaire et al. 2001/.

Belastungen der oberirdischen Gewässer durch **Mischwasserentlastungen** können aus Regenüberläufen (RÜ) und aus Regenüberlaufbecken (RÜB) stammen. Bei den Regenüberläufen ist die Entlastungskonzentration durch die einfache Aufteilung der Abflusströme im Wesentlichen abhängig vom Mischverhältnis des Oberflächenabflusses zum Schmutzwasserabfluss. Bei den Regenüberlaufbecken ist dies grundsätzlich auch der Fall, allerdings kann das Bauwerk eine zusätzliche Reinigungsleistung aufweisen. Dies kann entweder durch Sedimentation (z.B. Durchlaufbecken) oder durch andere Prozesse (z.B. integrierte Fällung/Flockung) erreicht werden. Aus diesem Grund sind die gemessenen Konzentrationen in Mischwasserentlastungen sehr heterogen und neben anderen Einflussfaktoren stark abhängig von der Art der verwendeten Becken (siehe Tabelle 40 in Anhang A.2). Problematisch beim Vergleich der entsprechenden Messprogramme ist, dass abgesehen von den sonstigen Defiziten der Datendokumentation (Niederschlagsgeschehen, Probennahme u.a.), insbesondere zu den Regenentlastungsbauwerken bzw. den möglichen Reinigungsverfahren wenige Informationen verfügbar sind.

In der Tendenz kann allerdings gesagt werden, dass die CSB-Konzentrationen in Mischwasserentlastungen geringer als in den Mischwasserabflüssen sind (siehe auch Abbildung 4-6).

Entsprechend der Situation beim Schmutzwasser werden auch in **Oberflächengewässern** die Summenparameter CSB, BSB und TOC bestimmt. Zur Bewertung des Zustandes von Fließgewässern beschreibt Leithe /1975, zitiert in Hütter 1992/ eine Zuordnung der CSB- und BSB-Konzentrationen zu Saprobitätsstufen von oberösterreichischen Flüssen (siehe Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4: Zusammenhang zwischen Saprobitätsstufe und den CSB- und BSB-Werten in Fließgewässern /Leithe 1975, zitiert in Hütter 1992/

Saprobitätsstufe (Güteklasse)	CSB [mg/l]	BSB [mg/l]
I	2	2
I/II	4	4
II	8-9	3-4
II/III	11-18	4-7
III	20-65	20
III/IV	80-200	40-120
IV	-	-

Der TOC-Wert wird auch in Fließgewässern bestimmt. Unbelastete Fließgewässer enthalten bis zu 1 mg/l TOC, schwach belastete ca. 28 mg/l und stark belastete ca. 176 bis 583 mg/l /Hütter 1992/.

In **Grundwässern bzw. Trinkwässern** werden der CSB und der BSB in der Regel nicht bestimmt. Hier wird als Maß für eine mögliche organische Verschmutzung der Kaliumpermanganatverbrauch (KMnO_4 -Verbrauch) verwendet. Dieser Parameter arbeitet nach einem ähnlichen Messprinzip wie der CSB, der wesentliche Unterschied besteht im verwendeten Oxidationsmittel (s.o.). Unter den Versuchsbedingungen ist durch die Anwendung von KMnO_4 , das als schwächeres Oxidationsmittel im Vergleich zum Kaliumdichromat gilt, die vollständige Erfassung aller organischen Verbindungen nicht immer gegeben. Als Screeningparameter zeigt ein KMnO_4 -Verbrauchs-Wert von ca. 3 bis 8 mg/l „normale“ Belastungen an, Konzentrationen über 12 mg/l deuten auf eine mögliche organische Verunreinigung in Grund- bzw. Trinkwässern hin /Hütter 1992/. Wird eine erhöhte KMnO_4 -Belastung ermittelt, sollten weitere Verschmutzungsindikatoren zur Quellenauffindung (z.B. Ammonium) bestimmt werden.

Zusammenfassend werden in Abbildung 4-5 die wesentlichen Stoffpfade der CSB-Verbindungen im aquatischen System gezeigt.

Daraus geht hervor, dass CSB-Verbindungen von beiden Abflussarten, Oberflächenabfluss und Schmutzwasserabfluss, in das Mischsystem eingetragen werden. In die Fließgewässer gelangt CSB über die Trenngebietsauslässe, die Mischwasserentlastung und die Kläranlagenabläufe. Zu möglichen weiteren Eintragungswegen, z.B. von un bebauten Flächen, ist nur wenig bekannt.

Die Kläranlagenabläufe sind kontinuierlich; der CSB besteht zum überwiegenden Teil aus schlecht abbaubaren Verbindungen. Im Unterschied hierzu sind die CSB-Belastungen aus Mischwassereinleitungen diskontinuierlich und sie enthalten höhere Anteile an leicht abbaubaren CSB-Verbindungen.

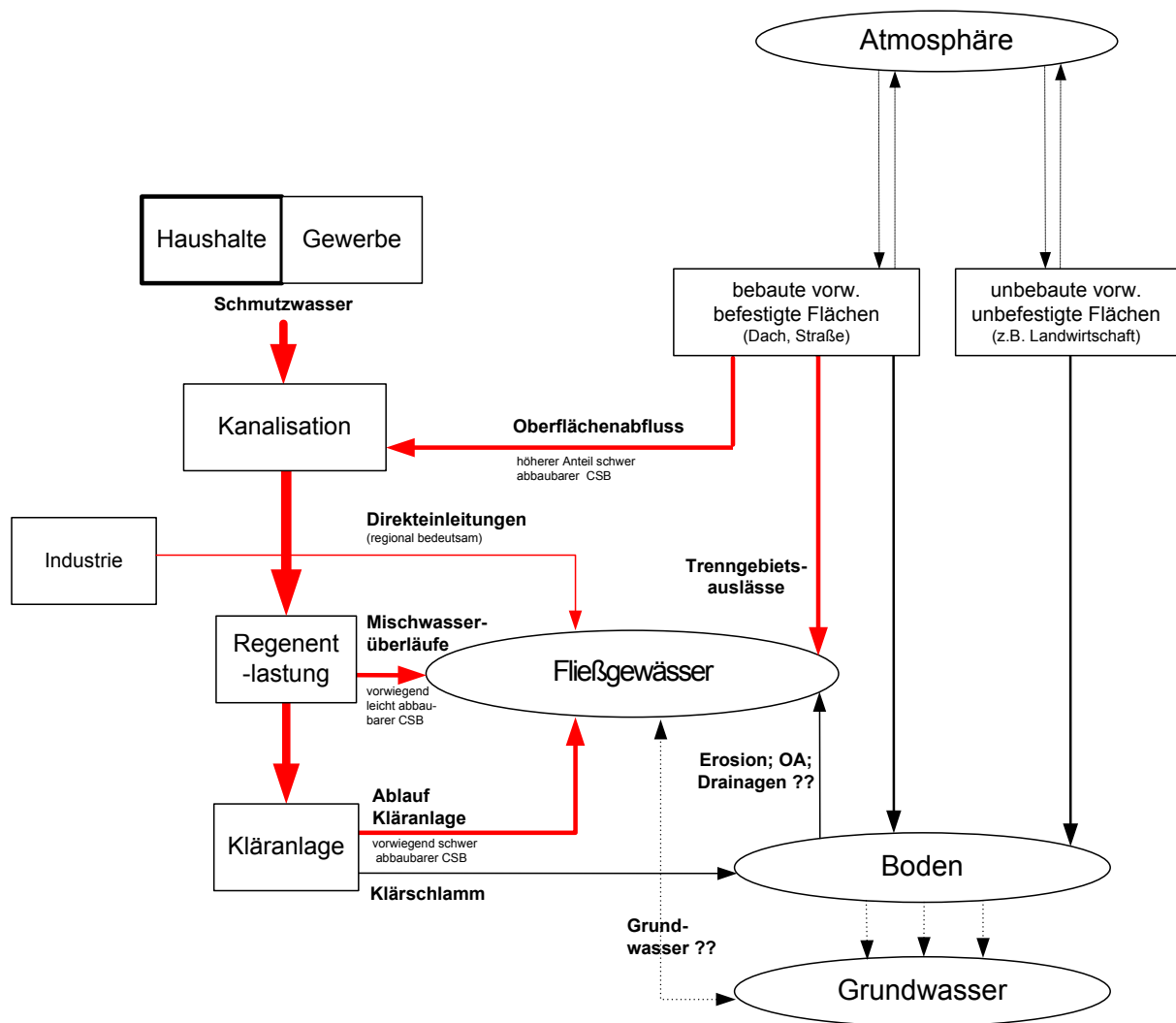


Abbildung 4-5: Quellen und Verteilung von CSB im urbanen Wasserkreislauf

In den nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7) werden Konzentrationen an CSB und BSB in den verschiedenen Wassermatrices dargestellt.

Beim **CSB** sind die häufig gemessenen Konzentrationen (graues Band) im Schmutzwasser etwas höher als von den Oberflächenabflüssen (Dach- und Verkehrsflächenabflüsse). Beim Mischwasserabfluss ist eine hohe Heterogenität infolge Kanalablagerungen zu beobachten. Ein Rückhalt in den Regenbecken ist an der tendenziell verringerten Konzentration im Vergleich zwischen Mischwasserabfluss und Mischwasserentlastung zu erkennen. Analog wird der hohe Rückhalt in Kläranlagen durch den Vergleich der Konzentrationsbandbreite beim Schmutzwasser und beim Kläranlagenablauf deutlich.

Von der Tendenz her sind diese Entwicklungen ähnlich beim **BSB**, allerdings werden hier deutlich geringere Konzentrationen gemessen. Weiterhin ist die Datenlage bei BSB viel schlechter als beim CSB.

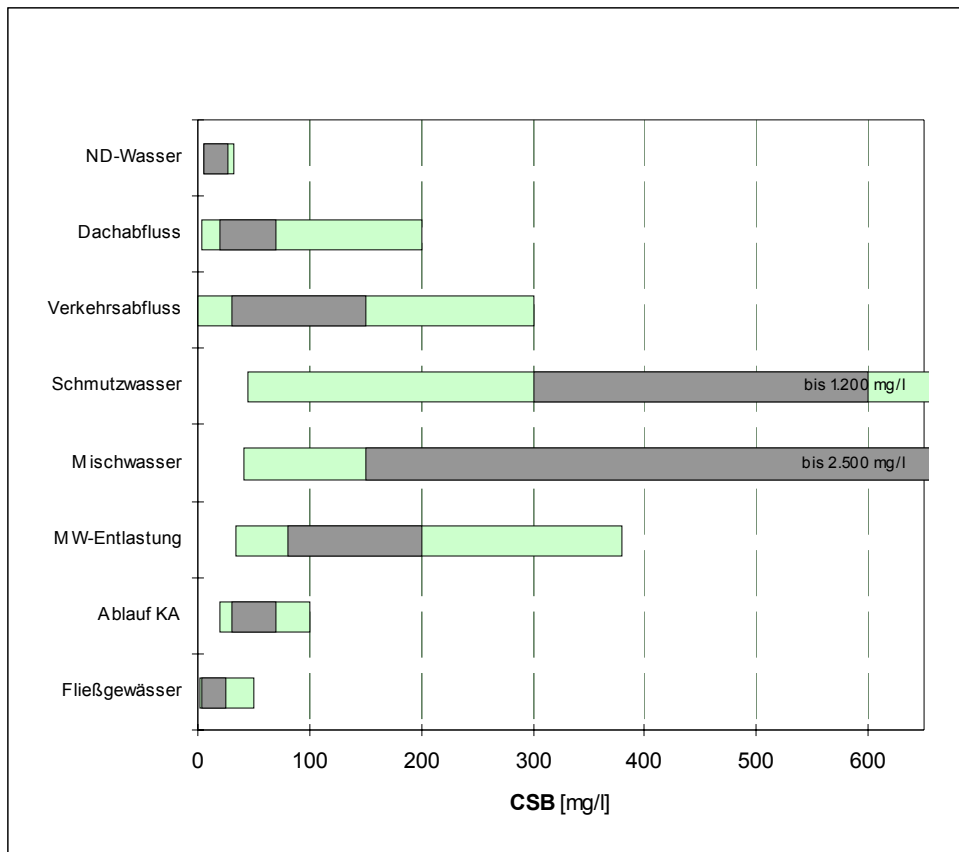


Abbildung 4-6: Aufkommen von CSB in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=7); Dachabfluss (n=8); Verkehrsflächenabfluss (n=32); Schmutzwasser (n=25); Mischwasser (n=33); Mischwasserentlastungsabfluss (n=24); Ablauf KA (n=7); Fließgewässer (n=3)

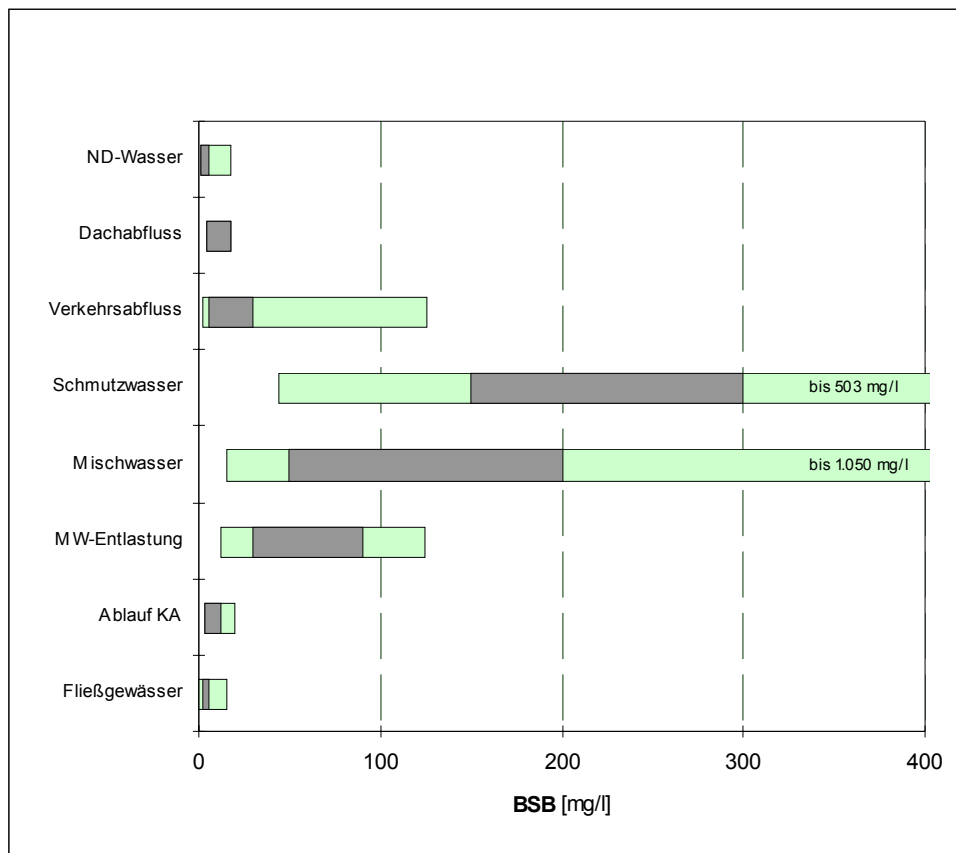


Abbildung 4-7: Aufkommen von BSB in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=4); Dachabfluss (n=5); Verkehrsflächenabfluss (n=19); Schmutzwasser (n=17); Mischwasser (n=11); Mischwasserentlastungsabfluss (n=12); Ablauf KA (n=5); Fließgewässer (n=3)

Fazit

Der **CSB** ist ein wichtiger und häufig untersuchter Summenparameter zur Erfassung oxidierbarer Substanzen. Er dient als Kenngröße für den Verschmutzungsgrad von verschiedenen Wassermatrices (Oberflächenabfluss, Schmutzwasser, Ablauf der Kläranlage).

Der Charakter der CSB-Verbindungen aus den Hauptemittenten des Mischsystems ist unterschiedlich. Kläranlagenabläufe emittieren kontinuierlich weitgehend inerte CSB-Verbindungen. In Mischwasserentlastungen sind die leicht abbaubaren Anteile des CSB höher; die Fließgewässerbelastungen treten stoßweise und nicht vorhersagbar auf.

Wegen guter Datenlage in vielen Systemkomponenten ist der CSB-Parameter eine gute Vergleichskenngröße, die auch in Zukunft von Bedeutung sein wird.

Die Datenlage zu **BSB**-Konzentrationen in Matrices des urbanen Wasserkreislaufs ist im Vergleich zum CSB viel geringer.

Der BSB ist ein Wirkungsparameter zur Abbildung des Sauerstoffhaushaltes in Gewässern. Deshalb wird er in Regelungen zur Festlegung von Kläranlagenablaufkonzentrationen aufgeführt (z.B. AbwV 2002). Auch in Vorgaben zur Beschreibung möglicher Beeinträchtigungen durch niederschlagsbedingte Einleitungen wird der BSB-Parameter genannt /Lammersen 1997, BWK-M3 2001/.

Wegen der aufwendigen Bestimmungsmethoden ist der BSB-Parameter als Routineparameter in den Wassermatrices der Abwasserentsorgungssysteme nur bedingt geeignet.

4.3 Stickstoff und Phosphor als Nährstoffe

Stickstoffverbindungen

Stickstoff kommt im aquatischen System in verschiedenen Formen vor. Der in einer Wasserprobe ermittelte Gesamt-Stickstoff setzt sich zusammen aus den anorganischen Verbindungen Nitrat, Nitrit und Ammonium/Ammoniak und den organischen Stickstoffverbindungen (Eiweiße, Aminosäuren u.a.). Im TKN (Total Kjeldahl Stickstoff) wird die Summe von organischem Stickstoff und Ammonium bestimmt. Allgemein unterliegen die organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen Umwandlungsprozessen, die stark von reduzierenden oder oxidierenden Milieubedingungen abhängen. Im Unterschied zum Phosphor tritt Stickstoff auch elementar als N_2 auf und kann deshalb eine aquatische Komponente luftseitig verlassen bzw. in diese eingetragen werden.

Phosphorverbindungen

Phosphorverbindungen treten vorwiegend in der Lithosphäre und der Hydrosphäre auf; im aquatischen System werden vor allem Phosphate (Oxidationsstufe +5) gefunden. Da keine gasförmigen Formen des Phosphors existieren, spielt die Atmosphäre im Phosphorkreislauf nur eine untergeordnete Rolle. Phosphorverbindungen können je nach Verbindungsform in gelöster (z.B. Hydrogenphosphat) oder in partikulärer Form (z.B. Lecithine) vorliegen. Im Wasserbereich werden nach der Bestimmungsmethode die Parameter Gesamtphosphat und ortho-Phosphat unterschieden.

Wichtige Stoffeigenschaftsgrößen

Anorganische Stickstoffverbindungen treten abhängig von den Redoxbedingungen vorwiegend als Ammonium/Ammoniak (NH_4^+/NH_3) (Oxidationsstufe -3), als Nitrit (NO_2^-) (Oxidationsstufe +3) und als Nitrat (NO_3^-) (Oxidationsstufe +5) auf.

Für die Bewertung der Relevanz von ammoniumhaltigen Abflüssen ist das Gleichgewicht von **Ammonium und Ammoniak** maßgeblich, da die möglichen akuten Wirkungen in Oberflächengewässern in erster Linie durch Ammoniak hervorgerufen werden. Im Wesentlichen wird das Gleichgewicht beeinflusst von den Parametern pH-Wert und Temperatur. In der folgenden Tabelle 4-5 sind die Anteile von Ammoniak-N in Abhängigkeit von diesen Kenngrößen dargestellt.

Tabelle 4-5: Prozentanteile Ammoniak-N in Abhängigkeit von pH und Temperatur /Fenz und Nowak 1998/

Temperatur [°C]/ pH [-]	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10
5	0,12	0,39	1,23	3,80	11,10	28,32	55,54
10	0,19	0,59	1,83	5,57	15,71	37,09	65,08
15	0,27	0,86	2,67	7,98	21,52	46,44	73,91
20	0,40	1,24	3,83	11,17	28,46	55,71	79,91
25	0,57	1,77	5,39	15,27	36,30	64,31	85,07

Ammonium unterliegt auch einem mikrobiellen Abbau über Nitrit zum Nitrat. Dieser Sachverhalt wird in der Abwasserreinigung genutzt, um gezielt Stickstoff aus Abwasser zu entfernen (s.u.).

Nitrit (Oxidationsstufe +3) tritt als Zwischenstufe in verschiedenen Reaktionen des Stickstoffkreislaufes auf. Es kommt meist nur in geringen Konzentrationen in Wassermatrices vor, gilt aber als signifikantes Fischgift. Darüber hinaus hat es eine Bedeutung in humantoxikologischer Hinsicht im Trinkwasser.

Nitrat ist das Anion der Salpetersäure und gilt als Endprodukt der Oxidation von Stickstoffverbindungen (Oxidationsstufe +5). Wie in allen Redoxsystemen kann unter anaeroben Bedingungen durch Reduktion auch Ammonium zurückgebildet werden. Da Nitrat gut von Pflanzen als Nährstoff aufgenommen wird, ist es einer der wichtigsten Düngstoffe. Im Boden ist Nitrat im Unterschied zum Ammonium sehr mobil, dadurch besteht eine erhöhte Gefahr der Auswaschung in Grundwässer und Fließgewässer. Neben seiner Wirkung als Eutrophierungsfaktor hat Nitrat eine Relevanz für die menschliche Gesundheit beim Trinkwasser (s.u.).

Organische Stickstoffverbindungen in (Ab)Wassersystemen bestehen vor allem aus Eiweißen bzw. Aminosäuren. Aber auch die organische Substanz Harnstoff kommt gerade im Schmutzwasser häufig vor. Die Stoffeigenschaften dieser Gruppe an Verbindungen sind vielfältig und deshalb nur schwer allgemeingültig zu beschreiben. Viele organische Stickstoffverbindungen werden im Abwassersystem, dem Kanalnetz und der Kläranlage, biologisch gut abgebaut (s.u.).

Als **Phosphate** werden sowohl Salze der Orthophosphorsäure (H_3PO_4) als auch deren Ester (z.B. kondensierte Phosphate) bezeichnet. Die Löslichkeit von Phosphaten ist unterschiedlich. Während Ammonium- und Alkaliphosphate mäßig bis gut löslich in Wasser sind, gelten Eisen- und Aluminiumphosphate als schwer löslich. Diese Eigenschaft wird in Fällungsverfahren bei der Phosphorentfernung in Abwasserreinigungsanlagen genutzt (s.u.). Organische Phosphorverbindungen können sowohl gelöst, z.B. als saure Phosphorsäureester, als auch ungelöst, z.B. als Nucleinsäuren, im Schmutzwasser vorliegen /Koppe und Stozek 1998/.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Da Stickstoff und Phosphor als Eutrophierungsfaktoren gelten, sind sie in die Liste der zu meldenden Schadstoffe im Kompartiment Wasser zur Erstellung eines Europäischen Schadstoffregisters (EPER) aufgenommen worden /EU Kommission 2000/.

Durch die Regelungen der Phosphat-Höchstmengen-VO /PHöchstMengV 1980/ und die freiwillige Verminderung des Phosphateinsatzes in Wasch- und Reinigungsmitteln von Seiten der Industrie konnte der Phosphorgehalt im Abwasser erheblich vermindert werden. So sanken die einwohnerspezifischen Phosphat-Belastungen von 4,9 g/E d im Jahr 1975 bis auf 2,0 g/E d im Jahr 1998 /URömpp 2000/.

Für kommunale Kläranlagen gelten als Direkteinleiter die Mindestanforderungen der Abwasserverordnung (siehe Tabelle 4-6). Dabei werden mit der Bezeichnung Gesamt-Stickstoff die anorganischen Stickstoffverbindungen (Nitrat, Nitrit und Ammonium) zusammengefasst. Weitere Vorgaben sind im Abwasserabgabengesetz /AbwAG 2001/ und in den Regelungen zu Indirekteinleitern zu finden.

Tabelle 4-6: Mindestanforderungen an kommunales Abwasser nach Anhang 1 der AbwV /AbwV 2002/

Größenklasse	angeschlossene Einwohner [EGW]	N anorg * (Summe NH ₄ -N, NO ₂ -N und NO ₃ -N) [mg/l]	NH ₄ -N * [mg/l]	Gesamt-P [mg/l]
Klasse 1	< 1.000	-	-	-
Klasse 2	1.000-5.000	-	-	-
Klasse 3	5.000-10.000	-	10	-
Klasse 4	10.000-100.000	18	10	2
Klasse 5	> 100.000	13	10	1

* Anforderung ist temperatur- oder jahreszeitabhängig; bei N anorg. kann durch Nachweis der Verminderung der Gesamtstickstofffracht um 70 % eine höhere Konzentration zugelassen werden

Für einen Leistungsvergleich der bundesdeutschen Kläranlagen hat die ATV-DVWK Bewertungsstufen für die Restverschmutzung in Kläranlagenabläufen festgelegt. Diese in Tabelle 4-7 zusammengefassten sog. Sauerstoffbedarfs- bzw. Nährstoffbelastungsstufen stellen keine rechtlichen Anforderungen dar, ermöglichen aber eine erste Einstufung von Belastungen in Kläranlagenabläufen /ATV-DVWK 2001b/.

Tabelle 4-7: Sauerstoffbedarfs- und Nährstoffbelastungsstufen zur Einteilung der Kläranlagenabläufe /ATV-DVWK 2001b/

Stufe	Restverschmutzung	Sauerstoffbedarfsstufe	Nährstoffbelastungsstufe	
		NH ₄ -N [mg/l]	Ges-N [mg/l]	Ges-P [mg/l]
5	sehr groß	> 20	> 35	> 5
4	groß	≤ 20	≤ 35	≤ 5
3	mäßig	≤ 10	≤ 18	≤ 2
2	gering	≤ 3	≤ 13	≤ 1
1	sehr gering	≤ 1	≤ 8	≤ 0,5

Neben den kontinuierlichen Kläranlagenabläufen belasten stoßartige **niederschlagsbedingte Einleitungen** die oberirdischen Gewässer. Vorgaben zur Begrenzung dieses Nährstoffeintrages sind bislang in Deutschland nicht in rechtlichen Regelungen festgeschrieben.

Fenz und Nowak /1998/ beschreiben eine Regelung aus England (siehe Tabelle 4-8). Die maßgeblichen Immissionskriterien sind das Ammonium und das Ammoniak. Die Wirkung von Ammonium in Gewässern beruht auf der pH- und temperaturabhängigen Bildung von Ammoniak. In der Arbeit von Lammersen /1997/ werden Anforderungen an die Ammonium- bzw. Ammoniakkonzentration in Fließgewässern aus ökotoxikologischer Sicht formuliert.

Tabelle 4-8: Ammoniak-Grenzwerte aus England [mg/l] in Abhängigkeit von der Dauer und der Wiederkehrhäufigkeit der Belastung (Foundation of Water Research 1994, zitiert in Schäfer und Hoffmann 1998)

Wiederkehrhäufigkeit/ Wirkdauer	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden
monatlich	0,150	0,075	0,030
vierteljährlich	0,225	0,125	0,050
jährlich	0,250	0,150	0,065

In Deutschland werden für die Bemessung von Regenentlastungsbauwerken in der Mischkanalisation Vorgaben im Arbeitsblatt A 128 /ATV 1992/ genannt. Hierin sind keine direkten stofflichen Emissionsgrenzwerte enthalten. Als einfache Bewertungsgröße wird ein Mindestmischverhältnis von > 7 definiert. Es ergibt sich als Verhältnis zwischen Regen- und Trockenwetterabfluss während aller Entlastungsereignisse eines Jahres.

In einer von der ATV-DVWK eingesetzten Arbeitsgruppe werden weitergehende Anforderungen an die Mischwasserbehandlung gestellt. Mit dem sogenannten a-Wert werden kritische Einwohnerlasten bezogen auf den Niedrigwasserabfluss des Fließgewässers beschrieben. Die Grundlage für den a-Wert bilden vertretbare Stoffgehalte (Feststoffe, Sauerstoff, Ammoniak) im Gewässer bei Mischwassereinleitungen. Bei Gewässern mit pH-Werten > 8 soll dieser a-Wert < 15 EW/l s - bei pH-Werten über 8,5 < 10 EW/l s - sein. Bei Überschreitungen

dieser Werte werden genauere Prüfungen zur Ermittlung nachteiliger Wirkungen vorgeschlagen /ATV-Arbeitsgruppe 2.1.1. 1993 und 1997/.

Im Merkblatt BWK-M3 wird ein Ammoniakgrenzwert im Gewässer nach der Einleitung von Niederschlagsabflüssen von 0,1 mg/l NH₃-N gefordert. Bei Unterschreitung dieses Wertes wird davon ausgegangen, dass keine signifikante Schädigung der aquatischen Lebensgemeinschaften vorkommt /BWK-M3 2001/.

Aufgrund der Hauptwirkung von **Phosphorverbindungen** als Eutrophierungsfaktor stehen im Unterschied zum Ammonium eher akkumulierende Belastungen durch niederschlagsbedingte Einleitungen im Vordergrund. Da in Oberflächenabflüssen im Vergleich zum Schmutzwasser nur geringe Konzentrationen enthalten sind (s.u.), haben die niederschlagsbedingten Einleitungen einen moderaten Anteil an den in Gewässer eingeleiteten Phosphorfrachten. Im Vordergrund stehen hier nach wie vor die kommunalen Kläranlagen und diffuse Quellen (z.B. Erosion). Deshalb existieren keine Vorgaben zur Begrenzung der Emissionen aus Oberflächenabflüssen und Mischwasserentlastungen. Allerdings werden im Einzelfall bei empfindlichen Gewässern auf regionaler Ebene weitergehende Anforderungen zum Phosphorrückhalt genannt.

Direkte rechtlich verbindliche Grenzwerte für Nährstoffe in Oberflächengewässern gibt es in Deutschland bislang nicht. Als Bewertungsmaßstab von Aufkommensdaten können die in Nordrhein-Westfalen eingeführten allgemeinen Güteanforderungen (AGA) dienen. Hier ist die Gewässergüteklasse II als Ziel benannt; dieses wird erreicht bei Ammoniumgehalten < 1 mg/l, Nitratgehalten < 8 mg/l und Gesamtphosphorgehalten < 0,3 mg/l /MURL NRW 1991/. Des Weiteren wurde von der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) eine chemische Güteklassifizierung eingeführt (siehe Tabelle 4-9). Dabei gehen die Güteklassen von I (geogener Hintergrundwert) bis IV (sehr hohe Belastung).

Tabelle 4-9: Güteklassifizierung der Nährstoffe /LAWA 1998b/

Stoffparameter	Stoffbezogene chemische Güteklasse						
	I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV
[mg/l]							
N_{ges}	≤ 1	≤ 1,5	≤ 3	≤ 6	≤ 12	≤ 24	> 24
Nitrit-N	≤ 0,01	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	> 0,8
Nitrat-N	≤ 1	≤ 1,5	≤ 2,5	≤ 5	≤ 10	≤ 20	> 20
Ammonium-N	≤ 0,04	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 1,2	≤ 2,4	> 2,4
P_{ges}	≤ 0,05	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 1,2	> 1,2
ortho-P	≤ 0,02	≤ 0,04	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	> 0,8

Zu beachten ist, dass diese Zielvorgaben fachlich begründete und auf allgemeine Vorgaben gestützte Bewertungsmaßstäbe und keine Grenzwerte sind. Sie dienen als Orientierungswerte; eine Überschreitung führt nicht zwingend zu Sofortmaßnahmen zu deren Verminderung /Rocker 1999/.

Für Fischgewässer sind in der EU-Richtlinie Richtwerte für Ammonium (0,78 mg/l) und für Ammoniak (0,02 mg/l) genannt /EU 1978/.

Wegen möglicher Wirkungen am Menschen von Nitrit und Nitrat (s.u.) wurden in der Trinkwasserverordnung Grenzwerte von 50 mg/l für Nitrat (entspricht 11,3 mg/l Nitrat-N) und 0,1 mg/l für Nitrit festgelegt. Um eine mögliche fäkale Verunreinigung auszuschließen, werden in der Trinkwasserverordnung die Werte für Ammonium (0,5 mg/l) und Kjeldahlstickstoff (1,0 mg/l) begrenzt. Aus dem gleichen Grund ist ein Phosphorgrenzwert von 5 mg/l P_2O_5 vorgesehen /TrinkwV 2001/.

Wirkungen

Stickstoffverbindungen

Akute Wirkungen von **Nitrat** am **Menschen** werden erst ab 500 mg/l beobachtet /URömpf 2000/. Eine mögliche toxische Wirkung auf Menschen wird diskutiert im Zusammenhang mit der endogenen Bildung des Nitrits, das seinerseits bei Säuglingen zur Methämoglobinämie führen kann. Weiterhin können cancerogen wirkende Nitrosamine aus **Nitrit** und organischen Verbindungen gebildet werden. Aus diesen Gründen wurden für Nitrit und Nitrat strenge Grenzwerte in die Trinkwasserverordnung aufgenommen (s.o.).

In einer an der TU Braunschweig durchgeführten Studie wurden in Fließgerinnen Untersuchungen zu Auswirkungen von Stickstoffverbindungen und Feststoffen auf ausgewählte Makroinvertebraten in **Gewässern** (*Gammarus pulex*, *Limnephilus lunatus*, *Radix ovata*) durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Belastungen mit **Ammonium**, Feststoffen und Ammoniak im Vergleich zu den Pflanzenschutzmittelbelastungen von untergeordneter Bedeutung sind. Abnahmen der Abundanzen konnten erst bei Konzentrationen von 3 mg/l Ammonium, 0,91 mg/l Nitrit und 0,15 mg/l Ammoniak nachgewiesen werden. Effekte durch erhöhte Schwebstoffbelastungen wurden erst ab Konzentrationen von 30.000 mg/l festgestellt /Liess et al 2001/. Im Unterschied hierzu berichtet Fent /1998/ bei Fischen von einer reduzierten Futteraufnahme und Degeneration von Kiemen bereits ab Ammoniumkonzentrationen von 0,002 bis 0,15 mg/l.

Insgesamt ist bei den Stickstoffverbindungen das im Gleichgewicht mit dem Ammonium stehende **Ammoniak** der relevante Parameter für Oberflächengewässer. Das Auftreten ist abhängig von den Faktoren Temperatur, pH-Wert, Sauerstoffgehalt, CO_2 -Gehalt und der Alkalinität /Lammersen 1997/. Bei der Betrachtung der akuten Wirkdaten vom Ammoniak (LC_{50}) fällt die große Schwankungsbreite je nach betrachtetem Organismus auf (0,08 bis 3,0 mg/l). Fische sind hierbei tendenziell empfindlicher als Invertebraten /Lammersen 1997/. Chronische Wirkungen von Ammoniak werden ab Konzentrationen von 0,01 bis 0,08 mg/l berichtet. In diesem Bereich bestehen nach Fent und Nowak /1998/ allerdings noch große Unterschiede in den Ergebnissen und erhebliche Diskrepanzen zwischen Beobachtungen im Labor und im Freiland.

Neben Ammonium kann **Nitrit** als signifikantes Fischgift fungieren. Die Giftwirkung beruht auf einer Methämoglobinbildung in den Blutzellen. Die Toxizität von Nitrit ist stark abhängig vom Chloridgehalt. Durch höhere Chloridgehalte wird die Aufnahme des Nitrits kompetitiv gehemmt, damit reduziert sich die Wirkung /Lammersen 1997/.

Nitrat kommt in Fließgewässern in der Regel in Konzentrationen vor, die nicht als fischgiftig gelten /Lammersen 1997/.

Phosphorverbindungen

Die meisten **Phosphorverbindungen** haben zunächst - allgemein betrachtet - keine negativen Wirkungen, da sie als notwendige Substanzen in vielen zellulären Bausteinen verwendet werden. So wird Phosphor in Nucleinsäuren, in Energieüberträgersubstanzen (ATP) und als Bestandteil von Phosphorlipiden in allen lebenden Zellen angetroffen /URömp 2000/.

Wie bei Nitrat ergibt sich die Schädlichkeit von Phosphorverbindungen in Gewässern hauptsächlich aus der düngenden Wirkung. In Gewässern ist Phosphor häufig der limitierende Wachstumsfaktor für Algen und Makrophyten; bei einem Überangebot kommt es zu einer explosionsartigen Steigerung der Produktivität. Das verstärkte Algenwachstum kann auf verschiedenen Wegen zu einem Sauerstoffmangel in den Gewässern führen, der im Extremfall das sog. Umkippen eines Gewässers zur Folge hat. Stehende Gewässer sind in der Regel stärker von diesem als Eutrophierung bezeichneten Effekt betroffen als Fließgewässer /URömp 2000/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Im **Niederschlagswasser** werden vorwiegend die Stickstoffverbindungen Ammonium und Nitrat gefunden. Das Ammonium stammt überwiegend aus der Landwirtschaft und zeigt weitgehend gleichbleibende Konzentrationen über die letzten 20 Jahre. Nitrat stammt neben der Landwirtschaft auch aus Verkehrsemissionen und wird ebenfalls in nahezu gleichbleibenden Konzentrationen gemessen. Die Gesamt-Stickstoffgehalte (Ammonium und Nitrat) in Niederschlägen betragen ca. 1,0 bis 2,0 mg/l. Phosphorverbindungen, die überwiegend als ortho-Phosphat vorliegen, werden in Konzentrationen von ca. 0,03 bis 0,2 mg/l (o-P) gemessen (siehe Tabelle 41 in Anhang A.2).

Bei den Stickstoffverbindungen haben die Einträge aus der atmosphärischen Deposition (z.B. NO_x aus Verbrennungsvorgängen) großen Anteil an den Belastungen in **Oberflächenabflüssen**. In ländlichen Gebieten können auch Oberflächenverunreinigungen die Ursache für hoch belastete Oberflächenabflüsse (z.B. Hofabflüsse) sein. Bei den Phosphorverbindungen sind atmosphärische Einträge von geringer Bedeutung.

Allgemein sind Oberflächenabflüsse im Vergleich zum Schmutzwasser- und Mischwasserabfluss wesentlich geringer mit Stickstoff- und Phosphorverbindungen belastet. Die Spannwei-

ten für Gesamt-Stickstoff liegen bei ca. 3,0 bis 8,0 mg/l, davon sind ca. 0,5 bis 2,0 mg/l Ammonium und ca. 0,1 bis 4,0 mg/l Nitrat. Messungen zum Gesamt-Phosphor ergeben Konzentrationen zwischen 0,2 und 1,0 mg/l (siehe Tabelle 41 in Anhang A.2).

Für die Höhe des Eintrags der Nährstoffe Stickstoff und Phosphor in Gewässer sind neben den Abflüssen von befestigten Flächen auch die Abflüsse von **unbebauten Flächen** entscheidend. Dass die Nährstoffeinträge aus dieser Abflussart, gemessen an den Einträgen aus punktuellen Quellen durchaus signifikant sein können, geht aus einer umfassenden Untersuchung zur Abschätzung der Nährstoffeinträge aus einem ländlichen Einzugsgebiet von Beudert /1997/ hervor. Der Autor stellt u.a. heraus, dass der Anteil der Dräns und Quellen an den eingetragenen Nitratfrachten in das Gewässer „Weiherbach“ 99 % beträgt. 50 bis 70 % des partikulären Phosphors stammen aus den Oberflächenabflüssen von unbefestigten Flächen. Bei Ammonium und ortho-Phosphat sind die Ableitungen von befestigten landwirtschaftlichen Flächen, z.B. asphaltierten Feldwegen, bedeutend; sie betragen 60 bis 80 % der Gesamteinträge dieser Stoffe. Zu bemerken ist, dass von den Verkehrsflächen im ländlichen Raum nur ca. $\frac{1}{4}$ Straßen sind, ca. $\frac{3}{4}$ land- und forstwirtschaftliche Wege sowie Verbindungswege.

Beudert /1997/ betont, dass die Erkenntnisse aus seinen Untersuchungen nicht direkt auf andere – insbesondere urbane – Einzugsgebiete zu übertragen sind. Weiterhin berücksichtigt die Studie nicht die Einträge aus kommunalen Kläranlagen. Auch aus diesem Grund lassen sich die Zahlen nicht direkt mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen vergleichen.

Es existieren nur sehr wenige Messprogramme für **Dachabflüsse**; in den Stickstoffkonzentrationen spiegelt sich vorwiegend die atmosphärische Deposition wider. Die Spannweiten für Gesamt-N liegen zwischen 1,6 und 9,5 mg/l, davon entfallen ca. 1,0 bis 2,0 mg/l auf Ammonium und ca. 0,3 bis 3,0 mg/l auf Nitrat.

Die Gesamt-Phosphorkonzentrationen betragen zwischen 0,1 und 0,3 mg/l, davon entfallen ca. 0,01 bis 0,06 mg/l auf die gelösten ortho-Phosphatverbindungen.

Bei den **Verkehrsflächenabflüssen** werden die Abflüsse von Straßen und Hofflächen unterschieden. Eine mögliche Verschmutzung mit Nährstoffen von Bodenoberflächenverunreinigungen ist gerade bei ländlichen Hofflächen zu erwarten. Dadurch streuen die gefundenen Konzentrationen noch stärker; in der Tendenz sind Verkehrsflächenabflüsse nicht wesentlich höher als Dachabflüsse belastet. Die Gesamtstickstoffkonzentrationen werden mit ca. 1,0 bis 4,0 mg/l angegeben, davon können ca. 0,5 bis 2,5 mg/l als Ammonium und ca. 1,0 bis 6,0 mg/l als Nitrat vorkommen. Phosphorkonzentrationen in Straßenabflüssen betragen zwischen 0,2 und 1,2 mg/l, der überwiegende Teil liegt als ortho-Phosphat (ca. 0,1 bis 1,0 mg/l) vor.

Die Quellen von **Stickstoffverbindungen** im **Schmutzwasser** sind vor allem menschliche Ausscheidungen. Ein wichtiger Parameter hierfür ist der Total Kjehldahl Stickstoff (TKN), er erfasst die Summe aus organischem Stickstoff und Ammonium. Des Weiteren wird das Ammonium auch als Einzelverbindung häufig im Zulauf von Kläranlagen bestimmt. Das Verhältnis von TKN zu Ammonium sagt etwas über den möglichen Vorabbau von organischen Stickstoffverbindungen im Kanalnetz aus.

Im Schmutzwasserabfluss werden mittlere Gehalte an Gesamt-N von ca. 30 bis 70 mg/l gemessen, davon sind ca. 20 bis 50 mg/l Ammonium. Nitrat kommt, von hohen Fremdwasserbelastungen abgesehen, nur in geringen Konzentrationen im Schmutzwasserabfluss vor (ca. 0,5 bis 2,0 mg/l) (siehe auch Tabelle 41 in Anhang A.2)

Phosphorverbindungen im **Schmutzwasser** stammen analog zum Stickstoff überwiegend aus menschlichen Ausscheidungen. Neben den natürlichen Quellen in Nahrungsmitteln wird Phosphor in einigen Lebensmitteln als Zusatzstoff eingesetzt, z.B. als Wasserbinder in Fleischwaren und als Geschmacksverstärker in Getränken. Die Bedeutung von Phosphoreinträgen aus Wasch- und Reinigungsmitteln hat in den letzten Jahren deutlich abgenommen (s.o.).

In das System „private Haushalte“ werden nach den Ergebnissen einer Bilanz 2,4 g/E d, davon 2,0 g/E d aus Nahrungsmitteln eingetragen. Der Output aus Haushalten bzw. der Input in die Abwassersysteme beträgt 1,7 g/E d, davon kommen 1,45 g/E d von Toilettenwässern und 0,19 g/E d von Spülwässern /Daxbeck und Brunner 1993/.

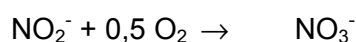
Die Spannweiten im Schmutzwasserabfluss liegen für Ges-P zwischen ca. 7,0 und 15 mg/l, davon sind ca. 2,0 bis 5,0 mg/l den ortho-Phosphatverbindungen zuzuschreiben.

Zur Gesamtfracht an Stickstoff und Phosphor im **Zulauf einer Kläranlage** tragen neben dem Schmutzwasser Anteile aus den Oberflächenabflüssen und Fremdwasser bei. Nach einer Untersuchung von Raach et al. /1999/ stammen die überwiegenden Anteile an Stickstoff und Phosphor aus dem häuslichen Abwasser, relativ gering ist der Beitrag aus dem Trinkwasser. Im häuslichen Abwasser dominieren die menschlichen Ausscheidungen. Nach dieser Studie ist der Eintrag aus Oberflächenabflüssen und Fremdwasser sehr gering (siehe Tabelle 4-10).

Tabelle 4-10: Quellen von Stickstoff und Phosphor im Zulauf der Kläranlage für eine Modellregion /Raach et al. 1999/

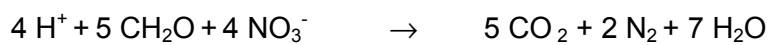
	Ges-N [%]	Ges-P [%]
Σ Häusliches Abwasser	91	98,5
(* Anteil Trinkwasser)	(5 *)	(1 *)
Waschen/ Reinigen	9	17
Küchenabfälle	1	13
Harn, Fäces	81	69
Oberflächenabfluss	4	1,2
Sonstiges (z.B. Fremdwasser)	5	0,3

In der **Kläranlage** erfolgt der Abbau von Stickstoffverbindungen überwiegend mikrobiell. Das im Zulauf der Kläranlage eingetragene anorganische Ammonium wird vorwiegend über die **Nitrifikation** zu Nitrat oxidiert.



Dieser Prozess wird von stark spezialisierten Mikroorganismen (Nitrifikanten) vollzogen; bis zum Zwischenprodukt Nitrit vorwiegend von Nitrosomas-Organismen, dann zum Nitrat vorwiegend von Nitrobacter-Organismen. Die autotrophen Nitrifikanten wachsen langsamer als die übrigen Mikroorganismen; ihre Aktivität ist sehr temperaturabhängig. Diese Eigenschaften der Nitrifikanten haben Auswirkungen auf wichtige Bemessungs- bzw. Betriebsgrößen der Kläranlage (z.B. Schlammalter).

Das bei der Nitrifikation gebildete Nitrat wird in der **Denitrifikation** weiter abgebaut zu elementarem Stickstoff, das das Abwassersystem luftseitig verlässt. Die mikrobielle Reduktion von Nitrat über Nitrit wird von heterotrophen Bakterien in der Kläranlage bewirkt.



Die Reaktion der Denitrifikation beruht auf der Fähigkeit der heterotrophen Bakterien, auch als fakultative Anaerobier zu arbeiten. Hierbei wird die Sauerstoffatmung auf die sog. Nitrat-Atmung umgestellt. Gleichzeitig wird leicht abbaubare organische Substanz (CH_2O als Grundform für ein Kohlenhydrat) für diesen Prozess benötigt.

Ein Hauptbestandteil der **organischen Stickstoffverbindungen** in menschlichen Ausscheidungen ist Harnstoff. Er ist das Diamid der Kohlensäure und ist eine Stoffwechselverbindung des Proteinabbaus. In Faeces finden sich ca. 1,8 g/E d (ca. 9 mg/l Ges-N) und in Harn ca. 10-19 g/E d (ca. 50-95 mg/l Ges-N) /Koppe und Stozek 1998/. Aus diesen Zahlen ergibt sich die theoretisch im Zulauf der Kläranlagen auftretende Harnstoffsumme von ca. 30 g/E d (entspricht ca. 47 bis 71 mg/l Harnstoff-N). Bei Messungen wurden jedoch wesentlich geringere Harnstoffgehalte ermittelt (ca. 3 mg/l Harnstoff und 1 mg/l Harnstoff-N). Dies legt den Schluss nahe, dass nahezu 100 % des Harnstoffs bereits im Kanalnetz und in der Vorklärung zu Ammonium abgebaut wurde. Die Umsetzung wird katalysiert durch das im Schmutzwasser in hohen Mengen vorkommende Enzym Urease. Diese Reaktion geht sehr schnell, bereits nach 3 h sind 31 % des Harnstoffes umgesetzt /Koppe und Stozek 1998/. Die Autoren gehen deshalb davon aus, dass der im Zulauf von Kläranlagen gemessene organische Stickstoff (ca. 8,7 bis 15,7 mg/l) zu einem größeren Anteil aus anderen Verbindungen (z.B. Eiweiß und Hydrolyseprodukte) besteht /Koppe und Stozek 1998/.

Inwieweit diese Annahme für die Situation im Kanalnetz bei kurzen Fließzeiten zutrifft, muss offen bleiben, da hierzu bislang wenige Messungen vorliegen. In einer Untersuchung von Herrmann et al. /1999/ wird postuliert, dass der Harnstoff am organischen Stickstoff im Mischwasserabfluss einen wesentlich höheren Anteil hat. Dies wird durch die kurze Fließzeit (entspricht der Reaktionszeit der Urease) des harnstoffhaltenden Schmutzwasserabflusses erklärt. Unter bestimmten Bedingungen könnten Harnstoffanteile mit der Mischwasserentlastung in Oberflächengewässer gelangen und erst dort zu Ammonium reagieren. Erste Laborversuche von Herrmann et al. /1999/ bestätigen diese Annahme. An einem Batch-Ansatz mit Gewässerproben wird „frischer“ Mischwasserüberlauf zudosiert und die Konzentration an Ammonium und Nitrat über die Zeit gemessen. Der „frische“ Mischwasserüberlauf

wurde durch die Mischung aus gelagertem Abwasser und frisch gesammeltem Urin erzeugt. In dem Gewässeransatz konnte nach Zugabe der „frischen“ Mischwasserentlastung eine deutliche Ammoniumkonzentrationserhöhung von 2,5 auf 5 mg/l nach ca. 5 h festgestellt werden /Herrmann et al. 1999/.

Phosphorverbindungen werden in **Kläranlagen** durch die chemische Fällung und die biologische P-Elimination zurückgehalten, wobei in der Vorklärung bereits ca. 25 % des Phosphor eliminiert werden /Koppe und Stozek 1998/.

Bei der chemischen Fällung wird die Schwerlöslichkeit der Eisen-, Aluminium- oder Calciumsalze der Phosphate genutzt. Die entsprechenden Fällungsmittel werden in bestimmten molaren Verhältnissen (sog. β -Wert) zudosiert.



Je nach Ort der Zugabe wird von einer vor- bzw. nachgeschalteten oder simultanen Fällung gesprochen. Häufig wird bei weitergehenden Anforderungen die Fällung mit einer Filtration kombiniert. Mit dieser Kombination sind Ablaufwerte von 0,1 bis 0,3 mg/l zu erreichen, mit der „normalen“ Fällung Ablaufkonzentrationen von 0,5 bis 1,0 mg/l /URömpf 2000/.

Bei der biologischen Phosphorelimination wird die Fähigkeit mancher Bakterien genutzt, beim Wechsel der Milieubedingungen (anaerob zu aerob) verstärkt Phosphor in die Bakterienmasse einzulagern. Diese Bakterien verwenden Polyphosphat als Energiequelle, die sie unter anaeroben Bedingungen zu Phosphat spalten und abgeben. Bei sich wiedereinstellenden aeroben Bedingungen nehmen sie mehr Phosphor auf als sie zuvor abgegeben haben (luxury uptake). Bei anschließender Abführung der Bakterien in den Überschussschlamm gelingt es so, Phosphor aus dem Abwasser zu entfernen. Wichtig für den Erfolg dieser Methode sind der gezielte Wechsel von aeroben und anaeroben Phasen, ein günstiger Gehalt an Substrat (z.B. organische Säuren) und eine funktionierende Feststoffentfernung. Die biologische P-Elimination wird häufiger auf größeren Kläranlagen durchgeführt, oft in Kombination mit der chemischen Fällung.

Zum Verbleib von Stickstoff und Phosphor im Austrag einer Kläranlage (Bezugsgröße 100 % Zulauf KA) wurden Untersuchungen von Raach et al. /1999/ durchgeführt. Danach bleiben 52 % der Stickstoffverbindungen im Ablauf der Kläranlage und 29 % werden im Klärschlamm wiedergefunden. Weitere 19 % verlassen die Kläranlage über die Atmosphäre. Beim Phosphor verteilen sich die ausgetragenen Mengen zu 16 % über den Ablauf der Kläranlage und zu 84 % über den Schlamm /Raach et al. 1999/.

Bei der Auswertung des bundesweiten Leistungsvergleichs (2001) der **Kläranlagenabläufe** (ca. 5.800 KA) ergaben sich mittlere Ammonium-Werte von 3 mg/l, Gesamt-N Werte von 10 mg/l und Gesamt-P-Werte von 0,8 mg/l /ATV-DVWK 2001b/. Die Auswertung der erhobenen Literaturdaten ergab Gesamt-Stickstoffwerte im Ablauf von Kläranlagen von ca. 10 bis 25 mg/l, davon entfallen ca. 2,5 bis 8,0 mg/l auf Ammonium und ca. 5,0 bis 10 mg/l auf Nitrat (siehe Tabelle 41 in Anhang A.2). Die Gesamt-P-Werte liegen bei ca. 0,4 bis 2,5 mg/l mit ortho-Phosphatkonzentrationen zwischen ca. 0,16 bis 1,6 mg/l. Die Ablaufkonzentrationen im

Ablauf der Kläranlage hängen im Wesentlichen von der Größenklasse und damit den Anforderungen an die Ablaufqualität (s.o.) ab.

Zur Nährstoffbelastung in **Mischwasser** liegen nur sehr wenige Messprogramme vor, im Wesentlichen begründet durch die zu erwartenden geringeren Konzentrationen im Vergleich zum Schmutzwasser.

Im Mischwasserabfluss werden Gesamt-N-Konzentrationen von ca. 15 bis 50 mg/l gemessen, davon sind ca. 3,0 bis 10 mg/l Ammoniumverbindungen und ca. 0,5 bis 3,0 mg/l Nitratverbindungen. Dies deutet auf einen höheren Anteil an organischen Stickstoffverbindungen hin, allerdings wird dieser Anteil im Mischwasserabfluss sehr selten erfasst. Die Ges-P-Gehalte in Mischwasserabflüssen betragen zwischen 2,0 und 7,0 mg/l, davon liegen ca. 0,24 bis 1,0 mg/l als ortho-Phosphat vor (siehe auch Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12).

Analog zum Mischwasserabfluss wurden auch bei den **Regenentlastungen** deutlich weniger Messprogramme zu Nährstoffen als zu Feststoffparametern und CSB durchgeführt. Es ist eine hohe Heterogenität der Daten zu beobachten und es existieren Defizite bei der Dokumentation. Die Ursache für diese Defizite liegt in der im Vergleich zu Feststoffen, Schwermetallen und CSB geringeren Bedeutung der Nährstoffbelastung der Mischwasserüberläufe an den Gesamtemissionen. Hier sind immer noch Kläranlagen und andere Quellen von größerem Belang (s.u.). Allerdings können einige Nährstoffe (z.B. Harnstoff) in der Mischwasserentlastung in höheren Konzentrationen als im Ablauf von Kläranlagen auftreten /Reemtsma et al. 2000a/. Bei akut wirkenden Stoffen (z.B. Ammonium/Ammoniak) kann diese kurzzeitige Belastung durchaus eine Gewässerrelevanz aufweisen (s.o.). Trotzdem haben die Regenentlastungen in Bezug auf die ausgetragenen Nährstofffrachten (Stickstoff und Phosphor) in der Regel eine geringere Bedeutung /Zessner 1999/.

Für **Ammonium** ist bei einer konventionellen Mischwasserbehandlung (Regenüberlaufbecken) kein Rückhalt zu erwarten, d.h. die Konzentration in den Mischwasserüberläufen müsste in etwa gleich der Konzentration des Mischwasserabflusses zum Zeitpunkt des Ereignisses sein. Die Spannweiten der Ammoniumkonzentrationen liegen zwischen ca. 1,5 bis 8,0 mg/l, also in der gleichen Größenordnung wie die Mischwasserabflüsse (s.o.). Bei weitergehenden Anforderungen können z.B. Bodenfiltersysteme angeordnet werden; hier sind im Ablauf deutlich geringere Ammonium-Konzentrationen zu erwarten, die darüber hinaus zeitlich verzögert an das Gewässer abgegeben werden /Dittmer et al. 2002/. Inwieweit in diesem System auch eine gezielte Denitrifikation stattfindet, ist derzeit noch offen.

Konzentrationswerte für **Gesamtstickstoff** im Entlastungsabfluss schwanken in großen Bereichen (ca. 8,0 mg/l bis 15 mg/l); davon ist der überwiegende Anteil Ammonium (s.o.), auf **Nitrat** entfallen ca. 1,0 bis 2,2, mg/l. Messungen zum organischen Stickstoff liegen nicht in ausreichender Anzahl vor.

Zum Nachweis von **Phosphorverbindungen** sind relativ wenige Messprogramme durchgeführt worden. Vor allem dort, wo besondere Anforderungen von Gewässerseite anstehen, so beispielsweise im Raum Berlin, werden Untersuchungen vorgenommen. Grundsätzlich ist eine Entfernung von Phosphorverbindungen analog zur Kläranlagentechnik mit der Fällung/Flockung möglich.

Die Spannweiten für Ges-P Gehalte im Mischwasserentlastungsabfluss liegen zwischen ca. 0,5 und 2,0 mg/l, davon sind ca. 0,2 bis 1,0 mg/l ortho-Phosphat.

Die überwiegenden Zustandsformen von anorganischen N-Verbindungen in **Oberflächengewässern** sind nach Röske und Uhlmann /2000/ das Ammonium und das Nitrat.

Ammonium, das aus Abbauprozessen stammt und als Pflanzennährstoff geeignet ist, kommt in Oberflächengewässern in eher geringen Konzentrationen (ca. 0,1 bis 0,7 mg/l) vor. Es ist als Verschmutzungsindikator relevant; darüber hinaus entsteht potenziell aus Ammonium das akut toxisch wirkende Ammoniak (s.o.).

Nitrit stammt aus mikrobiellen Stoffwandlungsprozessen und ist in sehr geringen Konzentrationen vorhanden. Es hat sowohl eine fisch- als auch eine humantoxische Relevanz.

Nitrat ist die vorherrschende Zustandsform des Stickstoffs in Gewässern und gilt als wichtigste N-Quelle für das Phytoplanktonwachstum. Die Relevanz ergibt sich aus der Bedeutung als Pflanzennährstoff und aus der Besorgnis der Grenzwertüberschreitung bei Wasserentnahme zur Trinkwasseraufbereitung. In oberirdischen Gewässern werden Konzentrationen von ca. 0,5 bis 8,0 mg/l beobachtet.

Organische Stickstoffverbindungen kommen in Oberflächengewässern nur in geringen Gehalten vor. „Normale“ orgN-Konzentrationen in Oberflächengewässern liegen bei ca. 2 mg/l /Koppe und Stozek 1998/.

Eine Besonderheit der Bedeutung von **Nitrat** in bestimmten Oberflächengewässern wird von Röske und Uhlmann /2000/ beschrieben. Nitrat fungiert unter bestimmten Bedingungen als Oligotrophierungsfaktor in Seen des Tieflandes sowie im Meer. Hier wird Nitrat nicht allein für die Bildung von Phytoplankton-Biomasse, sondern in weit größerem Ausmaß als biochemisches Oxidationsmittel verbraucht. Im sauerstoffarmen Grenzbereich Wasserphase/Sediment wird Nitrat dann verstärkt zum mikrobiellen Abbau der gebildeten Phytoplankton-Biomasse verwendet. Ein weiterer Effekt ist die Verringerung der Phosphatrücklösung aus dem Bodensediment durch die oxidative Wirkung des Nitrats auf das im Sediment vorhandene Eisen. In der oxidierten dreiwertigen Form bindet Eisen an Phosphat und verhindert so eine vermehrte Rücklösung von Phosphat. Röske und Uhlmann /2000/ versuchen diese beiden Hypothesen in der folgenden Tabelle vergleichend gegenüberzustellen.

Tabelle 4-11: *Versuch einer Bewertung von Hypothesen zur Rolle des Nitrats in Gewässern einerseits als Pflanzennährstoff (Eutrophierungsfaktor) und andererseits als Wasserstoffakzeptor (Oligotrophierungsfaktor), verändert nach /Röske und Uhlmann /2000/*

Hypothese	Beurteilung	Konsequenzen
Anorg. Stickstoff bzw. Nitrat ist der wichtigste begrenzende Faktor des Phytoplanktonwachstums im Meer	schwer nachweisbar (z.B. Nordsee stark beeinflusst durch Stickstoffimport aus Atlantik)	Abwasserbehandlung: Nitrifikation Denitrifikation
Nitrat spielt eine wichtige Rolle bei der Festlegung des Phosphors im Sediment; eine zu weitgehende Nitratelimination würde infolge Rücklösung zu einer Erhöhung der Phosphorbelastung führen	Nitratzudosierung hat sich als Behandlung in Seen zur Festlegung von Phosphor bewährt (RIPL-Verfahren)	Abwasserbehandlung: nur Nitrifikation P-Elimination

Eine weitere Studie zeigt die Wechselwirkung zwischen der Wahl der Abwasserbehandlungsmethode und möglichen Auswirkungen auf Zustände im Gewässer. Brion und Billen /2000/ untersuchen mögliche Beeinträchtigungen des Nitrifikationspotenzials in Gewässern. Zunächst wurde die Nitrifikantenaktivität in verschiedenen Abwasserströmen der Kläranlage gemessen. Diese war im Rohabwasser am höchsten (Bildung im Kanal unter aeroben Bedingungen), im Ablauf der Kläranlage (ohne oder mit Nitrifikation) ist sie wesentlich geringer. Bei den möglichen Auswirkungen auf Gewässer werden von den Autoren zwei Fälle beschrieben:

- Einleitung von Abwässern aus Kläranlagen - ohne Nitrifikation - führt zu verminderter Nitrifikantenaktivität in Gewässern und gleichzeitig erhöhten Ammoniumkonzentrationen
- Einleitung von Abwässern aus Kläranlagen - mit Nitrifikation - führt zu verminderter Nitrifikantenaktivität im Gewässer, aber auch zu verringerter Ammoniumeinleitung

Dies würde bedeuten, dass ein vermehrter Eintrag von Ammonium (bei Kläranlagen ohne Nitrifikation) vom Gewässer wegen der ständig sinkenden Nitrifikantenaktivität in geringeren Umfang weiter abgebaut werden kann. In Frankreich wird eine Verringerung dieser Nitrifikantenaktivität in Oberflächengewässern seit langem beobachtet. Ob dieser Effekt bereits nachteilige Folge für den Gewässerzustand haben kann, muss offen bleiben, da sich durch die Nitrifikation auch die eingetragene Ammoniummenge verringert. Dennoch macht diese Studie deutlich, dass die Maßnahmenwahl auf der Kläranlage Auswirkungen auf das Oberflächenwassersystem haben kann und deshalb nur im Zusammenhang betrachtet werden sollte.

Neben den Stickstoffverbindungen sind die **Phosphorverbindungen** die wichtigsten Nährstoffe in aquatischen Systemen. Sie gelten als Minimumfaktor für Pflanzenwachstum in Oberflächengewässern. Die wichtigste Stofftransformation ist die Adsorption an Sedimentpartikel (Eisen- und Aluminiumsalze). Durch Veränderungen der Milieubedingungen (z.B. reduzierende Bedingungen) kann es zu Rücklösungsvorgängen am Sediment kommen (s.o.). Der gelöste Anteil an Phosphat (ortho-Phosphat) ist in den meisten Gewässern relativ gering; die meisten Messungen liegen zum Gesamtphosphatgehalt (ca. 0,3 bis 1,0 mg/l) vor.

Wie bereits dargelegt, ist die Wirkung von Stickstoff- und Phosphorverbindungen in **Oberflächengewässern** überwiegend durch den Nährstoffcharakter bedingt. Ein Überangebot kann zu Störungen des biologischen Gleichgewichtes und damit zur Eutrophierung führen. Das Ausmaß einer Eutrophierung ist neben der eingetragenen Nährstoffmenge abhängig von der Größe und Art des Gewässers. Die genauere Darstellung der Transport- und Umwandlungsprozesse ist nicht Schwerpunkt dieser Abhandlung; zur genaueren Lektüre siehe Behrendt et al. /1999/. An die Siedlungswasserwirtschaft wird in diesem Kontext die Forderung nach Minimierung der Gesamtstickstoff- und Gesamtphosphorfrachten gestellt. Neben den Einträgen aus den urbanen Systemen sind weitere Emissionen bedeutsam, deren Aufkommen und zeitliche Entwicklung im Folgenden dargestellt werden.

Vom Umweltbundesamt wurden die gesamten bundesweiten Einträge an Stickstoff und Phosphor in Gewässer quantifiziert. Diese Daten basieren auf umfangreichen Erhebungen und Annahmen und werden in Tabelle 4-12 und Tabelle 4-13 vergleichend für die Bezugsjahre 1983-1987 und 1993-1997 dargestellt.

Tabelle 4-12: Haupteintragspfade an Stickstoff in deutsche Gewässer /Behrendt et al. 1999, UBA 2000a, ATV-DVWK 2001a/

Eintragspfad	1983-1987		1993-1997	
	[tN/a]	[%]	[tN/a]	[%]
Grundwasser	401.430	37	394.430	48,2
Dränagen	168.290	15,5	121.390	14,8
Erosion	12.200	1,1	12.290	1,5
Abschwemmung	13.350	1,2	13.560	1,7
Atmosph. Deposition	14.050	1,3	10.510	1,3
Urbane Flächen	43.650	4,0	34.100	4,2
Summe diffuse Quellen	652.970	60,2	586.280	71
kommunale Kläranlagen	303.300	28	204.860	25
industrielle Direkteinleiter	128.310	11,8	27.490	3,4
Summe Punktquellen	431.610	39,8	232.350	28,4
Summe aller Einträge	1.084.580	100	818.630	100

Insgesamt ist eine deutliche Abnahme der eingetragenen Stickstofffrachten von 1983/87 bis 1993/97 zu verzeichnen. Die Reduktion ist besonders hoch im Bereich der Punktquellen; hier sind die Maßnahmen zur weitergehenden Abwasserreinigung sowohl im kommunalen als auch im industriellen Bereich erfolgreich dokumentiert. Bei den diffusen Quellen ist ebenfalls eine Reduktion zu verzeichnen, am deutlichsten bei der atmosphärischen Deposition und den urbanen Flächen (Summe aus Trenngebietsabflüssen und Mischwasserüberläufen). In dieser Studie werden die Einträge aus niederschlagsbedingten Abflüssen den diffusen Quellen zugeordnet. Entsprechend ihrem lokal begrenzten Eintrag werden sie im Rahmen dieser Arbeit als punktförmige Quellen angesehen.

Weiterhin liefert das Grundwasser einen hohen Beitrag zu Stickstoffeinträgen in Oberflächengewässer. Aus der Tabelle wird deutlich, dass niederschlagsbedingte Einleitungen von den urbanen Flächen nur einen geringen Anteil (4,2 % 1993/97) an der Gesamtstickstoffbelastung der Gewässer ausmachen. Da die Gesamtmengen an eingetragendem Stickstoff deutlich verringert wurden, ist der prozentuale Anteil der kommunalen Kläranlagen nur unwesentlich von 28 % auf 25 % gesunken.

Bei den Phosphoreinträgen ist ebenfalls ein deutlicher Rückgang der Gesamtemissionen von 1983/87 bis 1993/97 zu beobachten. Noch weitgehender als beim Stickstoff ist die Verringerung bei den punktuellen Quellen, den Einleitungen aus kommunalen und industriellen Kläranlagen. Dadurch steigt der Anteil der diffusen Quellen überproportional an. Die Phosphor-

Einträge aus Grundwasser, Drainagen und Erosion sind weitgehend unverändert, verringert haben sich die Emissionen von den urbanen Flächen.

Tabelle 4-13: Haupteintragspfade an Phosphor in deutsche Gewässer /Behrendt et al. 1999, UBA 2000a, ATV-DVWK 2001a/

Eintragspfad	1983-1987		1993-1997	
	[tP/a]	[%]	[tP/a]	[%]
Grundwasser	6.580	7,0	5.740	15,7
Dränagen	3.510	3,8	3.260	8,9
Erosion	7.490	8,0	8.100	22,1
Abschwemmung	2.520	2,7	3.290	8,9
Atmosph. Deposition	330	0,3	230	0,6
Urbane Flächen	9.190	9,8	4.020	10,9
Summe diffuse Quellen	29.620	31,7	24.640	67,2
kommunale Kläranlagen	56.850	60,8	11.350	30,9
industrielle Direkteinleiter	7.070	7,6	671	1,8
Summe Punktquellen	63.920	68,3	12.021	32,8
Summe aller Einträge	93.540	100	36.661	100

Grundsätzlich unterscheiden sich die Phosphorquellen nach Art und Menge je nach Gewässerabfluss. Bei Niedrig-/Mittelwasserabfluss dominieren die Einleitungen aus Abwassereinigungsanlagen, die überwiegend gelösten und damit stärker eutrophierenden Phosphor in das Gewässer eintragen. Bei höheren Abflüssen, die zusammen mit stärkeren Niederschlagsereignissen auftreten, dominieren die Einträge aus Erosion und Abschwemmung. Hierbei wird überwiegend partikulärer Phosphor eingetragen. Gleichzeitig wird der im Gewässersediment gespeicherte Phosphor im stärkeren Maße transportiert. Bei sinkenden Abflusshöhen tritt im Gewässer die Retention in den Vordergrund. Daher weichen in vielen Messprogrammen die Gehalte der Immissions- und Emissionsmessungen bei niedrigen Abflüssen stärker voneinander ab als bei höheren Abflüssen.

Im Unterschied zum AFS und CSB wird bei den Nährstoffen Stickstoff und Phosphor auch der Boden als wichtiges Umweltkompartiment betrachtet. In den **Boden** gelangen Stickstoff- und Phosphorverbindungen auf unterschiedliche Weise. Grundsätzlich sind Nährstoffeinträge aus der Landwirtschaft in den Boden wegen der düngenden Wirkung positiv zu bewerten. Problematisch sind allerdings Überschüsse, insbesondere beim Nitrat, das eine hohe Verlagerungstendenz aufweist und damit in das Grundwasser gelangt. Nitrat kann sowohl durch Dünger in die Bodenpassage gelangen als auch als Metabolit der Nitrifikationen entstehen. Des Weiteren werden Stickstoffverbindungen durch die atmosphärische Deposition verfrachtet; diese liegt in der Größenordnung von 30 bis 80 kg/ha a. Durch die bei der Bodennitrifikation (Umwandlung von Ammonium zu Nitrat) freigesetzten Protonen kann es bei fehlender

Pufferkapazität des Bodens zu einer Versauerung durch die Stickstoffdeposition kommen /Lammel und Flessa 1998/.

Phosphorverbindungen werden im Boden bei den Prozessen der Bodenbildung freigesetzt und in den Biokreislauf eingeschleust. Beim Absterben der Biomasse wird Phosphor mit Bodenbestandteilen in stabile Formen umgewandelt oder mit dem Sickerwasser ausgewaschen /Werner 1999/.

Um zu hohe Nährstoffeinträge in Böden zu verhindern, werden in der Landwirtschaft zunehmend Bilanzen zu Ein- und Austrägen von Nährstoffen aufgestellt. Nach dem sog. PAR-COM-Verfahren, vergleichbar mit einer Hoftorbilanz, wird die Landwirtschaft als black-box betrachtet. Beim Stickstoff sind die bedeutenden Einträge die Düngerstoffe (z.B. Sekundärrohstoffdünger, Wirtschaftsdünger, mineralischer Dünger), der atmosphärische Eintrag und die Stickstofffixierung durch Leguminosen. Die wichtigsten Austräge sind landwirtschaftliche Produkte (tierisch/ pflanzlich) und ein errechneter Überschuss (Luft, Wasser, Boden). Die Überschüsse sind für beide Nährstoffe (Stickstoff und Phosphor) zwar seit 1987 deutlich zurückgegangen, liegen aber immer noch in erheblichen Größenordnungen /Werner 1999, Frede 2000/.

Zur weiteren Verminderung der Stickstoffüberschüsse schlägt die ATV-DVWK die folgenden Maßnahmen in der Landwirtschaft vor /ATV-DVWK 2001a/. Neben einer Optimierung des Einsatzes von Düngemitteln soll eine flächengebundene Tierhaltung von kleiner als 1,5 DE (Dungeinheit)/ha LF (landwirtschaftliche Fläche) eingeführt werden. Es sollen neue Verfahren zur Verwertung (z.B. Vergärung) von N-Düngern und der anschließenden thermischen Entsorgung der Gärrückstände entwickelt sowie pflanzenbauliche Maßnahmen vorangetrieben werden.

Maßnahmen in der Landwirtschaft zur weiteren Verminderung der Phosphorüberschüsse könnten an der Verringerung der Erosion und der Abschwemmung ansetzen. Des Weiteren wird eine Bewirtschaftung zur Erreichung der Versorgungsklasse C in Böden vorgeschlagen /ATV-DVWK 2001a/.

Nährstoffbelastungen in **Grundwasser** und **Trinkwasser** sind für Stickstoff und Phosphor unterschiedlich zu bewerten.

Stickstoff kommt im Grundwasser vorwiegend als Nitrat vor, die Denitrifikation ist im Grundwasser zurückgedrängt wegen des fehlenden leicht abbaubaren Kohlenstoffs. Nitrat gelangt in das Grundwasser entweder direkt durch Düngemittel oder als Metabolit der Bodennitrifikation aus Ammonium. Deshalb ist bei hohen Ammonium-Gehalten im Grundwasser eher von einer fäkalen Verunreinigung auszugehen. Nitratgehalte im Grundwasser sind aus zwei Gründen relevant. Zum einen hat das Grundwasser einen hohen Anteil an der Stickstoffzufuhr zu Oberflächengewässern (s.o.), zum anderen sind hohe Nitratgehalte aus humantoxikologischer Sicht bei der Trinkwassernutzung bedeutend. In Deutschland sind häufiger Überschreitungen des Nitratgrenzwertes der Trinkwasser-Verordnung (50 mg/l) und des Richtwertes der EU (25 mg/l) zu verzeichnen. Zur Nutzung als Trinkwasser müssen diese Grundwässer aufbereitet werden (z.B. mittels Ionentauschern).

Phosphorbelastungen in Grundwasser und Trinkwasser sind aus humantoxikologischer Sicht als weitgehend unproblematisch einzustufen. Allerdings zeigen erhöhte o-Phosphatgehalte

in Grundwasser zusammen mit anderen Verschmutzungsindikatoren (z.B. Ammonium) eine mögliche fäkale Verunreinigung an. Diese ist im Hinblick auf eine mögliche Keimbelastung und das Auftreten von weiteren anthropogenen Schadstoffen im Trinkwasser unbedingt zu vermeiden.

Ergänzend muss betont werden, dass Phosphorverbindungen bisweilen in der Trinkwasseraufbereitung zur Korrosionsverhinderung eingesetzt werden (Verhinderung von Lochfraß in Trinkwasserrohren). Begrenzt werden sie in der Trinkwasser-VO also nicht in erster Linie aus humantoxischen Gründen.

Eine Übersicht über Quellen und Verteilung der wesentlichen Stickstoffströme im urbanen Wasserkreislauf ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Anschließend werden von Abbildung 4-9 bis Abbildung 4-12 die Konzentrationsbereiche von Gesamt-Stickstoff, Ammonium, Gesamt-Phosphor und ortho-Phosphat in den wichtigsten Matrices des urbanen Wasserkreislaufs zusammengestellt.

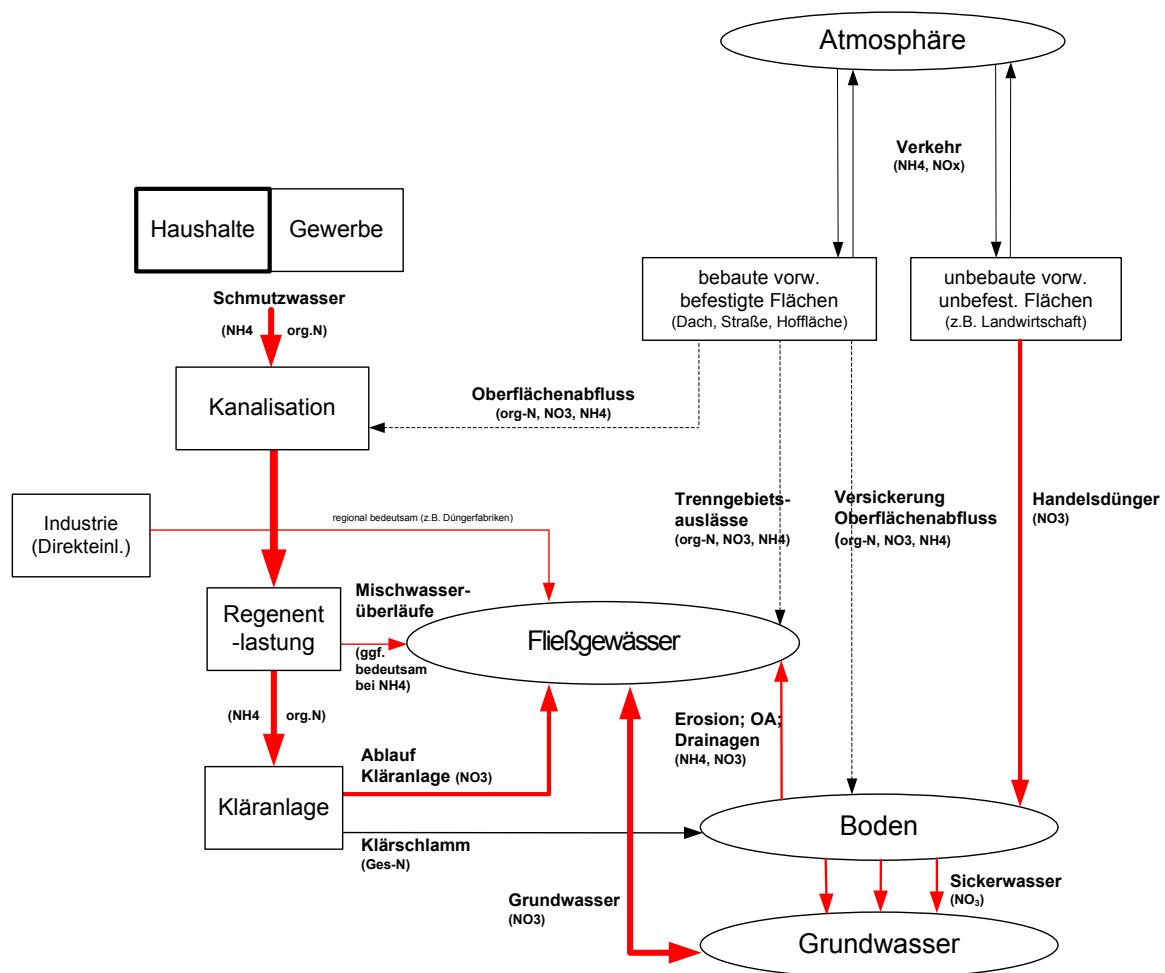


Abbildung 4-8: Quellen und Verteilung von Stickstoffverbindungen (Gesamt-N; org-N: organischer Stickstoff; NO_3 : Nitrat; NH_4 : Ammonium) im urbanen Wasserkreislauf

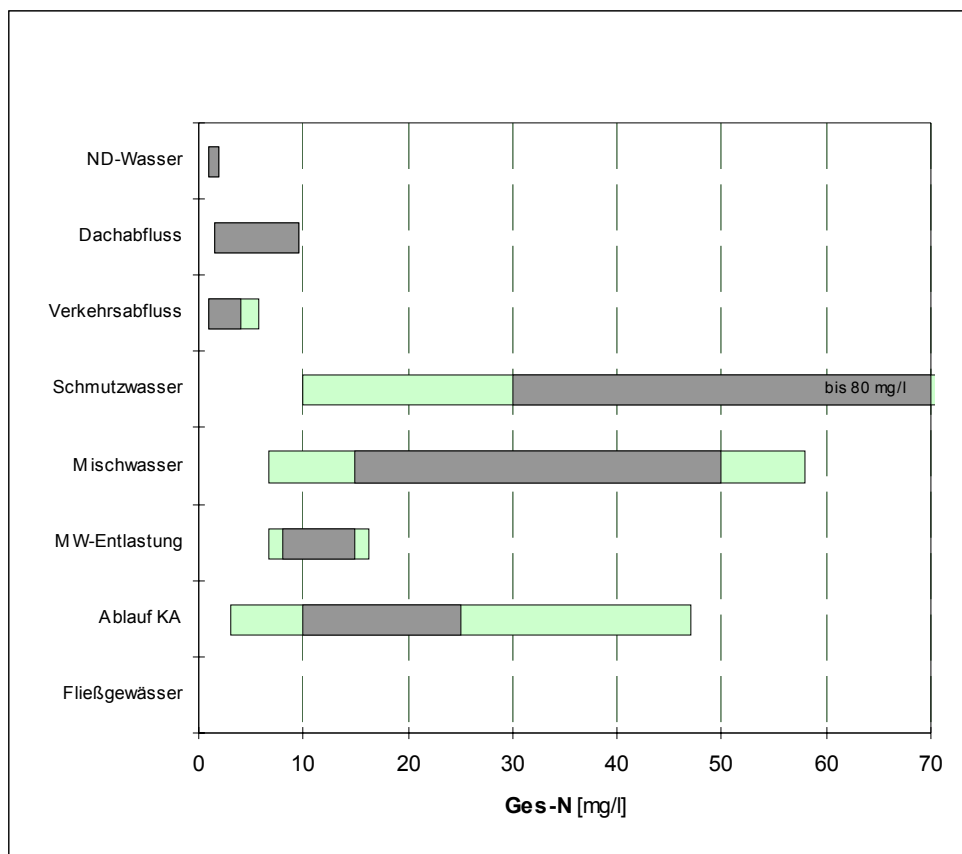


Abbildung 4-9: Aufkommen von Gesamt-N in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=2); Dachabfluss (n=2); Verkehrsflächenabfluss (n=9); Schmutzwasser (n=14); Mischwasser (n=6); Mischwasserentlastungsabfluss (n=10); Ablauf KA (n=6)

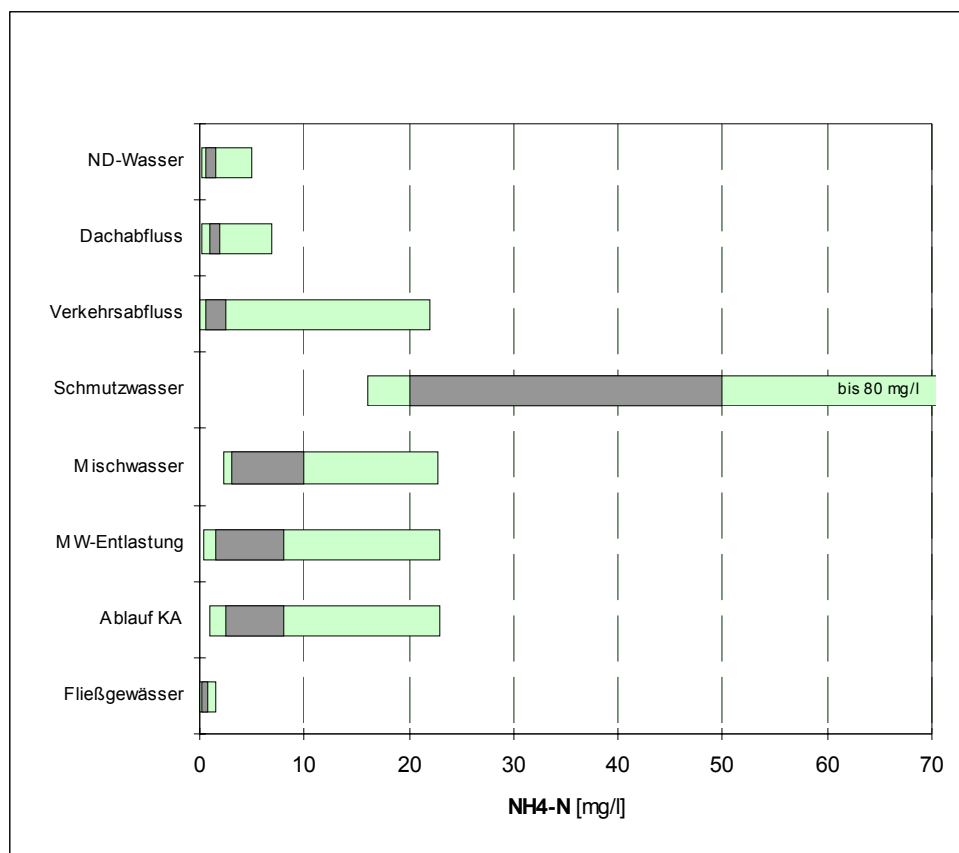


Abbildung 4-10: Aufkommen von NH₄ in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=10); Dachabfluss (n=8); Verkehrsflächenabfluss (n=24); Schmutzwasser (n=12); Mischwasser (n=11); Mischwasserentlastungsabfluss (n=17); Ablauf KA (n=7); Fließgewässer (n=5)

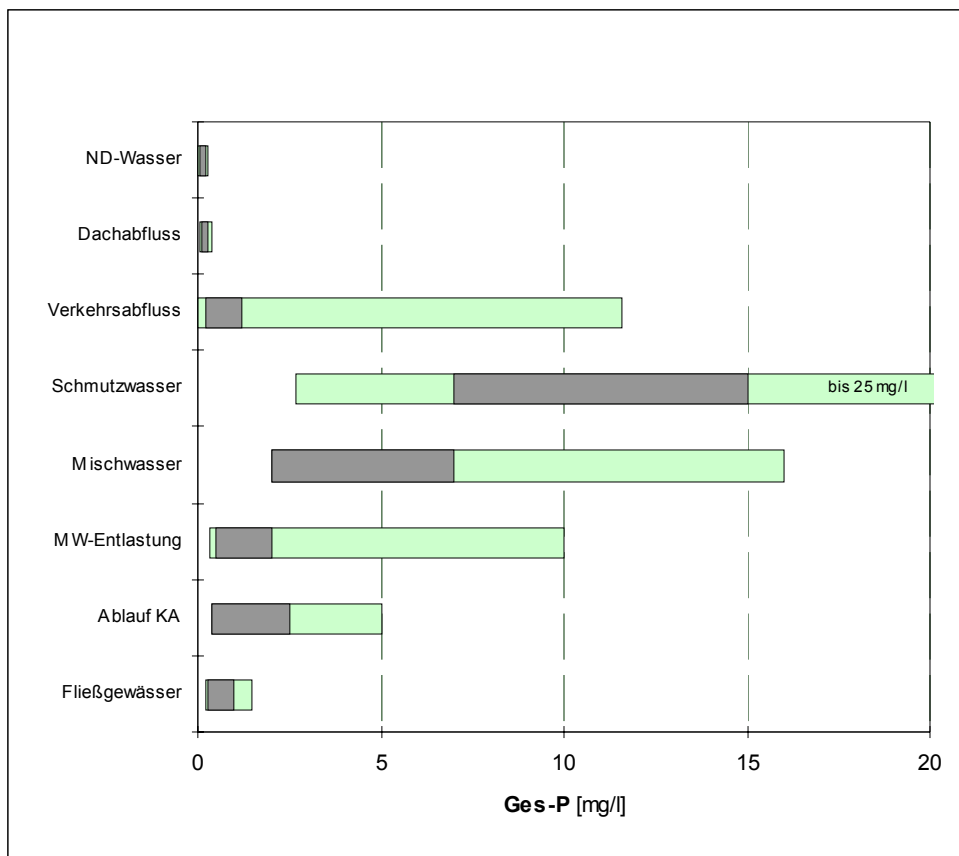


Abbildung 4-11: Aufkommen von Gesamtphosphor in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=6); Dachabfluss (n=7); Verkehrsflächenabfluss (n=26); Schmutzwasser (n=21); Mischwasser (n=8); Mischwasserentlastungsabfluss (n=12); Ablauf KA (n=9); Fließgewässer (n=4)

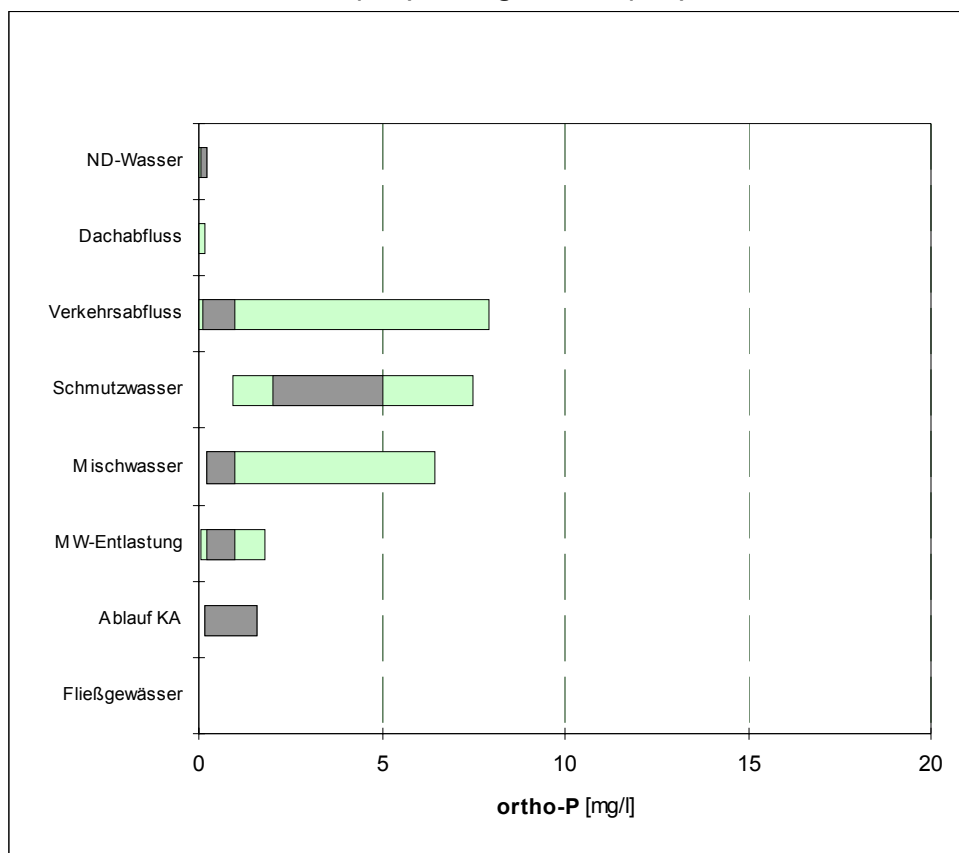


Abbildung 4-12: Aufkommen von ortho-Phosphat in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=4); Dachabfluss (n=5); Verkehrsflächenabfluss (n=12); Schmutzwasser (n=7); Mischwasser (n=6); Mischwasserentlastungsabfluss (n=12); Ablauf KA (n=2)

Fazit

Das Element **Phosphor** kommt in weniger Zustandsformen als Stickstoff vor; es wird in aquatischen Systemen vorwiegend mit dem Parameter o-Phosphat und Ges-Phosphat erfasst. Phosphor tritt im Unterschied zum Stickstoff nicht in luftseitigen Zustandsformen auf.

Phosphorverbindungen können aus humantoxikologischer Sicht als weitgehend unbedenklich eingestuft werden. Ökotoxikologisch wirken sie nicht akut, sondern als Eutrophierungsfaktor in Oberflächengewässern. Daher ist grundsätzlich eine Minimierung der Einträge in Gewässer anzustreben.

Eine der Hauptquellen von Phosphor ist der häusliche Schmutzwasserabfluss. Trotz guter Reinigungsleistungen in den Kläranlagen sind die Kläranlagenabläufe maßgeblich für Phosphoreinträge in Gewässer. In den letzten Jahren konnten die Einträge aus kommunalen Kläranlagen durch die Weiterentwicklung der Verfahrenstechnik und Maßnahmen an der Quelle (z.B. Waschmittel) deutlich verringert werden.

Die Phosphorbelastungen in Oberflächenabflüssen und Mischwasserentlastungen sind - von Ausnahmen, den Hofflächen, abgesehen - niedrig. Damit ist die Relevanz dieses Eintrages geringer, allerdings werden regional, z.B. im Raum Berlin, erhöhte Anforderungen an die Regenwasserbehandlung gestellt.

Die Haupteintragswege von Phosphor in die Oberflächengewässer sind die Erosion und die Abschwemmung von unbefestigten Flächen. Daher sollte eine Reduktion der Phosphorüberschüsse im Boden z.B. nach Vorschlägen der ATV-DVWK angestrebt werden.

Gerade bei Phosphor, der nicht luftseitig nachgebildet werden kann, muss beachtet werden, dass unter bestimmten Umständen ein Mangel an Phosphorverbindungen auftreten kann. Dies gilt insbesondere auf landwirtschaftlich genutzten Flächen. Das Problem wird verschärft durch die Endlichkeit von geogenen Phosphorressourcen. In diesem Zusammenhang ist die Siedlungswasserwirtschaft mit der Entwicklung von Phosphorrückgewinnungsmethoden aus den Abwasserentsorgungssystemen zukünftig stärker gefragt.

Stickstoff tritt in mehreren Zustandsformen auf, zudem unterliegen Stickstoffverbindungen vielfältigen Umwandlungsprozessen. Dadurch sind die Zusammenhänge komplexer als beim Phosphor.

Die toxikologische Relevanz von Stickstoffverbindungen ist unterschiedlich. Aus humantoxikologischer Sicht sind vorwiegend die Verbindungen Nitrit und Nitrat maßgeblich. Aus gewässertoxikologischer Sicht ist bei den akuten Wirkungen das Ammonium/Ammoniak-Gleichgewicht relevant. Eutrophierend wirken alle Stickstoffverbindungen.

Generell sind Stickstoffverbindungen analog zum Phosphor in Oberflächenabflüssen in geringeren Konzentrationen anzutreffen als im Schmutzwasser. Eine Ausnahme sind die Abflüsse von landwirtschaftlichen Hofflächen. Insgesamt ist trotzdem der Anteil niederschlagsbedingter Stickstoffeinträge in Oberflächengewässer im Vergleich zu kommunalen Kläranlagen und anderen diffusen Quellen gering.

Bei den Einträgen aus diffusen Quellen in Oberflächengewässer überwiegen diejenigen aus dem Grundwasser und den Drainagen. Daher liegen die Ansatzpunkte zur Reduktion von Stickstofffrachten neben der Abwasserreinigung in der Verringerung der Stickstoffüberschüsse im Boden. Nur durch diese Maßnahmen ist es möglich, die Grundwasserbelastung und damit die Oberflächengewässerbelastung abzusenken. Eine weitere Folge wäre die Sicherstellung der Nutzbarkeit von Grundwasservorräten für die Trinkwassernutzung.

Wegen der möglichen akuten Wirkungen von Ammonium und Ammoniak in Oberflächengewässern ist zu prüfen, ob Mischwassereinleitungen oder Trenngebietsabflüsse zu kritischen Ammoniak-Gewässerkonzentrationen führen können. Die Werkzeuge und Ansätze für Regelungen zur Beurteilung, wie beispielsweise im BWK-M3-Papier formuliert, liegen bereits vor.

Bei allen Bemühungen zur Reduktion von Nährstoffeinträgen darf nicht vergessen werden, dass Stickstoff und Phosphor als essentielle Nährstoffe grundsätzlich positive Einflüsse auf biologische Systeme haben. Es wird deshalb darum gehen, beide Verbindungen in einem sinnvollen Gleichgewicht zu halten und die Aufkommensverteilung in den Umweltkompartimenten zu stabilisieren.

4.4 Ausgewählte Schwermetalle

In diesem Abschnitt werden sieben häufig untersuchte Schwermetalle, insbesondere die Elemente Blei, Cadmium, Kupfer und Zink, genauer betrachtet, nachdem in Kapitel 3.1 bereits einige Halbmetalle, z.B. Arsen und Selen, und andere Stoffe, wie das Cyanid, behandelt wurden. Die detaillierte Darstellung von Blei, Cadmium, Kupfer und Zink ergibt sich aus der Tatsache, dass sehr viele Daten vorliegen. Weiterhin sind Blei und Cadmium zwei toxikologisch besonders relevante Schadstoffe und deshalb in vielen rechtlichen Regelungen, z.B. in der EG-Wasserrahmenrichtlinie als prioritäre Stoffe, aufgeführt (s.u.).

Es werden die wichtigsten rechtlichen Regelungen und andere Vorgaben, Stoffeigenschaften und Quellen sowie die möglichen Wirkungen von Schwermetallen beschrieben. Dabei stehen das Aufkommen und Verbleib dieser Verbindungen in den Abwasserentsorgungssystemen im Vordergrund.

Im Unterschied zu vielen organischen Schadstoffen sind Schwermetalle natürliche Stoffe, die in verschiedenen Bindungsformen in Gesteinen vorkommen. Durch Gewinnung, Bearbeitung und Entsorgung infolge menschlicher Aktivitäten werden sie einzelnen Komponenten zusätzlich zugeführt. Unter bestimmten Bedingungen (z.B. einer hohen Verfügbarkeit von Schwermetallen) kann es dadurch zu einer problematischen Anreicherung kommen.

Allgemein kann man bei Schwermetallen unterscheiden zwischen Spurenelementen (z.B. Zink) und Elementen, bei denen die Dosis über nützliche oder toxische Wirkung (z.B. Kupfer) entscheidet. Die dritte Gruppe umfasst Schwermetalle mit einer rein toxischen Wirkung (z.B. Cadmium, Quecksilber). Die Wirkung kann in ökotoxische und humantoxische Effekte unterschieden werden. Wichtig für die Toxizität allgemein ist die Verfügbarkeit, wofür die Bindungsform (Spezifikation) und bei Schwermetallen insbesondere der pH-Wert maßgeblich sind. Grundsätzlich wird den Schwermetallen eine hohe Persistenz zugemessen, woraus sich viele ihrer toxischen Wirkungen ergeben. Gegenüber Organismen können Schwermetalle sehr unterschiedlich toxisch wirken. So hat Kupfer gegenüber dem Menschen eine relativ geringe Toxizität, während es gegenüber Algen und Fischen stark toxisch wirkt.

Es ist zu betonen, dass Schwermetallbelastungen in Wassermatrizes bei Organismen mitunter keine eindeutig klar belegbaren Wirkungen hervorrufen. Viele Vorgaben stützen sich daher auf die Annahme, dass ein Schadpotenzial von Schwermetallen allein durch das vermehrte Aufkommen begründet werden kann.

Die Hauptquellen der Schwermetalle sind die atmosphärische Deposition, der Abwasserpfad (industrielles und häusliches Schmutzwasser, Oberflächenabfluss) und Abfälle (z.B. Klärschlamm, Deponien). Bei der atmosphärischen Deposition von Schwermetallen ist der Anteil der trockenen Deposition dominant. Aus diesen Quellen freigesetzte Schwermetalle reichern sich im aquatischen System vornehmlich an der festen Phase an, z.B. den Sedimenten der Gewässer.

Neben den Gesamtgehalten an Schwermetallen werden gelöste und partikuläre Teilfraktionen bestimmt. Die gelösten Schwermetalle können als freie Ionen oder anorganisch komplexiert als Chlorid, Sulfat und Hydroxid vorliegen und sind biologisch verfügbar. Eine weitere gelöste Fraktion sind die organisch komplexierbaren Anteile (insbesondere bei Kupfer), die nicht vollständig biologisch verfügbar sind (siehe Abbildung 4-13). Das Vorkommen der Schwermetalle in den jeweiligen Formen hängt von vielen Faktoren ab, z.B. dem pH-Wert, der Salzkonzentration, den Redoxverhältnissen und dem Vorkommen von Komplexpартnern (z.B. EDTA) oder Konkurrenzverbindungen (z.B. Calcium, Magnesium). Im Unterschied zu den gelösten Anteilen sind die partikulär gebundenen Schwermetalle in der Regel schlechter bioverfügbar. Sie können als gefällte Verbindungen in Sedimenten vorliegen oder adsorbiert an andere Verbindungen wie Eisenhydroxid. Die Verteilung zwischen der gelösten und partikulären Phase hängt wiederum von verschiedenen Einflussfaktoren ab (siehe Abbildung 4-13). Aus diesen Ausführungen ist abzuleiten, dass die Gesamtgehalte für die Beurteilung der Relevanz von Schwermetallen in aquatischen Systemen nur bedingt aussagekräftig sind.

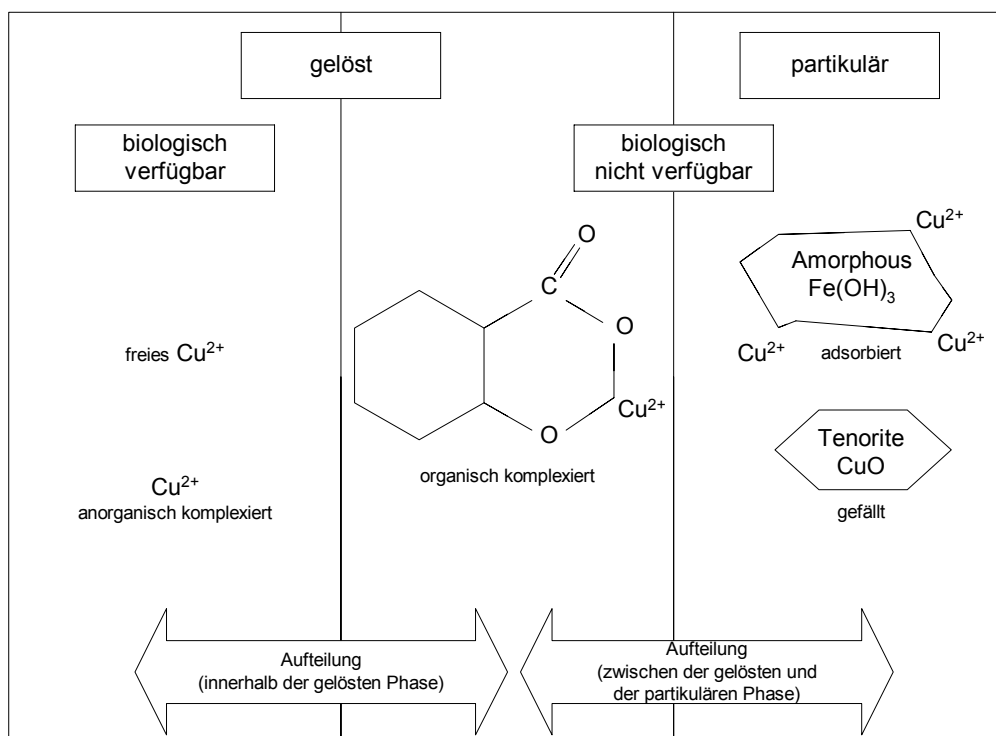


Abbildung 4-13: Auftretensformen von Schwermetallen am Beispiel des Kupfers /Paulson und Amy 1993/

Rechtliche Regelungen und weitere Vorgaben

Vorgaben für einige Schwermetalle sind in vielfältigen Regelungen für verschiedenen Umweltkompartimente (z.B. Fließgewässer und Boden) enthalten. Schwerpunktmäßig werden im Folgenden Regelungen im Abwasser- und Gewässerbereich betrachtet.

So sind in der neuen EG-Wasserrahmenrichtlinie Cadmium und Quecksilber als prioritäre gefährliche Stoffe, Blei als prioritärer Stoff mit Überprüfungsbedarf und Nickel als prioritärer Stoff aufgelistet /EU Kommission 2001a/. Weiterhin sind Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Nickel, Blei und Zink in die Liste der zu meldenden Schadstoffe im Kompartiment Wasser zur Erstellung eines Europäischen Schadstoffregisters (EPER) aufgenommen worden /EU Kommission 2000/. Auch die IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins) nennt die Elemente Quecksilber, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink, Blei und Arsen als prioritäre Stoffe /UBA 2001b/.

Eine Auswahl der wichtigsten Vorgaben zu **abwasserbedingten Emissionen** ist in den nachstehenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 4-14: Regelungen zur Schwermetallbelastung auf der Emissionsseite (Direkt- und Indirekteinleiter) /ATV 1999a/

mg/l	Anhänge zur Rahmenabwasser-VwV Nr.	Mindestanforderungen für Direkteinleiter	Abwasserabgabengesetz	ATV-A115 Indirekteinleiter
Blei	9,17,22,24,27,31,39,40,41,47,51,54,55,56,	0,1-0,5	0,05	1
Cadmium	9,17,22,31,37,39,40,41,47,51,53,55,56,	0,01-0,2	0,005	0,5
Chrom (ges.)	9,17,22,24,25,26,31,37,38,39,40,41,47,51,53,54,55,56,	0,1-1,0	0,05	1 (0,2)
Kupfer	9,17,22,24,31,37,38,39,40,41,47,51,54,55,56,	0,1-0,5	0,1	1
Nickel	9,17,22,24,31,37,39,40,41,47,51,54,55,56,	0,1-1,0	0,05	1
Quecksilber	22,39,40,42,47,51,53,55,	0,05	0,001	0,1
Zink	9,17,22,24,27,31,37,38,39,40,43,47,51,55,56	1-2	-	5

Auf der **Immissionsseite (Oberflächengewässer)** sind verschiedene Vorgaben zur Begrenzung der Schwermetallbelastungen formuliert worden. Ein Ansatz bewertet die Schwermetalle nach ökologischen Kriterien und definiert Belastungsklassen für Gewässer und Gewässerorganismen /Wachs 1998/. Ausgehend von Hintergrundbelastungen werden die Gewässer in Belastungsklassen von I bis V eingeteilt und Qualitätsziele für Gesamtschwermetallkonzentrationen und den löslichen Anteil definiert. In Tabelle 4-15 werden die Werte für die Belastungsklasse II, ergänzt um Qualitätsziele für verschiedene Organismen, vorgestellt.

Tabelle 4-15: Definition von Qualitätszielen zur ökologischen Bewertung der Schwermetallbelastung in Fließgewässern und Gewässerorganismen für die Belastungsklasse II /Wachs 1998/

	Wasser [µg/l]		Fische [mg/kg TM]	Zoobenthon [mg/kg FM]	Phytobenthon [mg/kg TM]
	gelöst	gesamt			
Blei	0,2-0,8	0,5-2,0	0,008-0,04	0,3-1,8	2-25
Cadmium	0,02-0,07	0,04-0,15	0,03-0,3	0,002-0,005	0,1-1,0
Chrom	0,3-0,8	0,8-2,0	0,003-0,025	0,1-2,0	1,5-8,0
Kupfer	0,3-1,0	0,5-2,0	0,03-0,1	0,5-4,0	1-12
Nickel	0,6-2,0	1,0-3,5	0,006-0,05	0,3-3,0	3-40
Quecksilber	0,006-0,03	0,015-0,07	0,02-0,08	0,005-0,04	0,018-0,3
Zink	3-10	5-20	1,5-3,5	15-60	10-150

FM: Frischmasse; TM: Trockenmasse

Tabelle 4-16 zeigt eine Zusammenstellung von weiteren Vorgaben für Schwermetalle in oberirdischen Gewässern. Die Vergleichbarkeit ist hierbei durch die unterschiedliche Bezugsgröße, Gesamtschwermetallgehalt oder frei verfügbarer Anteil, erschwert.

Bei den Vorgaben aus den USA (**EPA**) werden zwei Kriterien für den gelösten Schwermetallanteil benannt, unterschieden nach akuter bzw. chronischer Wirkung. Dabei spielt die Härte des Wasser eine bedeutende Rolle /EPA 2002/.

In der **EU-Fischgewässerrichtlinie** wird das Kriterium für Kupfer auch für den gelösten Anteil in Abhängigkeit von der Härte festgelegt. Beim Zink wird der Gesamtgehalt unterschieden nach Härte und Art des Gewässers (z.B. Salmonidengewässer) festgeschrieben /EU 1978/.

Alle weiteren genannten Vorgaben beziehen sich auf die Gesamtschwermetallgehalte.

Tabelle 4-16: Regelungen zur Schwermetallbelastung auf der Immissionsseite (Wasserphase der Oberflächengewässer)

µg/l	USA, Gewässer, akut /EPA 2002/	USA, Gewässer, chronisch /EPA 2002/	EU, Gewässer Richtlinie /EU 1975/ Qualität von Wasser für den menschl. Gebrauch	EU, Gewässer, Richtlinie Fischgewässer 78/659 /EU 1978/	D, Gewässer, NRW, AGA Allgemeine Güteanforderungen /MURL NRW 1991/
	frei	frei	gesamt	verschieden	gesamt
Blei	65	2,5	10	-	20
Cadmium	2,0	0,25	5	-	1,0
Chrom III	570	74	50	-	30
Chrom VI	16	11	(ges. Cr)		(ges. Cr)
Kupfer	13	9	2.000	5-122 * ₁	40
Nickel	470	52	20	-	30
Quecksilber	1,4	0,77	1	-	0,5
Zink	120	120	-	30-2.000 * ₂	300

*₁ freies Kupfer: abhängig vom Wasserhärtegrad; *₂ Gesamt-Zink: abhängig vom Wasserhärtegrad und der Art des Gewässers; ges.: gesamt

Die **LAWA** hat sich auf eine Berücksichtigung der Gesamtschwermetallgehalte festgelegt. Die formulierten Zielvorgaben (ZV) stellen fachlich begründete Konzentrationsangaben dar, die nach Möglichkeit nicht überschritten werden sollen. Eine Einhaltung gewährleistet nach den Vorstellungen der LAWA, dass eine Gefährdung nicht zu besorgen ist /LAWA 1998b/. Bei der Festsetzung der Höhe der ZV werden für anthropogene Stoffe die Toxizitätswerte von Vertretern der Gewässerbiozönose (z.B. Bakterien, Fische, Algen) herangezogen. Hierbei wird die niedrigste wirksame Dosis (z.B. NOEC) mit einem Ausgleichsfaktor (meist 0,1) multipliziert. Bei natürlichen Stoffen - wie den Schwermetallen - orientieren sich die ZV an der natürlichen Grundbelastung. Diese Festlegung ist in der Wasserphase der Oberflächengewässer schwierig, da es praktisch keine unbeeinflussten Gewässer mehr gibt. Des Weiteren wird nicht immer klar dokumentiert, ob es sich bei den genannten Schwermetallwerten um Gesamtgehalte oder lösliche Anteile handelt /LAWA 1998b/. Ein weiteres Problem ist, dass der lösliche Anteil nicht zwangsläufig identisch mit dem bioverfügbaren und damit potenziell toxischen Anteil ist. So werden in geringem Umfang auch Schwermetalle aus der partikulären Phase in Organismen aufgenommen. Da die Bestimmung des bioverfügbaren Anteils in Gewässern stark variiert und aufwendig ist (s.o.), beinhalten die Ansätze der LAWA die Gesamtschwermetalle als ZV /LAWA 1998b/.

Tabelle 4-17: LAWA-Regelungen zur Schwermetallbelastung (gesamt) auf der Immissionsseite (Wasserphase der Gewässer) Quelle: LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) /UBA 2001b/

µg/l	Zielvorgaben LAWA				
	D, Gewässer, Schutzgut: Aquatische Lebens- gemeinschaften -1	D, Gewässer, Schutzgut: Schwebstoffe und Sedimente	D, Gewässer, Schutzgut: Trinkwasserversor- gung	D, Gewässer, Schutzgut: Fischerei	D, Gewässer, Schutzgut: Bewässerung land- wirtschaftlicher Flächen
Blei	3,4	3,4	50	5	50
Cadmium	0,07	0,09	1	1	5
Chrom	10	3,1	50	-	50
Kupfer	4	3	20	-	50
Nickel	4,4	1,8	50	-	50
Quecksilber	0,04	0,05	0,5	0,1	1
Zink	14	7	500	-	1.000

*1 Gesamtkonzentration berechnet aus Schwebstoffzielvorgaben (25 mg/l Schwebstoff)

Neben Zielvorgaben für die Wasserphase werden von der LAWA auch Zielvorgaben für die **Sedimente**, unterschieden nach der Gewässernutzung, formuliert (siehe Tabelle 4-18). Hier sind zur Ergänzung die Vorgaben der IKSE (Internationale Kommission zum Schutz der Elbe) und IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins) beigefügt.

Tabelle 4-18: Regelungen zur Schwermetallbelastung auf der Immissionsseite (Sedimente der Gewässer) Quelle: LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser); IKSE (Internationale Kommission zum Schutz der Elbe); IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins)

mg/kg TS	D, Sediment	D, Sediment	D, Sediment	D, Sediment
	ZV LAWA: Schutzgut: Aquatische Lebensge- meinschaften /LAWA 1998b/	ZV LAWA Schutzgut: Schwebstoffe und Sedi- mente /LAWA 1998b/	ZV IKSE /UBA 2001b/	ZV IKSR /UBA 2001b/
Blei	100	100	100	100
Cadmium	1,2	1,5	1,2-1,5	1
Chrom	320	100	150-320	100
Kupfer	80	60	80	50
Nickel	120	50	60-120	50
Quecksilber	0,8	1,0	0,8	0,5
Zink	400	200	200-400	200

Als weitere Ergänzung sind die Regelungen zu Schwermetallen in verschiedenen Wassermatrizes in Tabelle 4-19 zusammengestellt.

Tabelle 4-19: Weitere Regelungen zur Schwermetallbelastung in der Wassermatrix

µg/l	D, Trinkwasser /TrinkwV 2001/	D, Boden- sickerwasser, /BBodSchV 1999/	D, Direkteinleiter UVP-VwV 1995, zitiert in Kasting 2003/
Blei	10	25	50
Cadmium	5	5	5
Chrom	50	50	50
Kupfer	2.000	50	50
Nickel	20	50	-
Quecksilber	1	1	1
Zink	-	500	-

Da sich Schwermetalle häufig an festen Phasen der Umweltkompartimente anreichern, finden sich viele Regelungen zum **Boden** oder zu bestimmten Abfallstoffen. Daher werden in Tabelle 4-20 die Vorgaben der Bundesbodenschutzverordnung und einige Regelungen zum **Klärschlamm** vorgestellt.

Tabelle 4-20: Regelungen zur Schwermetallbelastung in Boden und Klärschlamm

mg/kg TS	D, Boden, Bundes-Bodenschutz- und AltlastenVO /BBodSchV 1999/ Gesamt-Gehalte *1			D, Klär- schlamm	EU, Klär- schlamm
	Ziel: Mensch	Ziel: Pflanzenqualität Nutzgarten und Ackerbau	Ziel: Pflanzenqualität Grünland	/AbfKlärV 1992/	/EU 2000a/
Blei	200-2.000	0,1	1.200	900	750
Cadmium	2-60	0,04-0,1	20	10	10
Chrom	200-1.000	-	-	900	1.000
Kupfer	-	-	200-1.300	800	1.000
Nickel	70-900	-	1.900	200	300
Quecksilber	10-80	5	2	8	10
Zink	-	-	-	2.500	2.500

*1 abhängig von der Bodennutzung (z.B. Ackerbau und Nutzgarten, hierbei das Ziel Pflanzenqualität im Unterschied zu Prüferten zum Wirkungspfad Boden-Mensch (direkter Kontakt), hier Unterscheidung der Nutzflächen in Kinderspielflächen, Wohngebiete, Park- und Freizeitanlagen, Industrie- und Gewerbegrundstücke)

Wirkungen

Die Wirkungen von Schwermetallen sind in hohem Maße unterschiedlich. Deshalb werden die wesentlichen Erkenntnisse im Folgenden stoffweise behandelt.

Blei

Einträge von Blei in **Gewässer** waren in der Vergangenheit vorwiegend auf Emissionen aus verbleitem Benzin zurückzuführen. Heute stammen höhere Bleikonzentrationen in Gewässern aus anderen Quellen, z.B. durch Remobilisierungsvorgänge aus dem hoch belasteten Sediment.

Die letale Dosis für Algen und Fische liegt bei ca. 200 µg/l; eine Hemmung biochemischer Oxidation organischer Substanzen wird ab 100 µg/l festgestellt /ATV 1999a/. Wachstumshemmungen an Algen finden ab 28 µg/l statt, an Forellen werden von 10 bis 30 µg/l neurophysiologische Störungen (LOEC) beobachtet /Haritopoulou 1996/. Akute Wirkungen durch Bleiverbindungen treten ab 1.170 µg/l, chronische Wirkungen von 7,2 bis 650 µg/l (verschiedene Organismen) auf / Makepeace et al. 1995/.

Aus verschiedenen Wirkungsdaten an aquatischen Organismen leiten Behra et al. /1993/ ökotoxische Relevanzkonzentrationen von 3 bis 10 µg/l ab.

Im **Boden** gilt Blei als wenig mobil, erst unter pH-Werten unter 5 ist mit einer Erhöhung der Mobilität zu rechnen. Die Toxizität gegenüber den meisten Pflanzen ist gering /ATV 1999a/.

Blei ist ein historisch bekanntes chronisches Humangift. Die Hauptkontamination des **Menschen** tritt bei gewerblichen Vergiftungen auf. Die Hauptangriffsorte von Bleiverbindungen im menschlichen Körper sind das Blutbildungssystem, das Zentrale Nervensystem und die Nieren. Kleinkinder reagieren besonders empfindlich /ATV 1999a/. Ferner sind einige Bleiverbindungen möglicherweise carcinogen /Fent 1998/.

Cadmium

Die Selbstreinigungskraft der **Gewässer** wird durch Cadmiumkonzentrationen ab ca. 100 µg/l gehemmt, Wirkungen auf Mikroorganismen sind schon ab 10 µg/l nachzuweisen. Die letale Konzentration für Fische liegt zwischen 100 und 20.000 µg/l, bei Forellen ist dieser Wert ca. 8,0 µg/l /ATV 1999a/. Makepeace et al. /1995/ berichten über akute Wirkungen bei Fischen (Forelle) ab 3,6 µg/l; chronische Wirkungen von Cadmium treten ab 0,15 bis 156 µg/l (verschiedene Organismen) auf. Bei Daphnien sind Reproduktionsstörungen ab Cadmiumkonzentrationen von 0,5 bis 5 µg/l zu erkennen. Bei der Regenbogenforelle liegen diese Werte bei 0,5 bis 28 µg/l /Haritopoulou 1996/.

Aus den verschiedenen Wirkdaten leiten Behra et al. /1993/ eine hohe Ökotoxizität für Cadmium bei Gewässerorganismen ab und nennen Relevanzwerte von 0,001 bis 0,5 µg/l.

Im **Boden** gilt Cadmium als hoch mobil, bereits ab pH-Werten von kleiner als 6,5. Es findet eine starke Anreicherung in Pflanzen statt. Bei schwach saurem Boden kann der Transfer Boden-Pflanze-Mensch von Bedeutung sein /ATV 1999a/.

Cadmium ist ein hoch toxisches Element für den **Menschen**. Die Belastung erfolgt hauptsächlich durch die Nahrung (Trinkwasser nicht dominant) und den Zigarettenkonsum. Es findet eine Anreicherung in der Leber statt; einige Cadmiumverbindungen gelten nach Tierversuchen als carcinogene Stoffe (Lunge) /ATV 1999a/. Bekannt geworden sind humane Cadmiumvergiftungen durch die Itai-Itai-Krankheit in Japan. Hier wurden Skelettschrumpfung bei Reisbauern festgestellt, die das Cadmium hauptsächlich aus der Atemluft und belastetem Bewässerungswasser aufnahmen. Cadmiumverbindungen greifen in den Zinkstoffwechsel ein und können zu Leber- und Nierenschäden führen. Ein wichtiges Zielorgan für Cadmium beim Menschen ist die Nierenrinde. Durch die begrenzte Möglichkeit, Cadmium durch Metallothioneine zu binden und damit abzufangen, können sich Cadmiumionen hier anreichern. Sie beeinträchtigen dadurch den Stoffwechsel der Tubuluszellen und schädigen sie /Fent 1998/.

Chrom

Generell sind sechswertige Chrom-Verbindungen in **Gewässern** 100 bis 1000-fach toxischer als die dreiwertigen Verbindungen. Die akuten Wirkungsschwellen für sechswertige Cr-Verbindungen liegen bei 2,0 µg/l für Algen, die chronischen Wirkungen bei 3,0 bis 73 µg/l für verschiedene Organismen /Makepeace et al. 1995/. Bei dreiwertigen Chromverbindungen werden akute Wirkungen ab 2.220 µg/l, chronische Wirkungen ab 66 bis 445 µg/l (Daphnien) beschrieben /Makepeace et al. 1995/.

Dreiwertige Chromverbindungen zeigen am **Menschen** keine ausgeprägten Wirkungen, vielmehr ist Cr(III) ein essentielles Spurenelement im Glucose-Stoffwechsel /URömp 2000/. Demgegenüber können sechswertige Chromverbindungen Schäden an Leber und Niere verursachen, weiterhin sind sie starke Hautallergene. Des Weiteren gibt es Hinweise auf eine krebserzeugende Wirkung dieser Chrom-Verbindungen aus epidemiologischen Studien /ATV 1999a, Fent 1998/. Das schwerlösliche Zn-Chromat ist ein nachgewiesenes Humancarcinogen /URömp 2000/.

Kupfer

In **Gewässern** wirken Kupferverbindungen auf Bakterien und Algen extrem toxisch ab ca. 100 µg/l, dies begründet auch den Einsatz von Kupferverbindungen als Biozid. So wird in Blaualgen ab Kupfergehalten von 0,2 µg/l die Vermehrung gehemmt /UBA 2000c/. Bei den chronischen Wirkungen wird von noch geringeren Wirkkonzentrationen ausgegangen. Bei Regenbogenforellen wird eine Wachstumshemmung ab 2 bis 534 µg/l beobachtet, ein Vermeidungsverhalten tritt ab Konzentrationen von 0,1 bis 10 µg/l auf /Haritopoulou 1996/. Von Behra et al. /1993/ wird eine ökotoxikologische Relevanz in Gewässern ab 0,05 µg/l angenommen. Zu beachten ist allerdings, dass Kupfer auf Grund seiner Komplexbildungsneigung in geringerem Umfang als frei wirkendes Ion vorliegt.

Kupfer ist ein essentielles Spurenelement beim **Menschen**; es wird als Baustein in Enzymen verwendet. Daher sind Säuger relativ tolerant gegenüber Kupferverbindungen. Einerseits ist Kupfer wichtig beim Enzymstoffwechsel, andererseits sind starke Anreicherungen möglich. Diese Gefahr der Anreicherung ist bei Erwachsenen geringer als bei Säuglingen. An Säuglingen wurden Leberschäden bei nichtgestillten Säuglingen beobachtet /UBA 2000c/. Des-

halb wird in der neuen Trinkwasser-VO noch ein Grenzwert von 2 mg/l gefordert. Nach der WHO sind ebenfalls 2 mg/l Kupfer im Trinkwasser tolerabel /ATV 1999a/.

Nickel

Gewässerorganismen werden durch Nickel ab 100 µg/l geschädigt /ATV 1999a/. Akute Wirkungen werden im Bereich von 24 bis 35.500 µg/l, chronische Wirkungen im Bereich von 14,8 bis 530 µg/l (verschiedene Organismen) beobachtet /Makepeace et al. 1995/. In einigen aquatischen Organismen (Algen) wird über eine Anreicherungsfähigkeit von Nickel berichtet /URömpf 2000/.

Der **Mensch** nimmt Nickel hauptsächlich über Nahrung und Inhalation auf. Nach inhalativer Aufnahme wird bei einigen Nickel-Verbindungen ein krebserzeugendes Potenzial diskutiert /Fent 1998/. Nickel kann sich in oxidativen Schäden an der DNA zeigen und es hemmt die DNA-Replikation und die Reparaturmechanismen. Ferner sind nach Hautkontakt allergische Reaktionen bekannt.

Quecksilber

Quecksilber hat allgemein eine starke Tendenz zur Anreicherung an die partikuläre Fraktion. Durch Mikroorganismen ist die Bildung von organischen Quecksilberverbindungen möglich, die ihrerseits ein wesentlich höheres toxisches Potenzial als die anorganischen Verbindungen aufweisen. Die Methylierung von Quecksilber wurde auch in Kläranlagen beobachtet /Langford und Lester 2003/.

Ab Quecksilberkonzentrationen von 18 µg/l wird die Selbstreinigungskraft der **Gewässer** gehemmt. Tödliche Wirkungen auf Fische werden ab 100 µg/l beobachtet, bei anderen Gewässerorganismen liegt dieser Wert bei ca. 1,0 bis 10 µg/l. Makepeace et al. /1995/ beschreiben akute Wirkungen ab 2,2 bis 2.000 µg/l und chronische Wirkungen ab 0,04 µg/l (Daphnien).

Der **Mensch** nimmt Quecksilber vorwiegend aus der Nahrung und aus Amalgamzahnfüllungen auf. Viele Effekte resultieren aus der Reaktion von Quecksilber mit den SH-Gruppen von Enzymen. Dadurch kann es zu einer Beeinträchtigung einer Vielzahl von Synthese- und Transportprozessen kommen /Fent 1998/. Als Folge hiervon können Nieren- und Nervenschäden auftreten. Chronische humane Quecksilbervergiftungen können sich in Beeinträchtigungen der Psyche und der Leber äußern. Die organischen Alkyl-Quecksilberverbindungen wurden als Ursache für eine Massenvergiftung in Japan erkannt. Die hier aufgetretene Minamata-Krankheit führte zu Sensitivitätsstörungen /ATV 1999a/. Ferner stehen, insbesondere organische Quecksilberverbindungen, in Verdacht, endokrine Wirkungen aufzuweisen /OSPAR 1998, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

Zink

Im Unterschied zum Quecksilber werden akute Wirkungen von Zink in **Gewässern** erst ab Konzentrationen von 1.000 bis 2.000 µg/l (LC₅₀ Wasserfloh), bei Fischen und Wirbellosen ab 90 bis 58.100 µg/l beobachtet. Das Phytoplankton wird ab Zinkkonzentrationen von 4 bis 7 µg/l geschädigt. Die empfindlichste Alge, die Blaualge, reagiert mit einer Hemmung der Zell-

vermehrung ab 0,2 µg/l. Danach wird die ökotoxische Relevanz ab Konzentrationen von 0,5 bis 2 µg/l definiert /Behra et al 1993/.

Zink gilt beim **Menschen** als essentielles Spurenelement und ein Zinkmangel führt zu verschiedenen Beeinträchtigungen. Die humane Zink-Versorgung ist in den letzten Jahren schlechter geworden. Damit ist die Möglichkeit einer humanen Überversorgung und ggf. schädlicher Einflüsse über Nahrung und Trinkwasser äußerst gering /ATV 1999a/.

Stoffeigenschaften und Quellen

In der folgenden Zusammenstellung werden stichwortartig die wesentlichen Quellen und Eigenschaften der Schwermetalle zusammengestellt.

Bleiverbindungen liegen häufig in den Oxidationsstufen II und IV vor /URömpp 2000/. Sie gelten als überwiegend partikulär transportiert, daher findet nur eine geringe Aufnahme in Pflanzen statt. Im Boden und in der Pflanze gilt Blei als äußerst unbeweglich /Bliefert 1997/.

Anthropogene Bleibelastungen ergeben sich aus dem Erzbergbau bzw. der Verhüttung von Bleierzen, aus Staubemissionen aus Verarbeitung und Verwendung, aus Verbrennungsprozessen sowie aus Abwehungen und Auswaschungen von Abraumhalden /URömpp 2000/. Ferner wird Blei als Gebrauchsmetall in vielen Produkten (Akkumulatoren, Batterien, Kabel u.a.) eingesetzt. Der Einsatz als Antiklopfmittel in Benzin ist stark rückläufig durch die Verwendung von bleifreiem Benzin (MTBE als Alternativstoff).

Als Maß für mögliche Quellen aus der Atmosphäre werden sog. atmosphärische Interferenzfaktoren angegeben. Ist dieser Wert über 100, sind überwiegend anthropogene Quellen die Ursache. Bei Blei wird dieser Wert mit 34.583 angegeben /Bliefert 1997/.

Cadmium liegt vorwiegend in der Oxidationsstufe II vor, häufig vergesellschaftet mit Zink. Es hat im Vergleich zu anderen Schwermetallen eine geringe Tendenz zur Bindung mit organischen und anorganischen Komplexbildnern und liegt daher eher gelöst in der Wasserphase von verschiedenen Umweltmatrices vor. Der atmosphärische Interferenzfaktor liegt bei 1.897 /Bliefert 1997/.

Cadmium wurde früher als Korrosionsschutzmittel und als Farbpigment eingesetzt. Heute finden Cadmiumverbindungen Verwendung in Ni/Cd-Akkumulatoren, bei der Herstellung von Polymerisationsharzen, TV-Schirmen und photovoltaischen Elementen. Anthropogene Einträge stammen aus Verbrennungsvorgängen (Abfall und fossile Brennstoffe), Metallverhüttungen und Deponien /URömpp 2000/. Im Boden-Pflanzen-System ist Cadmium gut beweglich /Bliefert 1997/.

Kupfer gehört zu den Übergangselementen und tritt vorwiegend in den Oxidationsstufen 0, I, II und III auf /URömpp 2000/. Es wird wegen der bakteriziden Wirkung als Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt. Weitere Verwendung findet es in der Metall- und der Textilverarbeitung. Als Baumaterial wird Kupfer in Rohren und als Dachmaterial verarbeitet. Es tritt aber auch häufig geogen auf, hier zusammen mit Arsen. Der atmosphärische Interferenzfaktor beträgt 1.363, die Beweglichkeit im Boden und in Pflanzen ist mäßig /Bliefert 1997/.

Chrom kommt in allen Umweltmatrices natürlicherweise vorwiegend in den Oxidationsstufen III und VI vor. Anthropogene Einträge können aus der Textilverarbeitung (Gerbereien) stammen; Chrom wird als Pestizid eingesetzt und findet Verwendung in Farbstoffen und Legierungen. Weitere Quellen sind Verbrennungsprozesse /URömpp 2000/.

Nickelsubstanzen treten vorwiegend als zweiwertige Verbindungen auf. Anthropogene Einträge von **Nickel** können von Batterien, alten Pigmente und Farben stammen /URömpp 2000/.

Quecksilber kommt vorwiegend in den Oxidationsstufen I und II vor und hat im Vergleich zu den anderen Schwermetallen eine höhere Flüchtigkeit. Es wird als Katalysator in vielen chemischen Produktionsprozessen eingesetzt, z.B. bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse und der Sodaherstellung. Weiterhin wird es bei der Spiegelherstellung und in Zahnarzt- bzw. Zahn-technikerpraxen verwendet. Weltweit wurden 1992 3.014 t produziert, davon entfielen 30 % auf die Chloralkali-Industrie, 21 % auf Batterien, 20 % auf die Elektrotechnik, 15 % auf Farben und 14 % auf Sonstiges (z.B. Thermometer) /URömpp 2000/. Bis zum Verbot im Jahr 1988 wurden Quecksilberverbindungen in Deutschland auch als Biozide eingesetzt. Die Einträge in die Umwelt resultieren aus der Verbrennung fossiler Energieträger und Abfälle, aus der Verarbeitung von Gesteinen und der Verhüttung bzw. Verwertung von Erzen. Es liegen keine neueren Daten zum Ausmaß dieser Einträge in Deutschland vor. Schätzungen gehen heute von deutlich verringerten Hg-Belastungen in den genannten Emissionen aus /URömpp 2000/.

Zink ist ein Schwermetall aus der 12. Gruppe des Periodensystems und tritt vorwiegend in zweiwertiger Form auf /URömpp 2000/. Es hat eine geringe Tendenz zur Bindung mit organischen und anorganischen Komplexbildnern und Partikeln und deshalb liegt es eher gelöst in der Wasserphase vor. Der atmosphärische Interferenzfaktor beträgt 2.346. Zink wird beim Verzinken von eisernen Gegenständen und in Malerfarben, Baumaterialien (z.B. Leitplan-ken), Zement und Kosmetika eingesetzt /Bliefert 1997/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Für die Einschätzung der Einträge in Trenn- und Mischsysteme ist die Kenntnis über die Schwermetallbelastung in den Oberflächenabflüssen ein wichtiger Faktor. Bei den Trennsystemen findet der Schwermetalleintrag in oberirdische Gewässer vorwiegend direkt statt, ggf. nach Vorbehandlung in verschiedenen Bauwerken (z.B. Regenklärbecken). Im Mischsystem werden Oberflächenabflüsse, die aus Niederschlägen gemischt mit dem Schmutzwasserabfluss herrühren, zur Kläranlage weitergeleitet, wo Schwermetalle vorwiegend in den Klärschlamm gelangen. Bei höheren Regenabflussmengen werden im Jahresmittel bedeutende Mengen des Mischwasservolumens über die Regenentlastungsbauwerke in die Fließgewässer eingeleitet, entweder direkt über Regenüberläufe oder nach Sedimentation in Regenüberlaufbecken. Bei Nichtableitung von Oberflächenabflüssen in ein Kanalsystem, z.B. bei Versickerung von Teilabflüssen im Einzugsgebiet, gelangen Schwermetalle direkt oder ggf. nach Vorbehandlung (z.B. Behandlung des first-flush von Dachabflüssen) in das Boden-Grundwassersystem.

Die wichtigsten Verteilungswege von Schwermetallen am Beispiel der Elemente Kupfer, Zink, Blei und Cadmium zeigt die folgende Abbildung 4-14. Dabei ist zu berücksichtigen, dass im Einzelfall auf regionaler Ebene deutliche Abweichungen von dieser Darstellung auftreten können. Des Weiteren sind andere wichtige Eintragswege von Schwermetallen in Fließgewässer, z.B. diffuse Einträge aus der Landwirtschaft und industrielle Direktleitungen, nur angedeutet, da der Schwerpunkt dieser Abhandlung auf den urbanen Abwasserentsorgungssystemen liegt.

Die wesentlichen Einflussfaktoren für das Auftreten und die Verteilung der Schwermetalle werden bei der Beschreibung der einzelnen Abflussarten aufgeführt.

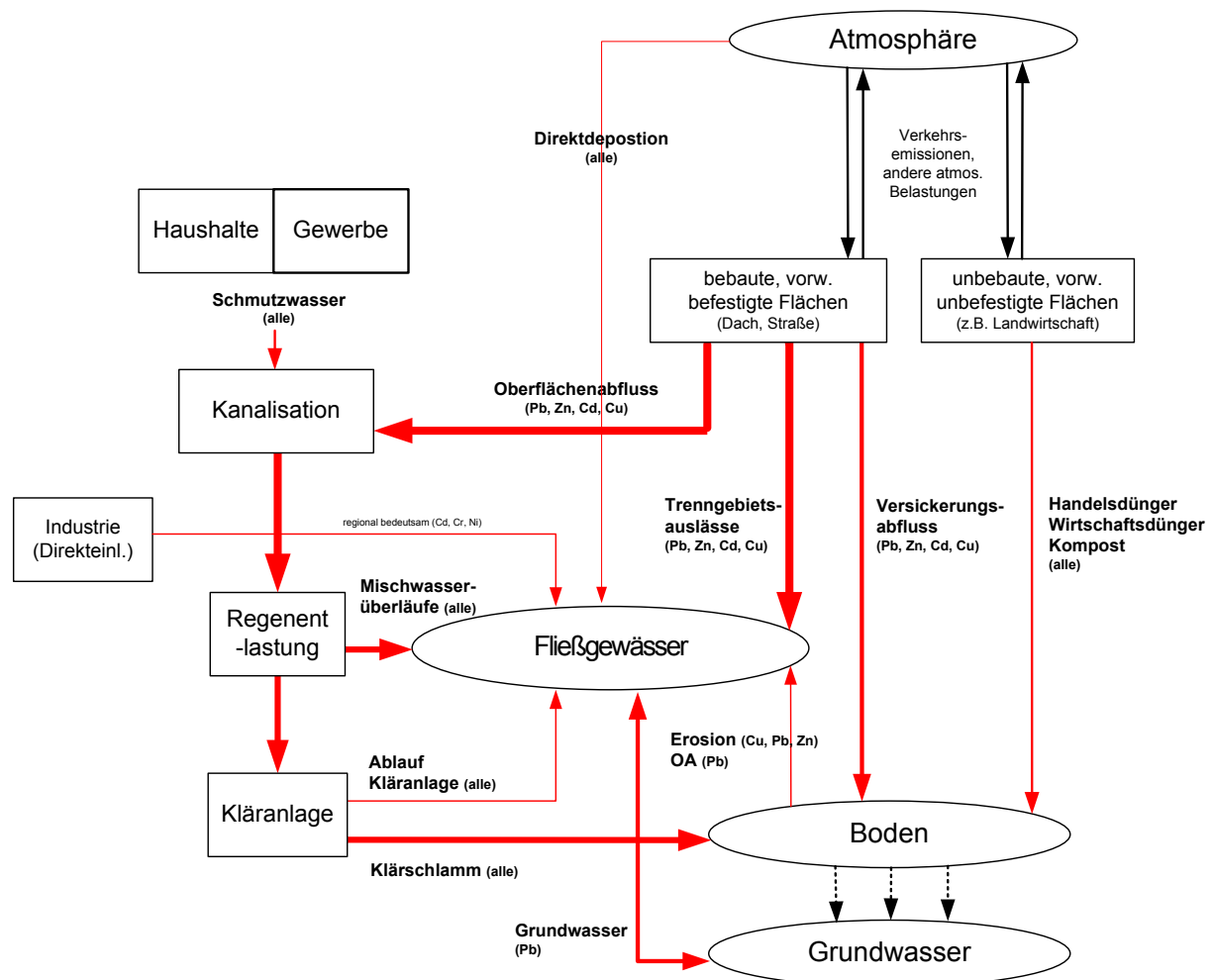


Abbildung 4-14: Quellen und Verteilung von ausgewählten Schwermetallen (Cu, Zn, Pb, Cd) im urbanen Wasserkreislauf (OA: Oberflächenabfluss von unbefestigten Flächen)

Die Primärbelastung der Oberflächenabflüsse ergibt sich aus dem Schadstoffgehalt in **Niederschlägen**. Maßgeblich für die Schwermetallgehalte in Niederschlägen sind die Belastungen der Atmosphäre. Die nasse atmosphärische Deposition entspricht im Wesentlichen der Niederschlagsbelastung. Unterschiede zeigen sich bei der trockenen atmosphärischen Deposition, die Partikel- und Gasemissionen bei Trockenwetter erfasst. Hierbei sind die

Schwermetalle überwiegend an den in der Luft transportierten Schwebstaub gebunden. Von Haritopoulou /1996/ werden die Schwermetall-Gesamtdepositionen unterteilt nach nasser und trockener Deposition und nach ländlicher und städtischer Nutzung angegeben (siehe Tabelle 4-21). Die Trockendeposition macht dabei ca. 25 bis 40 % aus; die Reihenfolge der Elemente nach der Zunahme der Trockendeposition ist Cu < Cd < Pb.

Tabelle 4-21: Bilanzierung der durch Deposition verursachten Schwermetallfrachten /Haritopoulou 1996/

[g/ha a]	Cd		Cu		Pb	
	ländlich	städtisch	ländlich	städtisch	ländlich	städtisch
Trockene Deposition	0,41	1,88	7,9	187,2	16,0	145,6
Nassdeposition	0,76	3,6	21,9	63	18,6	126
Gesamtdeposition	1,17	5,48	29,8	250,3	34,6	271,6

Eine Zusammenstellung der gesamten atmosphärischen Deposition der Schwermetalle für verschiedene Gebiete zeigt Tabelle 4-22. Insgesamt wird ein deutlicher Rückgang der atmosphärischen Schwermetallbelastungen beschrieben, der in verschiedenen immissionsseitigen Maßnahmen (z.B. Regelungen der TA Luft) begründet liegt.

Tabelle 4-22 Gesamte atmosphärische Deposition in Deutschland /Böhm et al. 2000 ^{*1}, Hullmann und Kraft 2003 ^{*2}, Zessner 1999 ^{*3}, ATV 1999a ^{*4}/

[g/ha a]	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Gesamtdeposition *1	2	5	30	0,2	15	40	250
Gesamtdeposition *2	-	-	45,2	-	-	-	346
Gesamtdeposition Land *3	1,4	-	50	-	-	20	300
Gesamtdeposition Stadt *3	6,0	-	250	-	-	270	1.000
Belastet (Berlin) *4	5,1	-	-	-	-	183	730
Unbelastet (Sylt) *4	1,5	-	-	-	-	37	370

Die Schwermetallemissionen aus der Atmosphäre sind eine Ursache für Belastungen in den **Oberflächenabflüssen**, die im Wesentlichen aus Dach- und Verkehrsflächenabflüssen bestehen. Für die Elemente Blei und Cadmium ist der gesamte atmosphärische Anteil höher anzusetzen als für Kupfer und Zink, da hier verstärkt verkehrsbedingte Einträge hinzukommen (s.u.) /Palmgren und Bennerstedt 1984/. Quellen und Aufkommen von Schwermetallen sind für Dach- und Verkehrsflächenabflüsse unterschiedlich.

In einigen Messprogrammen, vor allem im außereuropäischen Bereich, wurden häufig Messungen in Oberflächenabflüssen von Mischflächen entweder im Einlauf oder im Regenwasserkanal selbst durchgeführt. Insbesondere ist hier auf ein umfassendes Messprogramm in den USA (NURP-Programm) zu verweisen, in dem Oberflächenabflüsse von Mischflächen

aus unterschiedlichen Einzugsgebietstypen über einen längeren Zeitraum beobachtet wurden /Smullen et al. 1999/.

Grundsätzlich kann die Datenbasis für Schwermetalle in Oberflächenabflüssen als gut bezeichnet werden. Im Vergleich zu Straßenabflüssen werden in Regenwasserkanälen oft geringere Schwermetallkonzentrationen gemessen. Bei Behandlung dieser Abflüsse in Regenklärbecken (RKB) wurden von Haritopoulou /1996/ stark schwankende Rückhalteleistungen (20 bis 40 %) ermittelt. In einer anderen Untersuchung aus Berlin lagen die Rückhalteleistungen für Schwermetalle deutlich höher (60 bis 65 %); als Ursache wird eine höhere Aufenthaltszeit im Regenklärbecken vermutet /Terzioglu et al. 1987/.

Die Herkunftsanteile der eingetragenen Schwermetallfrachten in Gewässer aus dem Stadtgebiet von Karlsruhe wurden von Haritopoulou /1996/ überschlägig berechnet. Dabei stammten 81 % der Bleieinträge von Oberflächenabflüssen des Trennsystems und 14 % aus den Mischwasserüberläufen. Nur 5 % der gesamten Bleieinträge konnten den Abläufen der Kläranlage zugeordnet werden. Bei den Elementen Kupfer und Cadmium ergaben sich etwas höhere Anteile aus der Kläranlage, in der Tendenz bleiben aber Schwermetalleinträge aus Oberflächenabflüssen signifikant.

Die wichtigsten Einflussfaktoren für das Aufkommen und die Verteilung von Schwermetallen in Oberflächenabflüssen sind die Einzugsgebietscharakteristika und das Niederschlags- bzw. Abflussgeschehen. Bei der Betrachtung des Konzentrationsverlaufes in sog. Ganglinien werden zwei grundsätzliche Transportmechanismen unterschieden. Ganglinien von überwiegend gelöst transportierten Stoffen (z.B. Chlorid) weisen oft eine Anfangsbetonung auf. Bei feststofftransportierten Verbindungen (z.B. Blei) werden der material- bzw. potenziallimitierte Prozess (Konzentrationsganglinie fällt ab) und der transportlimitierte Prozess (Konzentration kann während der gesamten Niederschlagsdauer wieder ansteigen) unterschieden. Die Ausprägung des vorrangigen Transportmechanismus hängt wiederum von verschiedenen Faktoren ab, u.a. von der Schleppkraft des Abflusses und der Neigung der Oberfläche /Haritopoulou 1996/.

Insgesamt machen die vielfältigen Einflussfaktoren deutlich, dass eine Ableitung von allgemeingültigen und übertragbaren Gesetzmäßigkeiten weiterhin schwierig ist. Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse zur Schwermetallbelastung in Dach- und Verkehrsflächenabflüssen zusammengestellt.

Wichtig für Schwermetallemissionen durch **Dachflächenabflüsse** sind die Prozesse der Korrosion und der anschließenden Abschwemmung der Korrosionsprodukte durch den Regenabfluss. Für den ersten Vorgang entscheidend ist die Korrosionsgeschwindigkeit; diese ist sehr unterschiedlich und hängt vorwiegend von den Standortbedingungen (Nasszeit, Dachgefälle, Schwefeldioxid- und Salzbelastung der Atmosphäre u.a.) und den gebildeten Korrosionsprodukten der betrachteten Elemente ab. Entsprechend den hauptsächlich eingesetzten Dachmaterialien (z.B. verzinkte Bleche bei Regenrinnen- und Fallrohren und Kupferdächer bzw. -fassaden) existieren die meisten Untersuchungen zum Korrosionsverhalten zu Kupfer und Zink. Blei und andere Elemente spielen im Außenbereich nur eine untergeordnete Rolle /UBA 2000c/.

Die Abschwemmrate von Schwermetallen durch Niederschläge in Dachabflüssen variiert ebenfalls in großen Bereichen und hängt u.a. vom Niederschlagsgeschehen, der Dachneigung und vom Alter der Einbauten ab. Veröffentlichte Abschwemmraten sind heterogen und

liegen beim Kupfer im Bereich von 1,34 g/m² a und beim Zink im Bereich von 3,0 g/m² a /UBA 2000c, Hullmann und Kraft 2003/. Insgesamt betonen viele Autoren, dass die Korrosionsraten und die damit zusammenhängenden Abschwemmraten von Schwermetallen durch die Maßnahmen zur Entfernung von Luftschadstoffen (insbesondere Schwefeldioxid) deutlich abgenommen haben /UBA 2000c, Faller 2001, Hullmann und Kraft 2003/. Trotzdem werden auch heute noch Schwermetallkonzentrationen in Dachabflüssen, insbesondere von metallgedeckten Dächern erreicht, die im Bereich der Wirkkonzentrationen von aquatischen Organismen liegen.

So wurden im Ablauf eines Kupferdaches in Dresden 4.740 bis 49.000 µg/l Kupfer gemessen /Striebel 1998/; die Zinkkonzentrationen im Dachabfluss eines älteren Zinkblendendaches liegen im Ereignismittel bei 18.000 µg/l und bis zu 120.000 µg/l in der Spitze /Förster 1999, zitiert in UBA 2000c/.

Die Konzentrationen von Dachabflüssen aus Einzugsgebieten mit weitgehend metallfreien Dächern liegen deutlich niedriger, die Angaben schwanken in einem großen Bereich. Bei der Betrachtung des zeitlichen Verlaufs von Schwermetallkonzentrationsganglinien fällt auf, dass häufig zum Anfang des Ereignisses ausgeprägte Konzentrationsspitzen auftreten (sog. first-flush-Effekte), die im Verlauf des Ereignisses stark nachlassen. Mittlere Ereigniskonzentrationen und Konzentrationsverläufe von Schwermetallen von Dachabflüssen hängen vorwiegend von den folgenden Einflussfaktoren ab:

- Dachmaterial und Einbauart (verwendete Substanzen und Überzüge, Alter, Dachgefälle u.a.)
- Standortbedingungen (Luftbelastung, Schwermetalle und korrosionsfördernde Verbindungen, Nutzung u.a.)
- Niederschlags-/Abflussgeschehen (Regenhöhe und Intensitätsverteilung, Vorbelastung, Trockenzeit u.a.)
- Untersuchungsmethodik (Probennahme, Probenaufbereitung, Auswerteverfahren u.a.)

Die Abhängigkeit vom Dachmaterial ergibt sich in erster Linie bei der Betrachtung der Kupfer- und Zinkgehalte in Dachabflüssen. Die Gehalte an Chrom und Nickel sind in Dachabläufen in der Regel nicht bedeutend und eher atmosphärisch bedingt /Herrmann und Kayser 1997/. In neueren Untersuchungen wird auch die Möglichkeit des Schwermetalleintrages aus Fassadenabläufen diskutiert /Davis et al. 2001, Boller und Steiner 2001/. Die Fassaden können entweder aus Metallen bestehen oder mit schwermetallhaltigen Anstrichen versehen sein.

Schwermetalle können im Dachablauf gelöst oder partikulär vorliegen. Die wichtigsten Einflussfaktoren sind je nach betrachtetem Element der pH-Wert des Niederschlages und der Gehalt an DOC. Entsprechend den Stoffeigenschaften von Blei liegt dieses Element überwiegend an Partikel gebunden vor. Zink wird überwiegend gelöst transportiert, bei Kupfer werden beide Fraktionen in nahezu gleichen Anteilen gefunden /UBA 2000c/.

Die Messprogramme zum Schwermetallgehalt in Dachabflüssen lassen sich nach den Untersuchungszielen unterscheiden. Einige Messungen wurden in Dachabflüssen mit dem Ziel

unternommen, die Versickerungsfähigkeit dieser Abflussart und mögliche negative Auswirkungen auf das Boden-/Grundwassersystem zu erforschen.

Vergleichsmessungen in Dachabflüssen und Sickerwässern zeigen, dass Schwermetalle gut während der Versickerung zurückgehalten werden /Mason et al. 1999/. Dieser Effekt ist tendenziell beim Zink und Blei ausgeprägter als bei den Elementen Chrom, Kupfer und Cadmium. Aus den Belastungsganglinien des Dachabflusses sind auch in dieser Untersuchung deutliche first-flush-Effekte bei den Schwermetallen zu beobachten.

Bei der Regenwassernutzung von Dachabflüssen, geht es in mehreren Messprogrammen um die Frage, in welchem Umfang Schwermetalle in Dachabläufen auftreten und ob sie durch einen zwischengeschalteten Regenwassertank zurückgehalten werden.

Nach Untersuchungen von Hermann und Kayser /1997/ sind die Rückhaltegrade von Schwermetallen in Regenwasserspeichern gut, wegen der im Vergleich zu „normalen“ Regenklärbecken erhöhten Aufenthaltszeiten. Bezogen auf den Gesamtgehalt im Dachabfluss können 30 bis 50 % des Bleis und 10 bis 20 % des Zinks und 50 bis 70 % des Eisens sedimentiert werden. Durch den hohen Rückhalt von Schwermetallen sind allerdings die Regenwasserspeichersedimente extrem hoch belastet, was zu Entsorgungsproblemen führen kann.

Mit einer möglichen Behandlungsmethode von schwermetallbelasteten Feststoffen befasst sich die Studie von Anderson et al. /1998/. Hierbei wird das in der Klärschlammbehandlung schon getestete Bioleaching untersucht. Es ist ein Verfahren, in dem spezielle Bakterien (z.B. Thiobacillus) unter Verwendung von reduziertem Eisen als Substrat einen niedrigen pH-Wert erzeugen. Niedrige pH-Werte bedingen die Lösung von Schwermetallen aus Sedimenten oder Schlämmen. Im hochkonzentrierten schwermetallhaltigen Eluat wird der pH-Wert wieder erhöht und man erhält einen hoch kontaminierten Schlamm, allerdings in sehr geringen Mengen. Inwieweit dieses Verfahren auch im großtechnischen Bereich bei Regenwassersedimenten eingesetzt werden kann, ist derzeit noch offen.

Weitere Studien untersuchten Dachabflüsse als Teilfraktion der Oberflächenabflüsse in Trenn- und Mischsystemen, um den Anteil an Schwermetallbelastungen aus dieser Quelle im Vergleich zu anderen Abflussarten zu quantifizieren. Dabei wurden umfassende Untersuchungen zur Bedeutung verschiedener Einflussfaktoren (z.B. Dachmaterialien) und zur genauen Erfassung des zeitlichen Verlaufes der Konzentrationsganglinien durchgeführt (siehe Tabelle 42 in Anhang A.2).

Viele Ergebnisse wurden im europäischen und außereuropäischen Ausland gewonnen (siehe Anhang A.2). In Deutschland führten Wissenschaftler aus Bayreuth und Karlsruhe detaillierte Untersuchungen an realen Dachflächen und Modelldächern durch /Förster und Knoche 1999, Förster und Herrmann 1996a und b, Xanthopoulos und Hahn 1993, Förster 1993 u.a./.

Auch in diesen Arbeiten wurde deutlich, dass die Schwermetallkonzentrationen in Dachabflüssen einer hohen Variabilität unterliegen und häufig das Auftreten eines first-flush-Effektes beobachtet wird. Darüber hinaus wird beschrieben, dass das Dachmaterial bei einigen Elementen einen entscheidenden Einfluss auf die Schwermetallkonzentrationen hat. Des Weiteren konnte bei einigen Dacharten, z.B. dem Faserzementdach, ein Puffervermögen festge-

stellt werden, das vom pH-Wert des Dachablaufes abhängt. Durch die Verschiebung des sauren pH-Wertes im Regen zu neutralen Bereichen im Dachabfluss werden Schwermetalle in wesentlich geringerem Umfang von diesen Dachflächenarten abgeschwemmt.

Aufgrund der neueren Daten zum Aufkommen von Schwermetallen in Dachabflüssen formulieren Förster und Herrmann /1996b/ Empfehlungen bei einer geplanten Versickerung. So sollen Metaldächer möglichst nicht an Versickerungsanlagen angeschlossen werden, eine Forderung, die sich auch in neueren Regelungen zum Umgang mit Regenwasser in Deutschland (z.B. A 138 und M 153 der ATV-DVWK) wiederfindet. Des Weiteren wird vorgeschlagen, durch einen sogenannten Erstverwurf die ersten hochbelasteten 1 bis 2 mm des Niederschlagsabflusses nicht der Versickerung, sondern dem Kanalnetz mit Weiterleitung zur Kläranlage zuzuführen.

Zur Relevanzbewertung von Schwermetallbelastungen in Dachabflüssen ist zunächst festzustellen, dass keine verbindlichen Qualitätsanforderungen oder gesetzlichen Vorgaben existieren. Hilfsweise werden zur Einordnung die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung oder die Prüfwerte der Bundesbodenschutzverordnung (Übergang Boden – Grundwasser) herangezogen.

Ein weiterer Aspekt bei der Bewertung möglicher Wirkungen ist die Auftretensform der Schwermetalle. Für die toxikologische Relevanz von Schwermetallen ist nicht der analysierte Gesamtschwermetallgehalt vorrangig, sondern die Menge der verfügbaren freien Schwermetalle. Dieser Anteil ist nach Erkenntnissen von Sundberg und Wallinder /2001/ in Dachabflüssen gerade nach dem Transport in einem Abführungskanal sehr gering. Viele Schwermetalle, gezeigt am Beispiel Kupfer, haben die Neigung, sich an Mineralien zu binden oder Komplexe zu bilden. In dieser Form sind sie für Organismen nur bedingt verfügbar und damit nur potenziell schädlich.

Diese Vorgänge weisen darauf hin, dass für die Beurteilung der Relevanz von Schwermetallen in Dachabflüssen, aber auch in anderen Abflussarten die Gesamtgehalte nur wenig aussagekräftig hinsichtlich der Wirkungen im Gewässer sind. Die US EPA stellt ein Modell zur Verfügung, mit dessen Hilfe unter Angabe von verschiedenen Parametern (AFS, DOC, Ca, Mg, Cl, SO₄, pH u.a.) die bioverfügbaren Konzentrationen berechnet werden können. Diese können dann mit Richtwerten aus dem Gewässer über Gewässergütesimulationen oder Mischrechnungen verglichen werden /Paulson und Amy 1993/.

Im Vergleich zu den Dachflächenabflüssen sind die **Abflüsse von Verkehrsflächen** im Allgemeinen höher mit Schwermetallen belastet. Die Quellen von Schwermetallen auf Verkehrsflächen sind überwiegend verkehrsbedingt (siehe Tabelle 4-23), aber auch die atmosphärische Deposition, überwiegend durch Nassdeposition, spielt eine Rolle /Dierkes 1999/.

Tabelle 4-23: Verkehrsbürtige Quellen von Schwermetallen nach /Sansalone et al. 1996, Sansalone und Buchberger 1997a, Davis et al. 2001 und Hütter und Remmler 1997/:

	Bremsen	Reifen	Fahrzeuge	Treibstoff	Fahrbahnabrieb
Cadmium					
Chrom					
Kupfer					
Eisen					
Blei					
Nickel					
Zink					

schwarz: vorwiegende Quelle; grau: weitere Quelle

Die meisten Untersuchungen wurden in Abflüssen von Straßen durchgeführt, wobei zum einen hochbelastete Autobahnen und zum anderen gering belastete Straßen dominieren (siehe Anhang A.2). Neben Konzentrationsangaben über Schwermetalle im Ereignismittel bzw. Ereignisverlauf werden auch spezifische Angaben zu Schwermetallemissionen pro km Straßenlänge bzw. pro Kfz gemacht /Brunner 1977, Muschak 1989, Davis et al. 2001, Dierkes 1999, Zessner 1999, Legret und Pagotto 1999/. Ergänzende Untersuchungen existieren zu Schwermetallbelastungen in Straßenstaub und -kehrlicht oder in Sedimenten aus Regenklärbecken (Übersicht bei Striebel und Gruber 1997).

Schwermetalle liegen in Verkehrsflächenabflüssen häufig gebunden an die schlecht absetzbare Feinfraktion vor (s.u.). Die Konzentrationen sind tendenziell höher in Abflüssen von Verkehrsflächen mit hoher Verkehrstärke (DTV) und häufigen Brems- und Beschleunigungsvorgängen. Die wichtigsten, aber mit unterschiedlicher Relevanz diskutierten Einflussfaktoren sind nachfolgend aufgeführt:

- Verkehrsbelastung (DTV) und Fahrweise
- Niederschlags-/Abflussgeschehen (Regenhöhe und Intensitätsverteilung, Vorbelastung u.a.)
- Trockenzeit (zeitabhängige Akkumulation auf der Straßenoberfläche, aber unterschiedliche Angaben in der Literatur)
- Jahreszeit (Winterspitzen möglich durch Anreicherung von Schwermetallen im Schnee und Erhöhung der Mobilität durch Streuguteinsatz)
- Straßenreinigung (vorwiegende Entfernung der gering mit Schwermetallen belasteten Grobfraktion s.u. /German und Svensson 2001/)
- Untersuchungsmethodik (Probennahme, Probenaufbereitung, Auswerteverfahren u.a.)

Ein wichtiger Gesichtspunkt für die Durchführung möglicher Eliminationsmaßnahmen in Verkehrsflächenabflüssen ist die Verteilung der Schwermetalle auf die Feststofffraktion und die gelöste Phase. In verschiedenen Messungen wurden hier sehr unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Die Aufteilung ist von vielen Einflussfaktoren wie dem pH-Wert des Niederschlages bzw. des Abflusses, der elementspezifischen Löslichkeit und der Menge an Feststoffen abhängig /Hütter und Remmler 1997/. In der Tendenz werden die Elemente Blei und Eisen zu über 90 % an Feststoffe gebunden transportiert, bei den Elementen Kupfer, Zink und Cadmium sind diese Werte geringer, sie schwanken aber in großen Bereichen /Berbee et al. 1999, Dierkes 1999, Dannecker und Stechmann 1988/. Unter bestimmten Bedingungen können nach Untersuchungen von Glenn et al. /2002/ die gelösten Schwermetallanteile im Straßenabfluss wesentlich höher sein. Dies gilt sogar für das allgemein überwiegend partikulär gebundene Blei. Es wurde in Straßenabläufen mit kurzen Kontaktzeiten ($\ll 15$ min) auf dem Straßenbelag nur zu 40 % partikulär transportiert. Bei längeren Kontaktzeiten des Abflusses auf der Oberfläche (in der Regel ca. 15 Minuten) wird davon ausgegangen, dass die partikulär transportierten Schwermetallanteile wesentlich höher liegen /Glenn et al. 2002/.

Bezogen auf die gesamte Feststoffphase zeigt sich, dass ein großer Anteil der Schwermetalle an der feinpartikulären und nicht absetzbaren Fraktion ($< 6 \mu\text{m}$) anhaftet. Zusammen mit der Fraktion zwischen $6-60 \mu\text{m}$ bestimmen diese Fraktionen in vielen Fällen den Schwermetalltransport in Verkehrsflächenabflüssen /Sansalone und Buchberger 1997b/. In den gut absetzbaren größeren Fraktionen ($> 600 \mu\text{m}$) werden nur geringe Schwermetallgehalte gefunden (siehe auch Tabelle 4-24).

Tabelle 4-24: Prozentuale Verteilung von Schwermetallfrachten auf die Korngrößenfraktionen im Straßenabfluss /Xanthopoulos 1990/

Kornfraktion	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
$> 600 \mu\text{m}$	11	-	1	-	< 1	6	8
$60-600 \mu\text{m}$	18	-	18	-	12	14	26
$6-60 \mu\text{m}$	72	-	81	-	87	80	67

Bei der Betrachtung des Verlaufs der Schwermetallkonzentration während eines Ereignisses werden analog zu den Dachabflüssen häufig first-flush-Effekte beobachtet /Herrmann et al. 1992, Sansalone et al. 1996, Sansalone und Buchberger 1997a, Xanthopoulos und Hahn 1993, Xanthopoulos 1995, Krauth und Klein 1982/. Einige Autoren beobachten diesen Effekt bei den überwiegend gelöst transportierten Schwermetallen (z.B. Cd), allerdings sind die Aussagen widersprüchlich. Bei den eher partikulär transportierten Schwermetallen (z.B. Blei) wird dieser Effekt teilweise auch festgestellt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass mit einsetzendem Niederschlagsabfluss die überwiegend an feine, leicht remobilisierbare Feststoffe gebundenen Schwermetalle von den Flächen abgewaschen werden.

Verschiedene Untersuchungen zur Bedeutung von Verkehrsflächenabflüssen bei der Versickerung zeigten, dass ein Rückhalt von Schwermetallen in der Bodenzone stattfindet

/Grotehusmann 1995, Dierkes 1999, Boller 2002, Hütter und Remmler 1997, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft 1999 und 2001 u.a./.

Dabei wurden auch Messungen im Versickerungsboden und im anstehenden Grundwasser durchgeführt /Golwer und Schneider 1979/. Häufig wird eine Anreicherung von Schwermetallen in den Böden festgestellt, diese gebundenen Anteile scheinen aber relativ immobil zu sein. Daher wird eine erhöhte Belastung der Grundwässer in der Regel nicht gemessen.

Bei der Versickerung von Autobahnabflüssen über die Seitenbankette konnte Dierkes /1999/ in Lysimeterversuchen (Labor und Feld) nachweisen, dass die Grundwassergefährdung durch diese Versickerungsform eher gering einzuschätzen ist. Vom gleichen Autor wurden Messungen zum Rückhalt von Schwermetallen bei der Versickerung in vielfältigen halbdurchlässigen Flächenbelägen (z.B. Rasengittersteine, poröse Steine) vorgenommen. Alle gemessenen Schwermetallwerte unterschritten die Prüfwerte der Bundesbodenschutz-VO für Sickerwasser /Dierkes et al. 2002/.

Zur Bewertung der Relevanz von Schwermetallen in Verkehrsflächenabflüssen existieren analog zur Situation bei den Dachabflüssen keine direkten Vorgaben. Insgesamt wird zukünftig mit einer steigenden Bedeutung von Zink gerechnet, wegen der vergleichsweise hohen Mobilität und dem vermehrten Einsatz in Leitplanken /Dierkes 1999/. Bei den Elementen Blei und Cadmium wird von einer sinkenden Bedeutung ausgegangen, da sich die Maßnahmen zur Verringerung an den Quellen (z.B. Benzin) bereits jetzt durch geringere Konzentrationen dokumentieren lassen /Fuchs et al. 2004/. In einer Untersuchung aus Schweden wurde mit Szenariobetrachtungen nachgewiesen, dass bei den Schwermetallen die Bedeutung der Maßnahmen an der Quelle (z.B. Ersatz von Baumaterialien) besonders hoch ist. Viele Maßnahmen zur Behandlung im Abwassersystem stellen lediglich Umverteilungsprozesse dar (s.u.) /Ahlman und Svensson 2002/.

Schwermetallbelastungen in Oberflächenabflüssen haben eine hohe Bedeutung für die Belastung von **Mischwasserabflüssen**, denn hier kommen die Emissionen aus dem Schmutzwasserabfluss hinzu, dessen Zusammensetzung in einem späteren Abschnitt beschrieben wird.

Der Mischwasserabfluss gelangt bei stärkeren Niederschlagsereignissen über Regenentlastungsbauwerke, mit und ohne Speicherung, in die Gewässer. Diese Einträge sind diskontinuierlich, nicht vorhersagbar und hoch dynamisch. Im Vordergrund der Bewertung der Auswirkungen auf die Gewässer standen in der Vergangenheit die möglichen Beeinträchtigungen des Sauerstoffhaushaltes und die akute Toxizität durch den Eintrag vom Ammonium bzw. Ammoniak.

Untersuchungen zu Wirkungen von Schwermetalleinträgen aus Mischwasserentlastungen sind bislang selten zu finden. Seidl et al. /1998/ versuchten mit der möglichen Hemmung der Sauerstoffproduktionsrate durch Schwermetalle die Auswirkungen auf das Phytoplankton eines Gewässers nachzuweisen. Die ermittelten EC₅₀-Konzentrationen liegen in diesem Testsystem für Zink bei ca. 340 µg/l. Auch bei Kupfer und Blei werden, im Vergleich zu den Kontrollansätzen, deutliche Hemmwirkungen festgestellt. Die Autoren betonen, dass das wichtigste Kriterium für die Beurteilung der Wirkung von Schwermetallen die Verfügbarkeit

der freien Elementformen ist. Blei und Kupfer liegen wegen ihrer Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen (z.B. Bleicarbonate, Kupfer-EDTA-Komplexe) weniger in freien Formen vor als Zink. Deshalb wird dem Zink das höchste Potenzial zu möglichen Wirkungen von Mischwassereinleitungen in Fließgewässern zugesprochen /Seidl et al. 1998/.

Konzentrationen in Gewässern nach Mischwassereinleitungen liegen beim Blei bei 12,5 µg/l (max. 38,6 µg/l), beim Cadmium bei 0,18 µg/l (max. 0,59 µg/l) und beim Kupfer bei 18,66 µg/l (max. 51,13 µg/l) /Haritopoulou 1996/. Hierzu ist allerdings zu sagen, dass diese Konzentration (37 µg/l beim Blei) sehr schnell (ca. 30 min) nach dem Einleitungszeitpunkt wieder auf das Gewässerkonzentrationsniveau an der Stelle vor der Einleitung sinkt (ca. 5 bis 8 µg/l beim Blei).

Untersuchungen zur Schwermetallbelastung im Mischwasserabfluss bzw. in den **Mischwasserüberläufen** sind im Unterschied zu anderen Schmutzstoffen (z.B. CSB) weniger durchgeführt worden (siehe Tabelle 42 in Anhang A.2).

Vorwiegend aus dem Schmutzwasser stammen die Elemente Arsen und Nickel. Eindeutig oberflächlich abgetragene Metalle führen zu einer Anreicherung der Elemente Aluminium, Blei, Eisen, Chrom, Kupfer, Mangan und Zink im Mischwasserabfluss. Mit Hilfe von Korrelationsberechnungen wurde gezeigt, dass Kupfer im Vergleich zu Blei und Zink in größerem Umfang noch aus anderen Quellen als der Oberfläche stammt (z.B. durch die Verwendung als Waschmittelzusatzstoff im Schmutzwasser) /Reemtsma et al. 2000b/.

Analog zu den Oberflächenabflüssen werden Schwermetalle im Mischwasserabfluss zu einem hohen Anteil partikulär transportiert (variierend je nach Element 70 - 99 %) /Chebbo et al. 2001/. Innerhalb der Feststofffraktion überwiegen die kleineren und schwer absetzbaren Kornfraktionen (siehe Tabelle 4-25).

Tabelle 4-25: Prozentuale Verteilung von Schwermetallen auf die Korngrößenfraktionen in den Feststoffen des Mischwasserabflusses /Kari und Herrmann 1989, abgelesen aus Diagramm/

Kornfraktion	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
63-200 µm	15	13	7,5	-	17	14	13
6-63 µm	54	56	57	-	47	57	56
< 6,3 µm	31	31	35	-	36	28	31

Ebenfalls von den Oberflächenabflüssen stammt die Neigung der Schwermetalle in Mischwasserabflussganglinien zu fist-flush-Effekten. Daher findet man auch im Mischwasserabfluss ein Vorauseilen der Schwermetallfrachtganglinie vor der Abflussganglinie /Gupta und Saul 1996/.

Bei der Betrachtung von Quellen von Schwermetallen im Mischwasserabfluss wird deutlich, dass sie sowohl aus dem Schmutzwasser und den Oberflächenabflüssen als auch aus den Kanalsedimenten stammen. Diese bilden sich in Trockenzeiten oder werden bei kleineren Regenereignissen entlang kurzer Strecken im Kanalnetz weitertransportiert. Gerade bei stärkeren Regenereignissen und in flachen Kanalnetzen können sie bis zu 47 % der Schwerme-

tallfracht von Mischwasserereignissen ausmachen /Chebbo et al. 1999/. Die hohe Belastung der Kanalsedimente und der Sielhaut zeigt sich in verschiedenen Messprogrammen (siehe Tabelle 42 in Anhang A.2) /Brombach et al. 1992, Chebbo et al. 2001 u.a./.

Dies hat auch Auswirkungen auf die Wahl möglicher Behandlungsmethoden. So ist es weit- aus sinnvoller, abgelagerte Kanalsedimente in Trockenzeiten durch Kanalspülungen der Kläranlage zuzuführen, als wesentliche Anteile an Schwermetallen aus dieser Quelle bei Regenereignissen über die Regenentlastungsbauwerke in das Gewässer zu verfrachten.

Bei Regenereignissen wird der Mischwasserabfluss im Normalfall in einem Regenüberlauf- becken (RÜB) zwischengespeichert und bei weiter steigendem Mischwasserzufluss in das Fließgewässer entlastet. Je nach Bauart des RÜB kann neben der Fangwirkung von Schwermetallfrachten eine Absetzwirkung einen weiteren Rückhalt bedingen. Die gesamte Rückhalteleistung bezogen auf die partikulären Anteile an Schwermetallen wurde von Brom- bach et al. /1995/ untersucht. Sie betrug für die Elemente Kupfer, Blei und Cadmium 56 bis 78 %; davon beruht der Großteil auf der reinen Fangwirkung (ca. 21 bis 61 %).

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert, liefert der **Schmutzwasserabfluss** einen Beitrag zur Schwermetallbelastung im Zulauf der Kläranlage und im Mischwasserabfluss.

Die Hauptquellen von Schwermetallen im **Zulauf der Kläranlage** sind:

Häusliches Schmutzwasser:

- Leitungswasser (Trinkwasser, potenziell verunreinigt durch Korrosion)
- menschliche Ausscheidungen (Fäces und Urin)
- Wasch- und Reinigungsmittelabläugen (incl. Staub und anderen Rückständen aus Wäsche und Haushaltgegenständen)

Gewerbliche Abwässer/ Indirekteinleiter

- Metallverarbeitung und -herstellung
- Chemisch-/Pharmazeutische Chemie
- Textil-/Lederfabriken
- Lackierereien
- Glas/Porzellan/Keramik
- Druckereien

Niederschlagsbedingte Oberflächenabflüsse

- Dachabflüsse
- Verkehrsflächenabflüsse

Generell ist festzustellen, dass sich der Anteil der gewerblichen Schwermetalleinträge durch zahlreiche innerbetriebliche Maßnahmen in den letzten Jahren merklich verringert hat. Gerade in älteren Studien sind gewerbliche Einträge noch wesentlich höher; so wurden 1986 in 562 hessischen Kläranlagen sehr hohe Anteile der Schwermetalle den gewerblichen Zuflüssen zugeordnet. Von der Kläranlagenzulaufmenge stammt hier ca. 50 % aus gewerblichem Abwasser, 28 % aus häuslichem Abwasser und 26 % aus Oberflächenabflüssen. Insbesondere das Cadmium kommt vorwiegend aus gewerblichen Abwässern /Nolte 1986/.

1996 betrug nach einer vom Ruhrverband /1996a/ durchgeführten Studie der Anteil der gewerblichen Abwässer an der Schwermetallzulaufmenge nur noch 30 %. Hier verteilten sich die verbleibenden Anteile auf häusliche Abwässer (ca. 40 %) und Oberflächenabflüsse (ca. 30 %).

Gegenwärtig sind die Haupteintragswege von Schwermetallen in den Zulauf von Kläranlagen das häusliche Schmutzwasser und die Oberflächenabflüsse. Vereinzelt spielen diffuse Quellen, z.B. beim Einsatz von kupferhaltigen Pestiziden, eine Rolle /Ruhrverband 1996a, Arpaci 1995 a und b/. In diesen Fällen ist der Anteil an nicht identifizierbaren Schwermetallquellen höher. Einige Ergebnisse zu möglichen Quellen von verschiedenen Schwermetallen in den Abwasserentsorgungssystemen sind in Tabelle 4-26 dargestellt.

Tabelle 4-26: Quellen von Schwermetallen im Abwassersystem /1: ADEME 1995, zitiert in Thornton et al. 2001; 2: Zessner 1999; 3: Palmgren und Bennerstedt 1984; 4: Raach et al. 1999/

[%]	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Frankreich, *1 häusliches Schmutzwasser	20	2	62	-	17	26	28
Indust. und Gewerbe	61	35	3	-	27	2	5
Oberflächenabfluss	3	2	6	-	9	29	10
nicht identifizierbar	16	61	29	-	47	43	57
Österreich, *2 häusliches Schmutzwasser	20	20	30	-	15	15	45
Indust. und Gewerbe	40	50	35	-	50	25	15
Oberflächenabfluss	40	30	35	-	35	60	40
häusliches *3 Schmutzwasser	32	-	-	-	-	15	35
Indust. und Gewerbe	45	-	-	-	-	35	35
Oberflächenabfluss	20	-	-	-	-	50	30
häusliches *4 Schmutzwasser	54	-	-	35	-	53	-
Oberflächenabfluss	39	-	-	64	-	47	-
Sonstige (z.B. Fremdwasser)	7	-	-	3,2	-	0,1	-

Aus den dargestellten Ergebnissen geht die Bedeutung des häuslichen Schmutzwassers für die Schwermetalleinträge hervor. Schmutzwasser besteht aus den menschlichen Ausscheidungen (Fäces und Urin), dem Leitungswasser und den Reinigungswässern. Eine Zusammenstellung der Schwermetallanteile in diesen Abwassertypen ist in Tabelle 4-27 dargestellt.

Tabelle 4-27: Aufteilung der Schwermetallanteile in häuslichem Schmutzwasser

[%]	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
/Zessner 1999/							
Ausscheidungen	25-33	1-2	22-31	13-15	5-35	3-6	27-38
Leitungswasser	19-27	3	19-58	1	13-15	15-29	13-27
Reinigungswasser	40-56	95-96	15-59	84-88	50-82	66-82	47-50
/ATV 1999a/							
Ausscheidungen	10	1	8	-	5	2	12
Leitungswasser	7	1	13	-	13	2	16
Reinigungswasser	83	98	79	-	82	96	72

Auffällig ist der hohe Schwermetallanteil im Schmutzwasser aus den Reinigungswässern; diese stammen nicht von den Reinigungsmitteln selbst, sondern aus Schmutzpartikeln von den Oberflächen. Deutlich geringer sind die Anteile aus menschlichen Ausscheidungen und aus dem Leitungswasser. Von den Ausscheidungen sind die Fäces höher mit Schwermetallen belastet. Die Grundbelastung ist auf Ernährungsgewohnheiten und die Zufuhr von Metallen, z.B. Zink, in Nahrungsergänzungsmitteln zurückzuführen. Schwermetallbelastungen im Trinkwasser hängen entscheidend vom Rohrleitungsmaterial und von der Aggressivität des Trinkwassers ab; dadurch können erhebliche Schwankungen auftreten. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Härte von Trinkwasser. Bei hartem Wasser wird die Mobilität von Kupfer erhöht, bei sehr weichem Wasser die Mobilität von Blei.

Weitere Quellen von Schwermetallen in Abwasserentsorgungssystemen werden von Thornton et al. /2001/ angegeben. So können Schwermetalle als Verunreinigungen im Phosphat aus Waschmitteln (z.B. Cadmium) stammen. Weiterhin werden in bestimmten Kosmetika hohe Schwermetallgehalte gefunden, z.B. Zink in Antischuppenschampoo bis 4.900 mg/kg. Für das hoch toxische Quecksilber wurden in Schweden Einträge aus Zahnarztpraxen als relevant eingestuft /Sörme und Lagerkvist 2002/.

Beim Durchlaufen der **Kläranlage** werden Schwermetalle zu einem hohen Teil an die Schlammfraktionen durch Sorption gebunden. In der Vorklärung geschieht dies durch Adsorption an den Primärschlamm, in der Belebung werden Schwermetalle in die Belebtschlammflocke eingebaut und lösliche Anteile an extracelluläre Proteine (ECP) gebunden /Thornton et al. 2001/. Diese Vorgänge werden bereits in Modellen zur Nachbildung der Schwermetallverteilungswege in der Kläranlage eingebaut. Monteith et al. /1993/ stellen ein kalibriertes und verifiziertes Modell vor (TOXICHEM), das eine weitgehende Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Ablaufwerte einer Kläranlage ergibt.

In der Belebungsstufe können Schwermetalle die Aktivität der Mikroorganismen hemmen, in Einzelfällen werden toxische Konzentrationen erreicht (siehe Tabelle 4-28).

Tabelle 4-28: Toxizität von Schwermetallen gegenüber Mikroorganismen in Kläranlagen /ATV 1999a/

[mg/l]	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Aerober Abbau	0,01-10	15-50	1-20	0,1-5	1-2,5	1-20	0,3-10
Nitrifikation	5-40	ca. 0,3	0,005-0,5	1-80	0,1-0,5	0,5-2	0,08-23
Anaerober Abbau	0,02-600	50-500	1-250	ca. 50	10-300	ca. 300	5-400

Beim Vergleich der Zu- und Ablaufkonzentration von Schwermetallen in Kläranlagen und der dazugehörigen **Rückhalteleistungen** werden große Schwankungen beobachtet (siehe Tabelle 4-29). Mit abnehmender Zulaufkonzentration sinkt in der Tendenz auch die Rückhalteleistung. Geringe Schwankungen beim pH-Wert können bei einigen Elementen zu großen Unterschieden führen. Neben den in die Kläranlage eingetragenen Schwermetallen können vereinzelt belastete Fällmittel bedeutsam sein /Zessner 1999/. Aus bayerischen Daten zur Schwermetallbelastung in Kläranlagen wird deutlich, dass es keinen Zusammenhang zwischen der Ausbaugröße und der Ablaufkonzentration gibt. Eine Korrelation wird auch nicht für den Industrieanteil und die Ablaufbelastung gefunden /Böhm et al. 2001/.

Tabelle 4-29: Rückhalt von Schwermetallen in biologischen Kläranlagen aus Literaturzusammenstellungen

[%]	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Mittelwert	62	66	76	76	48	78	72
/Zessner 1999/	(42-94)	(17-89)	(41-94)	(48-92)	(29-70)	(31-93)	(27-91)
Mittelwert	50	60	50	80	40	80	50
/ATV 1999a/							
Mittelwert	50	60	50	80	40	80	50
/Thornton et al. 2001/							

Unter bestimmten Bedingungen (z.B. höhere Konzentration an Chelatbildnern wie EDTA) kann die Schwermetallsorption an die Feststoffmatrix behindert werden oder es finden Rücklösungen statt /Meißner et al. 1997/. Trotz dieser Einschränkung werden die beobachteten Rückhalteleistungen von Schwermetallen in Kläranlagen (siehe Tabelle 4-29) überwiegend auf die Sorption an die **Klärschlammfraktionen** zurückgeführt. Dabei ist die Verteilung in Kläranlagen unterschiedlich je nach betrachtetem Element. Während Cadmium zu einem größeren Anteil im Ablauf auftritt, wird Blei zu einem höheren Anteil an die Schlammfraktionen gebunden /Raach et al. 1999/.

Eine weitere Aufteilung der Schwermetallbelastungen in den einzelnen Schlammfraktionen wurde von Schäfer und Hoffmann /1998/ vorgenommen. Für Kupfer und Blei ergab sich, dass bedeutende Mengen bereits im Rechen- und Sandfanggut (Cu: 20 %; Pb: 30 %) zurückgehalten werden. Die weiteren Stoffströme verteilen sich auf den Vorklärschlamm (Cu: 40 %; Pb: 50 %) und den Überschussschlamm (Cu: 32 %; Pb: 20 %). Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Schlammstromtrennung in verschiedenen belastete Teilfraktionen sinnvoll ist. Unabhängig von einer zukünftig anzustrebenden Trennung der Schlammfraktionen verlässt gegenwärtig der Mischklärschlamm, ggf. nach einer Behandlung (z.B. Trocknung), die Kläranlage zur weiteren Verwertung, bislang häufig in der Landwirtschaft. Die hierzu in der Klärschlamm-VO erlassenen strengen Schwermetallgrenzwerte haben zu ständig sinkenden Konzentrationen im Klärschlamm in den letzten zehn Jahren geführt /Bundesumweltministerium 1999/. Nach den Untersuchungen von Zessner /1999/ können hohe Fremdwassermengen oder der Einsatz von Konditionierungsmitteln den Schwermetallgehalt im Klärschlamm verringern. Bei einer generell anzustrebenden Verringerung des Fremdwassers in einem Kanalsystem sollte dieser Sekundäraspekt der möglichen Aufkonzentrierung von Schwermetallen im Klärschlamm berücksichtigt werden.

Beim Vergleich von Klärschlamm mit anderen Düngemitteln wird ersichtlich, dass die Schwermetallgehalte in der Trockensubstanz meist über denen von Biokompost liegen. Bei den Wirtschaftsdüngern, z.B. Schweine- und Rindergülle, werden zuweilen erhöhte Kupfer- und Zinkgehalte gemessen, die vorwiegend aus den Futtermittelzusatzstoffen stammen. In Handelsdünger (z.B. Thomasphosphat) werden im Vergleich zum Klärschlamm erhöhte Cadmiumgehalte gemessen /Zessner 1999/. Andere Vergleichmaßstäbe beziehen die Schwermetallgehalte auf eine bestimmte Menge Phosphor. Bei diesem Vergleich schneidet der Bioabfallkompost wesentlich schlechter als die anderen Düngerarten ab. Daran lässt sich ermessen, welche Probleme bei der Beurteilung von Schadstoffen in Düngestoffen auftreten.

Die **Oberflächengewässer** sind die wichtigsten Aufnahmekompartimente für Schwermetalleinträge aus den Abwasserentsorgungssystemen. Bei der Betrachtung der möglichen Emissionsquellen ist festzustellen, dass die industriellen Einträge in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen sind. Dadurch rücken die Einträge aus den urbanen Systemen, insbesondere die aus der Mischwasserentlastung und den Trenngebietsauslässen, wieder in den Mittelpunkt des Interesses /Hahn et al. 2000/. In Tabelle 4-30 sind die bundesweit eingeleiteten Schwermetallfrachten, unterteilt nach den wichtigsten punktuellen und diffusen Quellen dargestellt.

Tabelle 4-30: Eingeleitete Schwermetallfrachten in Gewässer in Deutschland für den Bezugszeitraum 1993-1997 (Bezugsjahr für industrielle Einleiter 1997) /Böhm et al. 2000/

Eintragspfad [kg/a] und [%]	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
Grundwasser	1.543	128.233	85.491	70.956	299.207
Dränagen	2.443	7.150	43.383	12.307	488.818
Erosion	2.060	153.673	180.866	180.304	759.636
Abschwemmung	1.792	4.858	22.518	20.225	170.181
Atmosphär. Deposition	1.245	3.113	18.676	24.900	155.629
Hofabläufe	17	485	4.133	682	14.745
Schifffahrt	-	-	11.687	4.147	14.920
Urbane Flächen	4.970	50.626	227.921	119.064	1.440.410
(Mischwasserüberläufe und Trenngebietsabflüsse)	27 %	12 %	30 %	24 %	34 %
Summe diffuse Quellen	14.070	348.138	594.675	432.315	3.343.546
	77 %	83 %	79 %	87 %	80 %
kommunale Kläranlagen	3.049	49.173	123.994	38.679	689.620
industrielle Direkteinleiter	1.016	20.345	32.646	23.752	159.099
Summe Punktquellen	4.065	69.607	156.640	62.431	848.720
Summe aller Einträge	18.134	417.745	751.315	494.746	4.192.266

Für alle Schwermetalle lässt sich ableiten, dass die diffusen Quellen, bedingt durch vermehrte Verringerungsmaßnahmen in kommunalen Kläranlagen und bei industriellen Direkteinleitern, den größten Anteil der Emissionen ausmachen. Bei Kupfer und Zink dominieren die urbanen Quellen durch Mischwasserentlastungen und Trenngebietsabflüsse. Analog zu den Nährstoffen werden in der zitierten Studie Schwermetalleinträge aus diesen den diffusen Quellen zugeordnet, obwohl sie aufgrund ihres begrenzten Eintragsortes eher zu den punktuellen Quellen gehören. Neben den urbanen Flächen spielen bei einigen Elementen die Erosion (Chrom, Kupfer, Blei, Zink), das Grundwasser (Chrom, Zink) und die Dränagen (Kupfer, Zink) eine Rolle.

Bei Untersuchungen zu Quellen von Schwermetallen in Gewässern in Schleswig-Holstein wurde festgestellt, dass vor allem die Elemente Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer und Zink oberflächenbürtig sind. Als vorwiegend schmutzwasserbürtig werden das Nickel und das Quecksilber eingestuft. Die Erosion ist in diesen Gebieten im Vergleich zur gesamtdeutschen Situation nicht vorherrschend /Schulz 2001/.

Bei der Bewertung der Kupfereinträge ergibt sich eine Besonderheit. Durch den Einsatz als Antifoulingmittel bei Schiffen wird ein Direkteintrag in die Oberflächengewässer möglich. Dies äußert sich in hohen Konzentrationen in Hafengebieten und in der Nordsee /Isensee et al. 1995/.

Des Weiteren wird Kupfer zunehmend in Hausinstallationen verwendet, was zu erhöhten Einträgen aus dem Schmutzwasser führt. Während bei den meisten Schwermetallen eine deutliche Abnahme der Konzentrationen in Fließgewässern in den letzten Jahren zu ver-

zeichnen ist, nehmen die Kupferkonzentrationen wieder zu, eine Tendenz, die auch für den Klärschlamm zu verzeichnen ist. 1996 wurde in 22 % der LAWA-Gewässermessstellen eine Überschreitung der Zielvorgaben festgestellt; in 1998 stieg die Anzahl der Messstellen mit Überschreitungen auf 41 % /N.N. 1998, zitiert in UBA 2000c/.

Da die niedrigsten Wirkkonzentrationen an den empfindlichsten Gewässerorganismen im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentrationen liegen, soll dieser Zustand als Qualitätsziel für oberirdische Gewässer angestrebt werden (siehe Tabelle 4-31). An dieser Stelle muss jedoch betont werden, dass die Schwermetallgehalte vieler Fließgewässer bereits jetzt aus den verschiedensten Ursachen, anthropogener und geogener Art, über diesen Hintergrundwerten liegen. Deshalb sind die von der LAWA geforderten Zielvorgaben und andere Vorgaben höher als diese Werte.

Tabelle 4-31: Hintergrundkonzentration von Schwermetallen in Oberflächengewässern

[µg/l]	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Hintergrundkonzentrationen /Böhm et al. 2000/	0,018	1,5	1,0	0,01	1,1	0,83	3,5
Grundbelastung o. geo- chem. bed. Erhöhung /Wachs 1998/	< 0,01	< 0,1 - 0,2	< 0,1-0,2	< 0,001- 0,002	<0,2-0,3	<0,1	< 1-2

Aus den Untersuchungen zur Verteilung von Schwermetallen in Oberflächengewässern wird die besondere Bedeutung der Anreicherung in den **Sedimenten** erkennbar /ATV 1999a/. Heute noch auftretende erhöhte Konzentrationen in der Wasserphase werden insbesondere nach Auftreten von Hochwasserereignissen infolge Aufwirbelung des Gewässersedimentes beobachtet. Weiterhin können aus den immer noch höher belasteten Sedimenten unter bestimmten Bedingungen (Reduktionsprozesse, Komplexbildner, Verringerung des pH-Wertes) Schwermetalle remobilisiert werden. Daher wurden Zielvorgaben der LAWA auch für Gewässersedimente formuliert.

In Untersuchungen in Rheinsedimenten von 1995-1999 wurde ein geringer Rückgang der Schwermetallbelastung festgestellt. Bei den geogen bedingten Schwermetallen Nickel und Arsen ist keine weitere Reduktion für die Zukunft zu erwarten /LUA NRW 2002/.

Tabelle 4-32: Zielvorgaben der LAWA und Konzentration in Weser und Rhein und Hintergrundbelastung in Gewässersedimenten /ATV 1999a/

[mg/kg TS]	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Zielvorgabe LAWA *	1,2	320	80	0,8	120	100	400
Mittlere Hintergrundkonzentrationen	0,3	80	20	0,2	30	25	100
Rhein (50 % Perzentil)	1,04	66	65	0,47	48	76	375
Weser (Mittelwert)	1,93	75	75	0,4	49	66	486

* Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften

Der **Boden** stellt das Aufnahmekompartiment für viele Emissionen dar; aus den Abwasserentsorgungssystemen sind zwei wesentliche Einträge zu nennen. Zum einen können bei der Versickerung von Oberflächenabflüssen Schwermetalle in die Bodenpassage gelangen, zum anderen werden die im Klärschlamm angereicherten Schwermetalle bei einer landwirtschaftlichen Verwertung dem Boden zugeführt. In den Boden eingebrachte Schwermetalle können durch Versickerung in das Grundwasser und durch Erosion in die Oberflächengewässer gelangen. Der Boden ist nicht nur als Quelle von Schädwirkungen zu betrachten, sondern auch als Schutzgut. Er selbst ist vor weiteren Schadstoffeinträgen zu bewahren. Beide Aspekte werden in den in letzter Zeit erlassenen Rechtsvorschriften berücksichtigt (z.B. Bundesbodenschutzgesetz bzw. -verordnung).

Im Rahmen dieser Problematik stellt sich die Frage nach den möglichen Eintragungsmengen von Schwermetallen in den Boden, insbesondere durch das Aufbringen von Düngern. Es zeigt sich, dass Einträge in den Boden durch Wirtschaftsdünger (Cu und Zn als Futtermittel) und Mineraldünger (Cd) zum Teil höher sind als durch Klärschlamm oder Biokompost. Ferner gelangen Schwermetalle über die atmosphärische Deposition auf den Boden /Zessner 1999/. Weitere Emissionsquellen sind auf regionaler Ebene der Bergbau und die Metallverhüttung sowie die Verarbeitung bzw. Verwendung von Metallen.

Das Verhalten der Schwermetalle im Boden ist entsprechend ihren Stoffeigenschaften verschieden /ATV 1999a/. So liegt das Blei vorwiegend in der zweiwertigen Form im Boden vor und gilt neben dem Chrom als eines der immobilsten Schwermetalle. Dadurch hat es eine geringe Verlagerungstendenz in das Grundwasser auch bei niedrigen pH-Werten. Auch das Kupfer ist eher immobil und gering verlagerungsgefährdet. Es tritt gehäuft in organischen Komplexen auf. Im Vergleich zu den vorher genannten Elementen ist Nickel wesentlich mobiler, weshalb es häufiger in höheren Konzentrationen im Grundwasser gefunden wird. Zink bindet unter aeroben Bedingungen an silikatische Tonminerale, unter alkalischen Bedingungen an Carbonate. Im reduzierten Milieu liegt es als Sulfid vor; die Löslichkeit nimmt mit abnehmendem pH-Wert stark zu. Cadmium gilt in dieser Gruppe als generell mobiles Element mit einer hohen Verlagerungstendenz in das Grundwasser, gerade bei niedrigen pH-Werten. Es liegt überwiegend in der zweiwertigen Form vor; unter reduzierenden Bedingungen wird das schwerlösliche Cadmiumsulfid gebildet /ATV 1999a/.

In Tabelle 4-33 werden Schwermetallgehalte verschiedener Böden aufgeführt. Auffällig sind die großen Schwankungsbereiche zwischen den Hintergrundkonzentrationen von Ackerböden, über die Höchstgehalte natürlicher Böden bis zu Gehalten in Böden im Bereich von Metallverhüttungsgebieten. Dies verdeutlicht, dass neben den anthropogenen Belastungen auch geogene Quellen die Ursache für hohe Schwermetallgehalte in Böden sein können.

Tabelle 4-33: Schwermetallgehalte verschiedener Böden /1: ATV 1999a, 2: Haritopoulou 1996, 3: Dierkes 1999, 4: Böhm et al. 2000/

[mg/ kg TS]	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Lit
Stadtböden/ Gärten	0,4	-	60	-	25	145	280	1
Bergbau, Harz, Wald- nutzung	21	-	3.800	-	17	21,5	12,5	1
Metallverhüt- tung/Stollberg	13	-	140	-	22	750	1.680	1
D, Literatur, häufige Werte	0,1-1,0	-	1,0-20	-	-	0,1-20	-	2
Mittlere Gehalte der Erdkruste	0,1	-	35	-	-	15	70	3
Naturbelassener Bo- den	< 0,5	-	2-40	-	-	2-60	10-80	3
Höchstgehalte natürli- cher Böden	3	-	90	-	-	70	300	3
Hintergrund- konzentrationen in Ackerböden	0,1- 0,42	2,2- 48,75	4,5- 95,5	0,038- 0,125	0,8- 29,4	11,5- 52,5	15,5- 76,6	4

Erhöhte Schwermetallgehalte in **Grundwässern** können analog zu den Oberflächenwässern und dem Boden geogen und anthropogen bedingt sein. So werden in Grundwässern mit anstehendem Bundsandstein häufig höhere Konzentrationen an Arsen, Blei, Kupfer, Nickel und Zink gefunden /ATV 1999a/. Die einzelnen Elemente treten kleinräumig in sehr unterschiedlichen Mengen auf. Andere Quellen in Grundwässern können - lokal begrenzt - Verunreinigungen durch Altlasten (Deponien oder Leckagen) sein /ATV 1999a/.

Die große Spanne der auftretenden Konzentrationen in Grundwasser und Trinkwasser ist aus Tabelle 4-34 zu ersehen.

Tabelle 4-34: Gemessene Konzentrationen in Grundwasser (GW) in Baden-Württemberg (LfU BW 1996) und Nordrhein-Westfalen (Landesamt für Wasser und Abfall NRW 1994) (50 % Perzentil und Maximalwert) und Trinkwasser (TW) /ATV 1999a/

[µg/l]	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
GW, Baden-Württemberg	< 0,1 (1,3)	0,7 (34)	-	< 0,1 (0,2)	< 1,0 (11,8)	< 0,5 (44)	4,6 (622)
GW, Nordrhein-Westfalen	0,1 (20,1)	1,45 (421)	4,5 (485)	0,04 (4)	2,7 (467)	1 (407)	26 (990)
TW, Spannweite Umweltbundesamt	2-19	0,1-7,6	5-46	3,2	2,5-260	4-440	8-3.900

Aufkommensdaten (Konzentrationen) für die Elemente Kupfer, Zink, Blei und Cadmium sind in Abbildung 4-15 bis Abbildung 4-18 zusammengestellt. Daraus wird bei allen Schwermetallen die große Schwankungsbreite der gemessenen Konzentrationen deutlich (siehe auch Anhang A.2).

Bei Kupfer und Zink liegen die Konzentrationen im Oberflächenabfluss in gleichen Größenordnungen wie im Schmutzwasserabfluss. Kupfer und Zink stammen größtenteils aus Dachflächenabflüssen, Blei stammt überwiegend aus Verkehrsflächenabflüssen.

Durch den Vergleich der „mittleren“ Konzentrationen im Schmutzwasser und im Kläranlagenablauf werden die Reduktionspotenziale in der Kläranlage erkennbar.

Des Weiteren ist auffällig, dass die Schwermetallkonzentration in Fließgewässern zum Teil höher als im Ablauf der Kläranlagen liegt. Dies weist darauf hin, dass auch andere Einträge in die Fließgewässer eine Rolle spielen können.

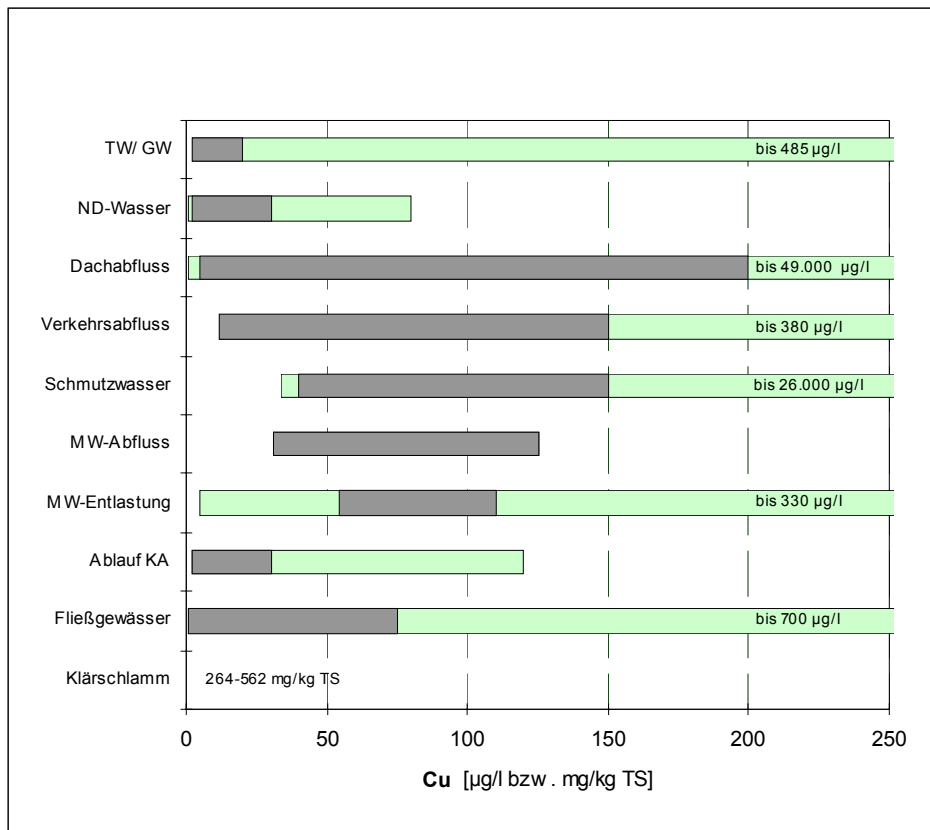


Abbildung 4-15: Aufkommen von Kupfer in verschiedenen Matrices. TW (Trinkwasser)/ GW (Grundwasser) (n=4); Niederschlagswasser (n=22); Dachabfluss (n=25); Verkehrsflächenabfluss (n=73); Schmutzwasser (n=16); Mischwasserabfluss (n=9); Mischwasserentlastungsabfluss (n=17); Ablauf KA (n=18); Fließgewässer (n=5); Klärschlamm (n=7)

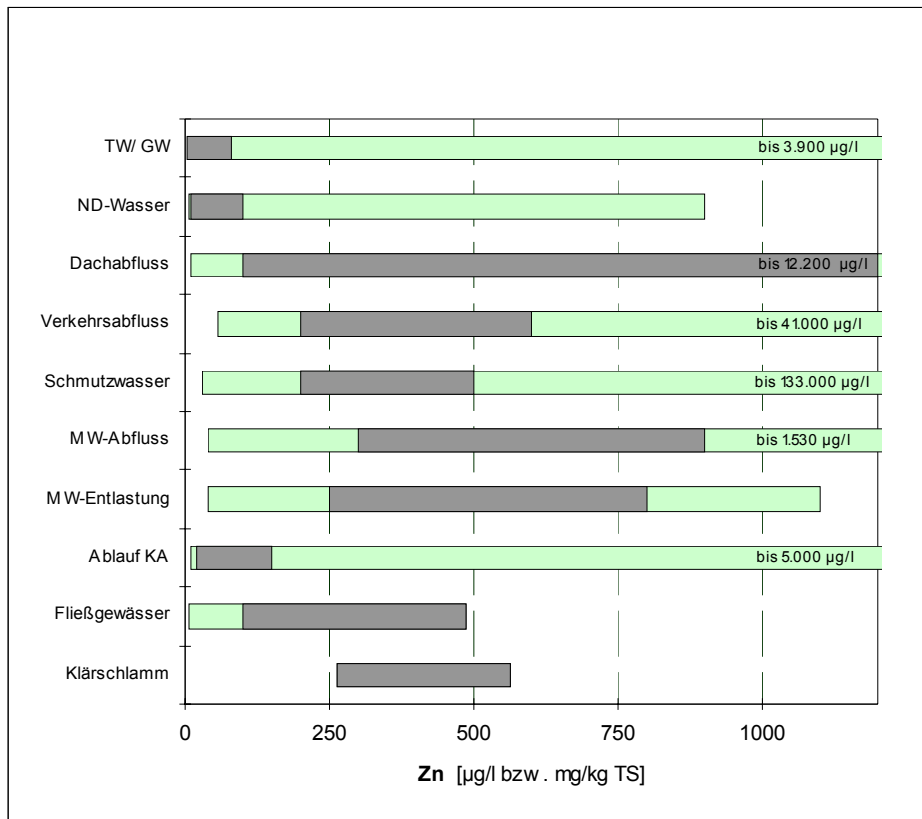


Abbildung 4-16: Aufkommen von Zink in verschiedenen Matrices. TW (Trinkwasser)/ GW (Grundwasser) (n=8); Niederschlagswasser (n=22); Dachabfluss (n=38); Verkehrsflächenabfluss (n=74); Schmutzwasser (n=17); Mischwasserabfluss (n=10) Mischwasserentlastungsabfluss (n=14); Ablauf KA (n=17); Fließgewässer (n=4); Klärschlamm (n=7)

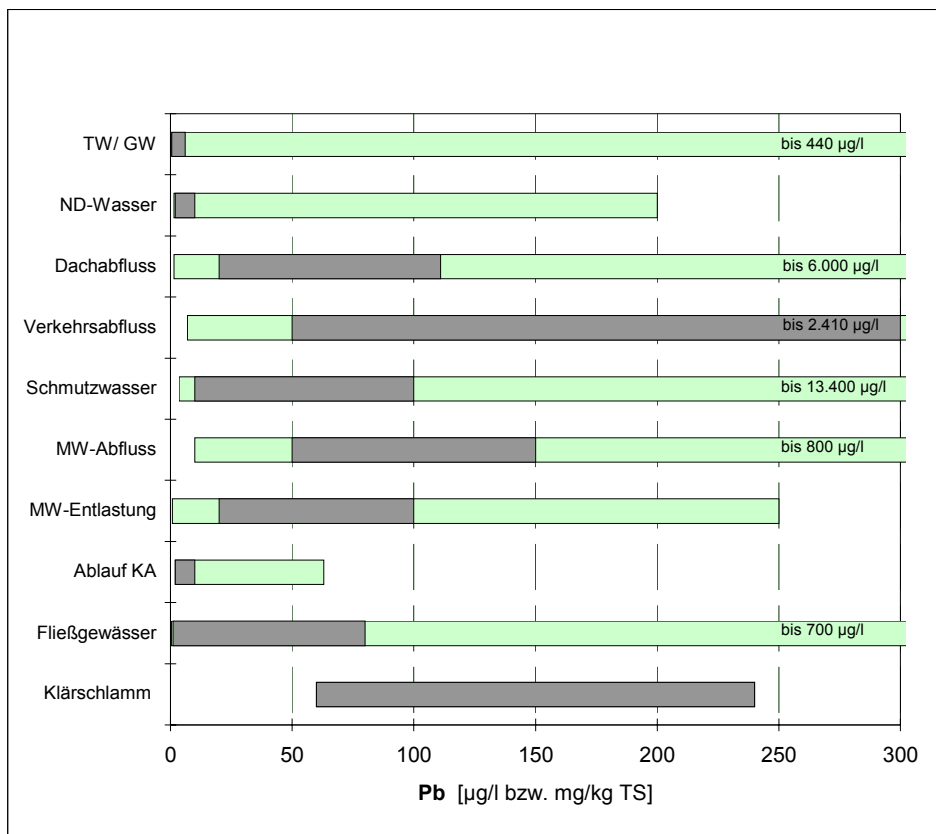


Abbildung 4-17: Aufkommen von Blei in verschiedenen Matrices. TW (Trinkwasser)/ GW (Grundwasser) (n=7); Niederschlagswasser (n=23); Dachabfluss (n=33); Verkehrsflächenabfluss (n=53); Schmutzwasser (n=19); Mischwasserabfluss (n=13); Mischwasserentlastungsabfluss (n=19); Ablauf KA (n=19); Fließgewässer (n=10); Klärschlamm (n=7)

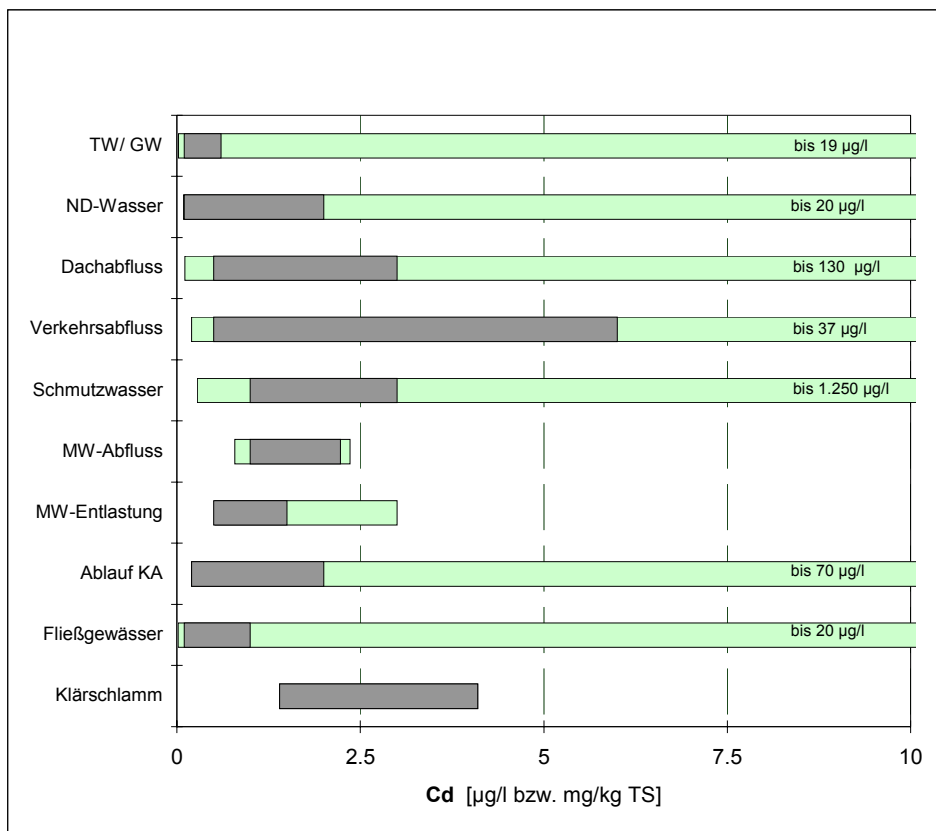


Abbildung 4-18: Aufkommen von Cadmium in verschiedenen Matrices. TW (Trinkwasser)/ GW (Grundwasser) (n=7); Niederschlagswasser (n=22); Dachabfluss (n=21); Verkehrsflächenabfluss (n=54); Schmutzwasser (n=17); Mischwasserabfluss (n=9); Mischwasserentlastungsabfluss (n=12); Ablauf KA (n=18); Fließgewässer (n=9); Klärschlamm (n=7)

Fazit

Die Gruppe der Schwermetalle setzt sich aus vielen Einzelementen mit variierenden Stoffeigenschaften, Wirkungen und Herkunftsbereichen zusammen.

Einige von ihnen sind eindeutig toxisch wirkende Elemente (z.B. Blei und Cadmium). Andere sind essentielle Spurenelemente (z.B. Kupfer und Zink) und haben daher geringere Wirkungen auf den Menschen. Für aquatische Organismen in Fließgewässern stellt sich die Situation anders dar. Hier hat gerade das Kupfer eine ausgeprägte toxische Wirkung, z.B. auf Fische. Dazu kommt, dass beispielsweise Zink in einem viel höheren Ausmaß in frei verfügbaren, also vom Organismus aufnehmbaren Formen vorliegt als andere Verbindungen (z.B. Blei). Da beide Elemente vor allem aus den urbanen Oberflächenabflüssen stammen, müssen sie als besonders relevant im Abwassersystem angesehen werden.

Dies sollte aber nicht dazu führen, dass die Wirkungen der toxischen Schwermetalle, wie z.B. Cadmium und Quecksilber, vernachlässigt werden. Das Cadmium stammt eher aus industriellen Prozessen, so dass Ansätze zur Reduktion dieses Stoffes überwiegend in diesem Bereich sinnvoll sind.

Allgemein ist die Verringerung der Schwermetallemissionen an der Quelle ein effizientes Instrument. Durch zahlreiche Maßnahmen, z.B. Bleireduktion in Benzin, Änderungen in industriellen Prozessen, sind bereits deutliche Verminderungen der Belastungen in vielen Umweltkompartimenten messbar.

Für die Elemente Kupfer und Zink sollten nach Ausschöpfung der Möglichkeiten zur Reduktion an der Quelle, z.B. Ersatz durch andere Stoffe in Baumaterialien, Maßnahmen zur Behandlung in den Abwasserentsorgungssystemen bedacht werden. Diese könnten von einem gesteigerten Feststoffrückhalt an den Regenentlastungsbauwerken und in der Kläranlage bis hin zum Einsatz von Bodenfiltersystemen reichen.

Da Schwermetalle nicht biologisch abbaubar sind, muss berücksichtigt werden, dass durch alle vorgeschlagenen Behandlungsmaßnahmen lediglich Verschiebungen von Stoffströmen von einer Matrix in eine andere stattfinden. Bei dem Ansatz, möglichst alle Schwermetallfrachten vom Gewässer weg in die Kläranlage zu verfrachten, wird der Klärschlamm zur Stoffsenke. Möglicherweise gesteigerte Schwermetallkonzentrationen im Klärschlamm wirken sich dann negativ auf die potenziellen Entsorgungswege, z.B. die landwirtschaftliche Verwertung, aus.

Analoges gilt für das Prinzip der Versickerung von Teilen der Oberflächenabflüsse. Hier können gerade in Abflüssen von Metalldächern extreme Schwermetallgehalte (z.B. Kupfer) auftreten, die bei der Versickerung gezielt dem Bodensystem und damit potenziell dem Grundwassersystem zugeführt werden. Diese Erkenntnis führte in letzter Zeit bei belasteten Abflüssen zu den Empfehlungen, die ersten sehr hoch kontaminierten Abflüsse dem Kanalnetz zuzuführen (Erstverwurf) bzw. diesen Abfluss einer Behandlung (z.B. Filtersacksysteme) zu unterziehen.

4.5 Relevante organische Schadstoffe

Im Unterschied zu den bisher betrachteten Stoffen, den klassischen Abwasserparametern, den Nährstoffen und den Schwermetallen, werden in diesem Kapitel organische Schadstoffe behandelt, die bisher in den Abwassersystemen nur wenig Beachtung fanden. Es ist aber festzustellen, dass Vorgaben für diese Stoffe in die aktuellen Regelungen zum Gewässerschutz (EG-WRRL, Gewässerzielverordnung u.a.) aufgenommen wurden. Daraus folgt, dass bei der Frage nach möglichen Quellen von Belastungen der Oberflächengewässer die potenziellen Emissionen durch organische Schadstoffe aus dem Abwassersystem stärker in den Blickpunkt rücken werden.

Bislang liegen Untersuchungsergebnisse für einige Stoffe in einzelnen Bereichen des urbanen Wasserkreislaufs vor, die gewisse Bezüge zwischen den Eigenschaften der untersuchten Stoffe und den Untersuchungsbereichen erkennen lassen. So werden **MKW** und **PAK**, die überwiegend **oberflächenbürtig** sind, häufig in Oberflächenabflüssen, insbesondere den Verkehrsflächenabflüssen, bestimmt. Demgegenüber sind nur wenige Untersuchungen für diese Stoffe in Kläranlagenabläufen bekannt. Umgekehrt ist es bei vielen **schmutzwasserbürtigen** organischen Schadstoffen, wie den **Arzneimitteln** oder **Komplexbildnern**. Hier gibt es zahlreiche Untersuchungen an Kläranlagenabläufen, dafür fehlen Messungen in anderen Bereichen, wie den Mischwasserüberläufen.

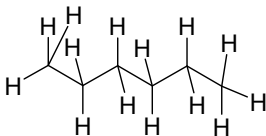
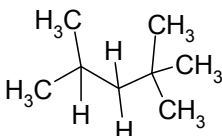
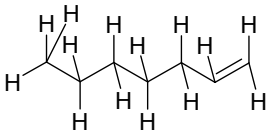
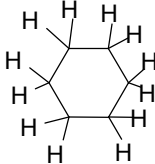

Im Folgenden soll ein Überblick über den Stand der Kenntnisse zu wichtigen Stoffeigenschaften, Wirkungen, Aufkommen und Verteilung von 13 organischen Schadstoffen bzw. Schadstoffgruppen gegeben werden. Die Auswertung soll als Basis für „mittlere“ Belastungsannahmen in den wichtigsten Komponenten des Abwassersystems (Schmutzwasserabfluss, Oberflächenabfluss, Ablauf der Kläranlage) dienen. Diese Konzentrationen sollen dann als Eingangsgrößen in Simulationsrechnungen verwendet werden (siehe Anhang A.1), die zum Ziel haben, die wesentlichen Emissionen (Frachten) aus dem Abwassersystem zu erfassen.

4.5.1 Mineralkohlenwasserstoffe (MKW)

Mineralöle gelten als Produkte, die durch Aufbereitungsverfahren, wie die Destillation, aus Erdöl oder Stein-/Braunkohleteer gewonnen werden. Die Hauptbestandteile, die mineralölbürtigen Kohlenwasserstoffe (MKW), sind ein Gemisch aus gesättigten (gerade und verzweigten), ungesättigten und cyclischen Kohlenwasserstoffen (KW). Der Begriff der Kohlenwasserstoffe beschreibt alle aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebauten Verbindungen aus natürlichen und anthropogenen Quellen; die MKW sind also eine Teilmenge der Kohlenwasserstoffe.

Mineralkohlenwasserstoffe sind unterscheidbar in eine leichtflüchtige gut abbaubare Fraktion (z.B. Benzine, Vergaserkraftstoffe) mit einem Siedepunkt $> 40^{\circ}\text{C}$ und eine schwerflüchtige, schwerabbaubare, immobile Fraktion (z.B. Heizöle, Schmierstoffe) mit einem Siedepunkt $> 200^{\circ}\text{C}$. Bei möglichen Quellen von MKW aus Benzin oder Diesel-/Heizöl stehen verschiedene Substanzen bzw. Substanzgruppen im Vordergrund. Beim Benzin sind es die kürzerkettigen $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ Alkane und Aromaten und Methyltertiärbutylether (MTBE, Kapitel 3.2), während beim Diesel-/Heizöl die längerkettigen $\text{C}_9\text{-C}_{17}$ Alkane dominieren. Häufig untersuchte Einzelverbindungen aus der Gruppe der MKW sind in Tabelle 4-35 aufgeführt.

Tabelle 4-35: Hauptvertreter der Mineralkohlenwasserstoffe

Chemische Klassifizierung	Substanz	Strukturformel
Gesättigter geradkettiger aliphatischer Kohlenwasserstoff (= Paraffin, = n-Alkan)	n-Hexan	
Gesättigter verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoff (= Isoparaffin, = iso-Alkan)	i-Octan	
Ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff (= Alken)	Hepten	
Gesättigter aliphatischer cyclischer Kohlenwasserstoff (=Cycloalkan)	Cyclohexan	
Aromatischer Kohlenwasserstoff (= siehe auch PAK)	Benzol	

Im Unterschied zu den mineralölbürtigen Kohlenwasserstoffen kommen auch biogene Kohlenwasserstoffe, z.B. Fettsäureglyceride, Squalen, in verschiedenen Wassermatrizes vor. Diese sog. biogene Fraktion entsteht durch bakterielle Vorgänge und findet sich sowohl in Landpflanzen (Blätter u.a.) als auch in aquatischen Organismen (Phytoplankton u.a.) /Koppe und Stozek 1998/.

Da sich die Vielzahl an möglichen Einzelverbindungen der MKW nur mit hohem Aufwand detektieren lässt, wurden sie in der Vergangenheit als Summenparameter bestimmt.

Die bisher in Wassermedien verwendete DEV-H-18-Methode /DIN 38409 Teil 18 1981/ extrahiert MKW mit einem fluorhaltigen Extraktionsmittel aus Wassermatrizes. Die Detektion erfolgt mit einem Infrarotspektrometer (IR) und lässt auch Aussagen über die Herkunft von Kohlenwasserstoffen zu. So liefern die häufig in Mineralölprodukten anzutreffenden stark verzweigten Alkane einen hohen Anteil an CH_3 -Schwingungen, während die häufig unverzweigten Alkane der biogenen Fraktion einen hohen Anteil an CH_2 -Schwingungen aufweisen. Insgesamt werden also bei der Anwendung dieser Methode auch Anteile der biogenen Fraktion mit erfasst.

Wegen des umwelttoxikologisch bedenklichen Einsatzes von fluorhaltigen Extraktionsmitteln und Problemen mit der Nachweisgrenze wurden ab 2001 die Ersatzmethoden Kohlenwasserstoff-Index /ISO 9377-1. und 2. 2000/ eingeführt. Diese neuen Methoden, die Eingang in die mittlerweile in Deutschland verwendete DEV H 53 /2001/ gefunden haben, arbeiten mit den fluorlosen Extraktionsmitteln und lassen eine andere Detektionsmethode, die Gaschromatographie zu, die das Auffinden von Einzelstoffen ermöglicht. Die hierdurch ermittelte Summe ist aber nicht direkt vergleichbar mit der DEV-H-18-Methode.

Die Beschreibung der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden macht deutlich, dass Daten zur MKW-Belastung in verschiedenen Matrizes nicht ohne Informationen zur gewählten Analytikmethode bewertet werden dürfen. In der Zusammenstellung aller Messwerte (Tabelle 43 in Anhang A.2) ist deshalb eine eigene Spalte zur verwendeten Analytikmethode eingeführt worden, wobei in vielen Publikationen genauere Angaben zu dieser Thematik fehlen. In der Tendenz lässt sich bei aller Unterschiedlichkeit der Analysemethoden sagen, dass die neueren Methoden zu niedrigeren Konzentrationen führen, da sie spezifischer mineralölbürtige Substanzen der Kohlenwasserstoffe detektieren. Daneben existiert eine Vielzahl von Untersuchungen, die den gesamten Kohlenwasserstoffgehalt in verschiedenen Wassermatrizes erfassen und keine Unterscheidung in mineralölbürtige und andere Quellen vornehmen (siehe Tabelle 43 in Anhang A.2).

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Tabelle 4-36: Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben für MKW

Regelung/ Vorgabe	MKW	Literatur
D, Verwaltungsvorschrift über wassergefährdende Stoffe	Mineralöle in WGK 3	/VwVwS 1999/
D, Abwasser, Indirekteinleiter: diverse kommunale Entwässerungssatzungen	ca. 20 mg/l Ges-KW	/Poppe 2003/
Schweiz, Abwasser, Direkteinleiter, zulässiger Einleitwert	10 mg/l Ges-KW	/Dauber et al. 1979/
Österreich, Gewässer, UQN (Umweltqualitätsnorm)	0,1 mg/l Summe KW	/AK CHÜZ 2003/
EU, Gewässer, Richtlinie der Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (EU)	0,01 mg/l KW	/Koppe und Stozek 1998/ zulässige Höchstkonzentration
D, Trinkwasser, DVGW- Merkblatt W 251	0,05 mg/l * 0,2 mg/l **	/Koppe und Stozek 1998/ *normal, **Mindestanforderungen
D, Abfall, LAGA-Werte für die Ablagerung von minerali- schen Reststoffen (Z-Werte)	100-1.000 mg/kg	/Gallenkemper et al. 1999/
D, Klärschlamm, Brandenburg,: Richtwert zur Beurtei- lung industrieller Einflüsse	10.000 mg/kg TS	/LUA Brandenburg 2002a/
D, Bodensickerwasser, Bundesbodenschutz- Verordnung, Prüfwert	0,2 mg/l	/BBodSchV 1999/

KW: Kohlenwasserstoffe

Wirkungen

Im Hinblick auf humantoxische Effekte ist bei vielen Einzelverbindungen der MKW von einer geringen Relevanz auszugehen. Ausnahmen bilden einige flüchtige Verbindungen wie z.B. das n-Hexan, das bei hohen Konzentrationen nervenschädigend wirken kann. Andere mögliche humantoxische Wirkungen lassen sich vom Begleitstoff Benzol (siehe Kapitel 3.2.6) ableiten /URömpf 2000/.

Für die Wirkpfade **Grundwasser/Trinkwasser** sind es vor allem geschmackliche (Geschmacksschwellenwert 10 bis 100 µg/l) und geruchliche Gründe, die für die Festlegung von Grenz-/Richtwerten verantwortlich sind.

In **Oberflächengewässern** können MKW ein Sauerstoffdefizit durch die Verhinderung des Gasaustausches in der Wasser/Luft-Phase bewirken. Durch die anschließende CO₂-Anreicherung findet eine Versauerung der Zellflüssigkeit statt. Des Weiteren haben MKW mechanische Wirkungen. Unter bestimmten Bedingungen kann die Sauerstoffaufnahme durch das Verkleben der Atemorgane der Wasserorganismen verhindert werden. Neben den indirekten Wirkungen können einige wasserlösliche Anteile direkt toxisch wirken /Bliefert 1997/. Dies gilt ebenfalls für die entstehenden Metaboliten, z.B. Phenole, die im Wassersys-

tem mobiler sind und eine höhere Toxizität aufweisen können (siehe Kapitel 3.2.4) /Pagotto et al. 1999/.

Zur Relevanz von MKW für **Klärschlämme** wird ausgeführt, dass sie zum Teil in hohen Konzentrationen vorkommen. Bei sehr hohen Belastungen sollte nach der Ursache gesucht werden. Über ökotoxikologische Eigenschaften werden keine Aussagen gemacht /UMK-AG 1997/.

Im **Boden** wurden phytotoxische Wirkungen erst ab Ölgehalten von 6.000 bis 11.000 mg/kg TS festgestellt, Keimhemmung oder Ertragsreduktion bei Pflanzen ab 28.000 bis 63.000 mg/kg TS /Brauer et al. 1996/. Andere Autoren beobachteten pflanzentoxische Effekte ebenfalls erst ab sehr hohen Dosen (3.000 bis 20.000 mg/kg TS).

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

MKW stammen aus sehr verschiedenen Quellen; in die Oberflächengewässer gelangen sie durch Bohrungen am Meeresgrund, durch Leckagen bei Transport/Aufbereitung/Lagerung von Erdöl und durch die Erdölverarbeitung. Weiterhin sind bei Fließgewässern die Direkteinleitungen von Kläranlagen infolge kleingewerblicher Indirekteinleiter wie KfZ-Werkstätten zu nennen. Ferner können niederschlagsbedingte Einleitungen (Oberflächenabfluss und Mischwasserentlastung) die Fließgewässer mit MKW belasten. In die Abwasserentsorgungssysteme gelangen MKW aus Verkehrsemissionen und der Landwirtschaft, z.B. über Hofabläufe, bei Einsatz als Pflanzenschutzmittel.

Der biologische Abbau von MKW ist grundsätzlich möglich und insbesondere im Boden beobachtet worden. Allerdings ist die Abbaubarkeit hauptsächlich von den vorkommenden Einzelverbindungen und deren Stoffeigenschaften (Kettenlänge) abhängig /Bliefert 1997/.

Entsprechend den beschriebenen Quellen finden sich MKW vorwiegend in Oberflächenabflüssen, insbesondere Verkehrsflächenabflüssen (siehe auch Abbildung 4-19). Von dort aus gelangen sie im Trennsystem direkt oder nach Vorbehandlung in die Fließgewässer. Bei Anordnung eines Mischsystems können MKW über die Mischwasserentlastung oder den Kläranlagenablauf in das Gewässer gelangen. In der Kläranlage ist wegen des überwiegend partikulären Transports von MKW davon auszugehen, dass sie sich vorwiegend im Klärschlamm anreichern (siehe Abbildung 4-19). Hohe MKW-Gehalte im Klärschlamm werden als ein deutlicher Hinweis auf einen hohen Anteil industrieller Indirekteinleiter gewertet (siehe Tabelle 4-36).

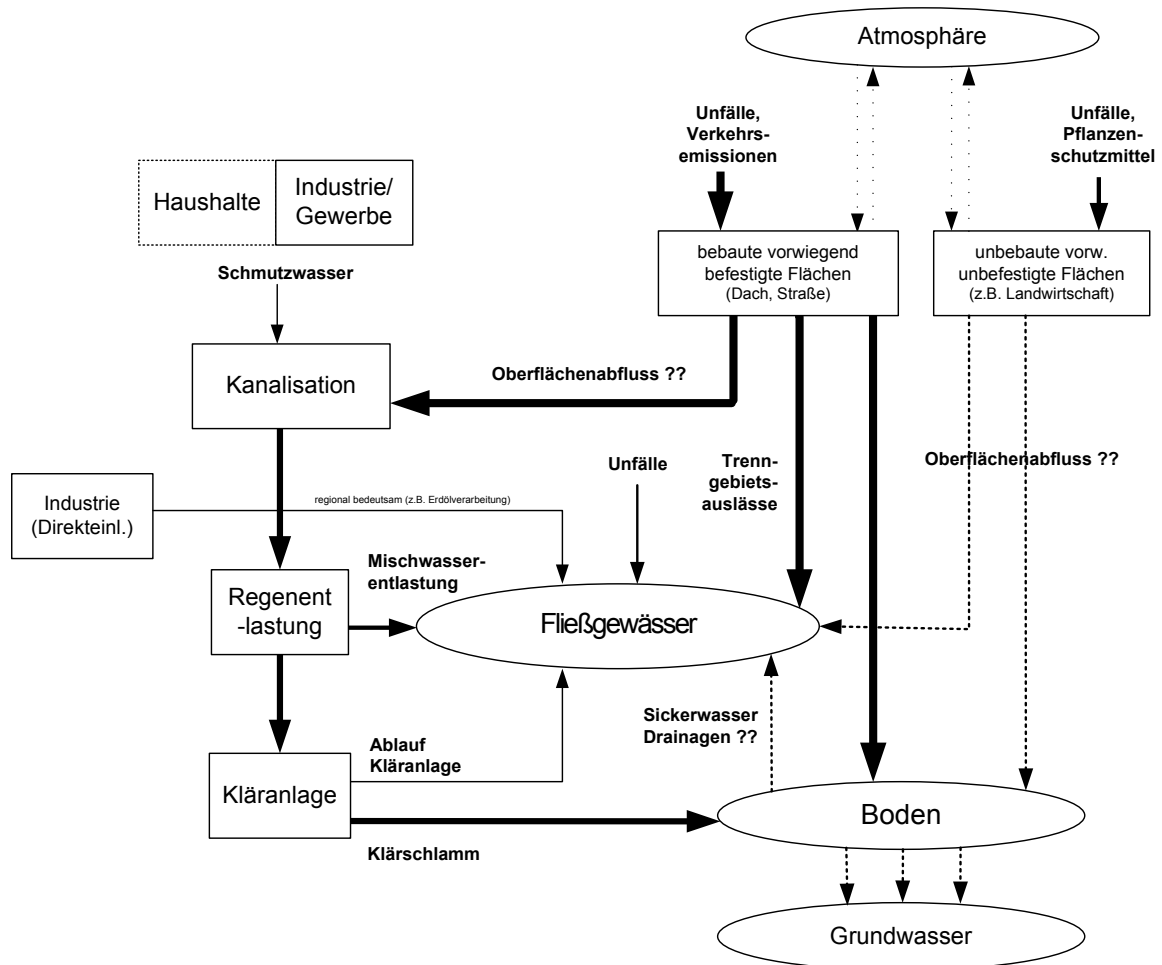


Abbildung 4-19: Quellen und Verteilung von MKW im urbanen Wasserkreislauf

Im Folgenden werden die Ergebnisse der wichtigsten Messprogramme für Niederschlagswasser und Oberflächenabflüsse zusammengefasst.

Im **Niederschlag** hat man vor allem eine Teilgruppe der MKW, die n-Alkane, untersucht. Insbesondere das Verhältnis der vorkommenden C-Ketten (CPI), unterschieden nach geraden und ungeraden Kettenlängen, lässt Aussagen über die Herkunft von n-Alkanen zu. So deuten viele ungerade Kettenlängen auf natürliche Quellen durch Pflanzenwachse hin, weshalb sie vornehmlich im Sommer auftreten. Hohe Anteile an geraden Kettenlängen werden den Verkehrsemissionen zugeordnet, der prozentuale Anteil ist daher im Winter höher. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass im Sommerzeitraum die Niederschlagsbelastung der Summe an n-Alkanen durch die Pflanzenaktivität höher als im Winter ist.

Die Bedeutung des CPI-Wertes wird von Shu und Hirmer /1997/ beschrieben. Ein Wert von ca. 1 deutet auf anthropogene Ursprünge hin; größere Werte als 5 werden natürlichen Quellen von n-Alkanen zugeordnet.

Weiterhin finden die Autoren im Gaschromatographie-Spektrum von Niederschlagsproben oft ein sog. UCM (unresolved complex mixture)-Signal. Dies wird als Hinweis auf cyclische Kohlenwasserstoffe interpretiert, die überwiegend aus Verkehrsemissionen stammen /Shu und Hirmer 1997/. In der Untersuchung von Levsen et al. /1991/ konnte die beschriebene Som-

mer/Winter-Unterscheidung bestätigt werden. Im Winter wurden n-Alkane (Summe C₁₈-C₃₃: 15,1 µg/l) in geringeren Konzentrationen als im Sommer (40,6 µg/l) gefunden; der entsprechende CPI Wert (1,5) liegt deutlich niedriger als im Sommerzeitraum (CPI 3,0). Auch Leuenberger et al. /1988a/ fanden in Winterniederschlägen in der Schweiz wesentlich geringere Alkankonzentrationen als in Niederschlägen des Sommerzeitraumes.

Der überwiegende Anteil der Untersuchungen zu MKW wurde in **Oberflächenabflüssen** und hierbei insbesondere in **Verkehrsflächenabflüssen** durchgeführt. Dabei geht man von der besonderen Belastung dieser Flächen durch Verkehrsemissionen (z.B. Tropfverluste) aus. In Deutschland dominieren Untersuchungen an Autobahnen, die zum Großteil aus den 80er und 90er Jahren stammen. In diesen Studien wurde überwiegend die Methode nach H-18 (siehe auch Tabelle 43 im Anhang A.2) angewendet. Erst neuere Daten basieren auf der H-53-Methode oder berücksichtigen nur eine Teilfraktion der MKW (Alkane bestimmter Kettenlänge) /z.B. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft 1999 und 2001, Grotehusmann und Kasting 2002/. Leider finden sich in vielen Publikationen zur MKW-Problematik in Straßenabflüssen keine genauen Angaben zur verwendeten Methode, was einen Vergleich der Ergebnisse erschwert.

Detaillierte Untersuchungen zu Belastungen durch Kohlenwasserstoffe (KW) in **Parkplatzabflüssen** wurden von Hoffmann et al. /1982/ durchgeführt. In Konzentrationsganglinien von Niederschlagsabflüssen zeigte sich, dass KW deutliche first-flush-Effekte aufweisen. Dies ist zunächst überraschend, da Substanzen mit first-flush-Verläufen eher lösliche Stoffe sind und bei den KW eher von einem partikeldominierten Transport ausgegangen wird. Die Trockenzeit scheint keinen wesentlichen Einfluss auf die abgetragenen Mengen zu haben. Als wichtige Quelle von KW in Oberflächenabflüssen wurden Motorenölverluste am Fingerprint der Gaschromatographie eindeutig identifiziert. Signifikante Anteile der Kohlenwasserstoffe finden sich nach dieser Untersuchung an kleinen Partikeln. Trotzdem wird davon ausgegangen, dass sich der überwiegende Teil in der absetzbaren Fraktion befindet, also durch Sedimentation entfernbar ist /Hoffmann et al. 1982/.

Im Unterschied hierzu gehen Xanthopoulos und Hahn /1993/ von MKW-Belastungen in Straßenabflüssen aus, die sich überwiegend in feinen - also schwer absetzbaren - Kornfraktionen anreichern.

In einer spanischen Untersuchung von Bomboi und Hernandez /1991/ wurde versucht, über die Verteilung der gesättigten zu den ungesättigten Alkanen nähere Erkenntnisse zu Quellen von KW zu gewinnen. Während ungesättigte hochmolekulare Ketten eher von natürlichen Quellen (Wachse, Fettsäuren) stammen, deutet das Auftreten eines bestimmten Musters im Chromatogramm der GC („unresolved complex mixture“) auf cyclische Verbindungen der Verkehrsemissionen hin. Dieses UCM-Muster wird häufig in Oberflächenabflüssen gefunden /Bomboi und Hernandez 1991/.

In Erweiterung zu den bisher beschriebenen Methoden wiesen MacKenzie und Hunter /1979/ Motorenöl als Hauptbestandteil der Kohlenwasserstoffe in Oberflächenabflüssen und Gewässersedimenten nach. Eine spezifisch in Motorenöl auftretende aromatische Schwefelverbindung wurde im Gaschromatogramm identifiziert. Dabei betonen die Autoren, dass die toxikologische Relevanz dieses polycyclischen Dibenzothiophens (44,2 bis 62,3 ng/l in Oberflächenabflüssen) noch völlig offen ist.

Mögliche Quellen der in **Schmutzwasser** enthaltenen Kohlenwasserstoffe beschreiben Koppe und Stozek /1998/. Diese können aus dem Haushalt stammen; z.B. gehört das Squalen ($C_{30}H_{50}$) zu den ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, das in tierischen Fetten und in der menschlichen Haut vorkommt. Auch Kosmetika können eine Quelle sein; hier werden sie als Grundstoffe, z.B. für Vaseline, oder Geruchsstoffe (z.B. Pinen) in verschiedenen Produkten verwendet. Inwieweit diese nicht direkt aus Mineralöl stammenden Kohlenwasserstoffe durch die oben beschriebenen Bestimmungsmethoden zur MKW-Belastung mit erfasst werden, ist offen. Allerdings enthält auch das Schmutzwasser mineralölbürtige Kohlenwasserstoffe. Aus Wäschereien (Arbeitskleidung) und Kleingewerbe (z.B. KfZ-Werkstätten) können durch Indirekteinleiter erhebliche Mengen an MKW eingetragen werden /Koppe und Stozek 1998/. In **Kläranlagen** sind MKW, vor allem die schwerflüchtigen Anteile, unerwünscht, da sie die Funktionsfähigkeit von Kläranlageneinrichtungen, z.B. Pumpen, beeinträchtigen können. Es wird davon ausgegangen, dass MKW in Kläranlagen zu ca. 80 % zurückgehalten werden /Kollotzek et al. 1998/.

Untersuchungen zur Verteilung von Kohlenwasserstoffen (Hydrocarbons) in **Mischwasser** wurden von Chebbo et al. /1999/ in Frankreich durchgeführt. In der Innenstadt von Paris wurden in verschiedenen Abwasserarten (Dachabfluss, Straßenabfluss, Mischwasser, Schmutzwasser) die Kohlenwasserstoffe als Summe aus aliphatischen und aromatischen hydrocarbons bestimmt; genauere Angaben zur verwendeten Bestimmungsmethode sind nicht aufgeführt (siehe Tabelle 43 im Anhang A.2). Gleichzeitig wurden die Einträge in das Mischwassersystem quantifiziert; danach stammen 15 % aus dem Schmutzwasser und 40 % aus Oberflächenabflüssen (davon 22 % Dachabflüsse). Der höchste Anteil an Kohlenwasserstoffen im Mischwasserabfluss stammt aus den Kanalablagerungen (45 %), die sich bei Trockenwetterbedingungen im Kanal absetzen und bei Regenereignissen remobilisiert werden. Der Sachverhalt, dass die Kanalablagerungen in Mischsystemen einen signifikanten Beitrag zur Belastung des Mischwassers liefern, ist auch für andere Stoffgruppen, z.B. den CSB und AFS, beschrieben worden /Chebbo et al. 1999, Gromaire et al. 1999b/.

In **Oberflächengewässern** werden Kohlenwasserstoffe nur sehr selten bestimmt. Konzentrationen unter 200 mg/l, bezogen auf die Summe an Kohlenwasserstoffen, gelten als natürliche Grundbelastung aus biogenen Quellen /Kollotzek et al. 1998/.

Das Verhalten von Kohlenwasserstoffen im **Boden** ist differenziert zu beurteilen. Niederkettige Alkane sind im Boden kaum stabil, sie entweichen entweder durch Verflüchtigung in die Atmosphäre oder verlagern sich ins Grundwasser. Aromatische Kohlenwasserstoffe können sich dagegen wegen ihrer geringeren Abbaubarkeit und höheren Adsorptionsneigung bevorzugt im Boden anreichern. Als Grundbelastung im Boden werden 100 mg/kg Mineralöl als akzeptabel angesehen /Brauer 1996/.

Neuere Daten zu **Grundwasserbelastungen** liegen aus Baden-Württemberg vor /LfU Baden-Württemberg 2001/. Abgesehen von lokalen Verunreinigungen ist die flächenhafte Belastung mit MKW (H53) im Grundwasser gering.

Insgesamt ist die Datenlage zu MKW-Belastungen in der Wassermatrix Oberflächenabfluss als gut zu bewerten. Insbesondere zu Verkehrsflächenabflüssen existiert eine Vielzahl von Messprogrammen, allerdings sind diese oft an Autobahnen durchgeführt worden und stammen aus den 80er und 90er Jahren.

Im Gegensatz zu den Oberflächenabflüssen liegen Daten zu MKW-Belastung in Schmutzwasser und Kläranlagenabläufen in wesentlich geringerem Umfang vor. Vereinzelt sind Untersuchungen zu MKW-Belastungen in Klärschlämmen zu finden, da sie als Indikator für Industrieinflüsse genutzt wurden.

Hinzu kommt bei allen Messwerten, dass sie mit verschiedenen Analysemethoden bestimmt wurden (s.o.), was den Vergleich der wenigen vorliegenden Ergebnisse weiter erschwert. Trotz dieser Rahmenbedingungen wurden in Abbildung 4-20 die Konzentrationsspannweiten von MKW (Basis: vorwiegend H18-Methode) in verschiedenen Matrices zusammengestellt. Deutlich wird dabei die Dominanz von Verkehrsflächenabflüssen mit zum Teil extrem hohen Konzentrationen. Für Mischwasserentlastungen wurden keine Untersuchungsergebnisse gefunden. Gerade diese können aber einen bedeutenden Teil der Emissionen in Gewässer ausmachen.

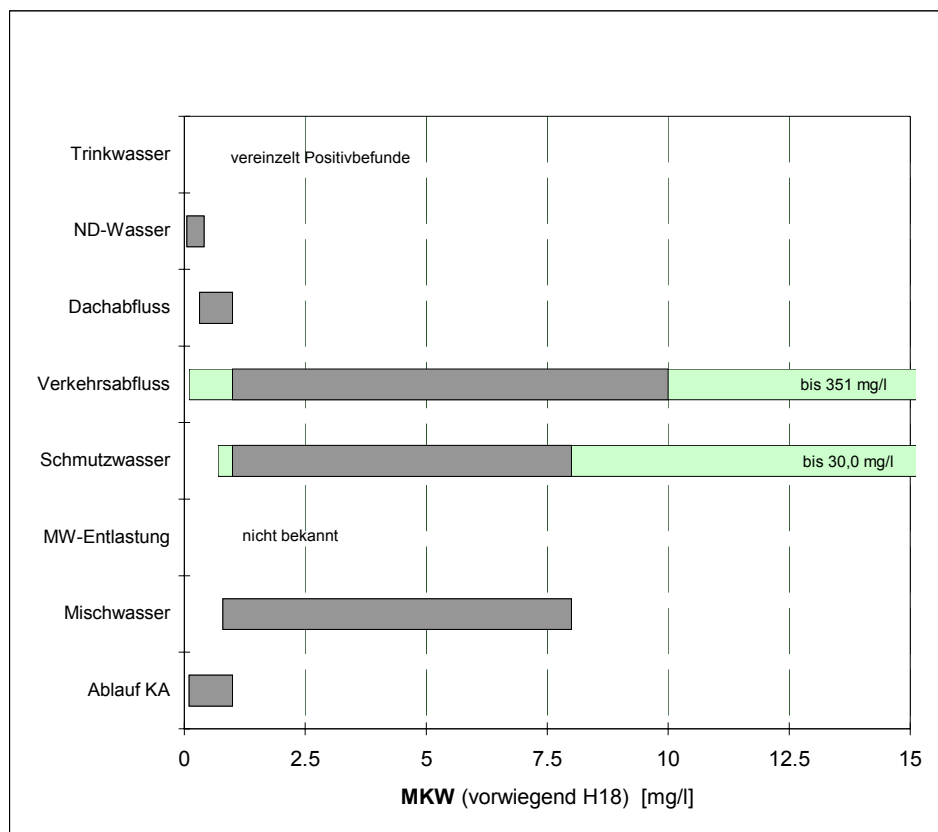


Abbildung 4-20: Aufkommen von MKW in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=5), Dachabfluss (n=2); Verkehrsflächenabfluss (n=18); Schmutzwasser (n=4); Mischwasser (n=2); Ablauf KA (n=2)

Fazit

Die Gruppe der MKW ist eine heterogene Stoffgruppe mit den verschiedensten Einzelverbindungen. Methodisch sind sie nicht eindeutig bestimmbar, da die MKW eine Teilgruppe aller Kohlenwasserstoffe sind. Dazu kommt, dass gegenwärtig ein Wechsel der vorwiegend angewandten Bestimmungsmethode stattfindet, was Auswirkungen auf die Vergleichbarkeit von alten und neuen Ergebnissen hat.

Die Frage nach der toxikologischen Relevanz ist nicht eindeutig zu beantworten. Für den Menschen ist sie wahrscheinlich von untergeordneter Bedeutung, für die Gewässerorganismen ist sie höher einzuschätzen. Grundsätzlich bleibt dabei die Frage nach den Metaboliten (z.B. Phenole) offen. Diese gelten oft als mobiler und toxikologisch relevanter /Pagotto et al. 1999/.

Die Summe an Kohlenwasserstoffen kann aus natürlichen Quellen (Wachse u.a.) und anthropogenen Quellen (Verkehrsemissionen u.a.) stammen.

Die MKW-Belastungen sind insgesamt zurückgehend, beim Schmutzwasser bedingt durch Maßnahmen im Indirekteinleiterbereich. Bei Oberflächenabflüssen ist dieser Effekt ebenfalls durch Reduktion der Tropfverluste aus Verkehrsfahrzeugen zu beobachten. Dies wird besonders deutlich bei dem Vergleich der Messwerte von Verkehrsabflüssen aus alten und neueren Untersuchungsprogrammen. Trotzdem sind Verkehrsflächenabflüsse, insbesondere von Flächen mit ruhendem Verkehr, weiterhin Belastungsschwerpunkte im Abwassersystem. MKW treten potenziell auch in den Mischwasserentlastungen auf, allerdings liegen hierzu bislang keine Messungen vor.

Wegen der Stoffeigenschaften, MKW werden überwiegend partikulär transportiert, kann von einem guten Rückhalt in Kläranlagen und einer Anreicherung im Klärschlamm ausgegangen werden. In der Vergangenheit wurden in Klärschlämmen vereinzelt extrem hohe Werte ermittelt; diese Tendenz ist heute wegen der Maßnahmen im Indirekteinleiterbereich (z.B. Metallverarbeitung) nicht mehr festzustellen.

Es ist theoretisch denkbar, in Regenwasserbehandlungsanlagen MKW durch Feststoffentzug aus dem Regenwasserabfluss bzw. Mischwasserabfluss zu entfernen. Auch über einen Rückhalt durch einen mikrobiologischen Abbau bei der Versickerung in halbdurchlässigen Flächen wurde berichtet /Pagotto et al. 1999, Newman et al. 2002/.

4.5.2 Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) umfassen eine Vielzahl von aromatischen Verbindungen mit kondensierten Kohlenstoff-Wasserstoff-Ringsystemen. Sie gehören zu den relevantesten Stoffgruppen in Umweltmatrices und werden daher in fast allen rechtlichen Regelungen (Trinkwasser-VO, EG-WRRL, Bodenschutz-VO usw.) aufgeführt. Dies liegt vor allem an ihren signifikanten Wirkungen.

Aus den etwa hundert auftretenden Kongeneren werden zur Bestimmung der Summe an PAK mehrere relativ leicht nachweisbare Substanzen herausgesucht.

Die US EPA (Environmental Pollution Agency) listet die folgenden 16 Verbindungen als "priority pollutants" auf: Fluoranthen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Benzo[ghi]perylen, Acenaphthen, Acenaphthylen, Anthracen, Benzo[a]anthracen, Chrysen, Dibenzo[a,h]anthracen, Fluoren, Naphthalin, Phenanthren und Pyren /Haritopoulou 1996/.

Bei der Festsetzung des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung wurden lediglich 4 Verbindungen als Leitparameter definiert und in einer Summe zusammengefasst.

In Deutschland hat sich im Entwurf der DIN 38 407-F18 die Bestimmung der EPA-Substanzen (16 Verbindungen), mit Ausnahme des aufwendig zu bestimmenden und toxikologisch geringer bedeutenden Acenaphthylen, durchgesetzt. Diese Messungen basieren also auf einer Summe von 15 Verbindungen.

Weitere Messprogramme verwenden wiederum andere Summen von Einzelverbindungen, so dass hier analog zu den MKW einen Vergleich von Messergebnissen schwer möglich ist und entscheidend von der Zahl der Einzelverbindungen abhängt. Auch bei den PAK ist die Dokumentation der Analysebedingungen nicht immer vollständig.

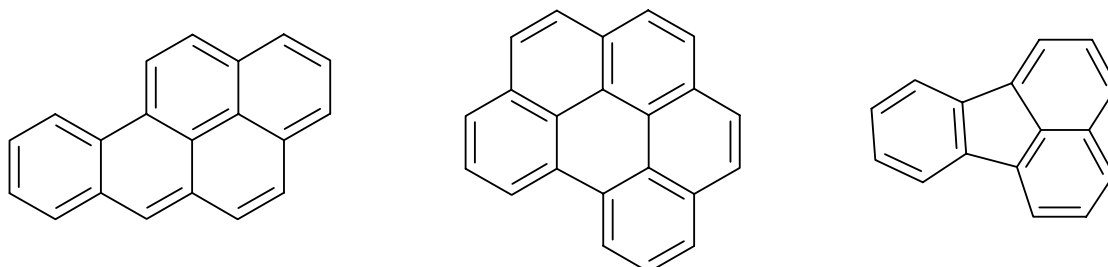


Abbildung 4-21: Zusammenstellung ausgewählter Einzelverbindungen der PAK (Benzo[a]pyren, Benzo[ghi]perylen, Fluoranthen)

Wichtige Stoffeigenschaftsgrößen

PAK-Verbindungen gelten als sehr lipophil und weisen eine geringe Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit auf, allerdings schwanken diese Werte je nach Einzelverbindung. Entsprechend ihren hohen $\log K_{ow}$ -Werten wird von einer hohen Anreicherungsfähigkeit in verschiedenen Umweltmedien (BCF-Werte sehr hoch) ausgegangen. PAK weisen im Vergleich zu anderen organischen Schadstoffen eine sehr geringe photochemische und biologische Abbaubarkeit auf. Die meisten Untersuchungen zum mikrobiologischen Abbau von PAK existieren für Böden und Sedimente. Hier wurden Abbauraten für verschiedene Einzelverbindungen gemessen, allerdings wird die Anwendbarkeit zur Sanierung von PAK-belasteten Böden als nicht praktikabel eingeschätzt /Haritopoulou 1996/. Der Transport in Umweltmedien (Luft und Wasser) erfolgt überwiegend partikelgebunden.

Tabelle 4-37: Stoffeigenschaften ausgewählter Einzelverbindungen aus der Gruppe der PAK /Haritopoulou 1996/

	Phenanthren (n=3)	Fluoranthren (n=4)	Benzo[a]pyren (n=5)	Benzo[ghi]perylen (n=6)
Wasserlöslichkeit [$\mu\text{g/l}$]	1.290	260	3,8	0,26
$\log K_{ow}$ [-]	4,46	5,33	6,04	7,23
Molekulargewicht [g/mol]	178,22	202,25	252,31	276,33

n= Anzahl der Ringe

Die Auswahl an Einzelverbindungen zeigt vom Phenanthren bis zum Benzo[ghi]perylen sinkende Wasserlöslichkeiten, während die Lipophilie ($\log K_{ow}$) mit höherer Ringzahl ansteigt.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

In vielen rechtlichen Regelungen ist die Summe an PAK genannt, allerdings ist auf die Angabe der Anzahl der berücksichtigten Einzelverbindungen zu achten. Das als Leitverbindung fungierende Benzo[a]pyren ist ebenfalls in einigen Regelungen aufgeführt. Weitere Einzelverbindungen, wie das Naphthalin und das Anthracen, sind als prioritäre gefährliche, zu überprüfende Substanzen in der EG-Wasserrahmenrichtlinie aufgelistet /EU Kommission 2001a/. Trotz der vielfältigen Auflistung von PAK in diversen Regelungen werden sie bislang nicht in der Klärschlamm-VO aus Deutschland aufgeführt.

Tabelle 4-38: Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben für PAK-Verbindungen

Regelung	Benzo[a]pyren	Summe PAK	Literatur
EU, Liste der Schadstoffe für das Kompartiment Wasser nach EPER Schadstoffregister	-	aufgelistet	/EU Kommission 2000/
EU, Gewässer, Aufnahme in die Liste der prioritären gefährlichen Substanzen der EG-Wasserrahmenrichtlinie	-	aufgelistet	/EU Kommission 2001a/
EU, Gewässer, AA EQS MAC EQS	0,05 µg/l 0,05 µg/l	-	/RL-EC/QS 2004/
EU, Gewässer, VO über Qualitätsziele 76/464	0,01 µg/l	weitere Einzelstoffe	/ATV-DVWK AG IG-4.2 2003a/
D, Gewässer, IKSR, Prioritäre Stoffe	aufgelistet	aufgelistet	/UBA 2001a/
D, Gewässerziel-VO	0,01 µg/l	-	/UBA 2001a/ weitere Einzelstoffe (z.B. Fluoranthen)
D, Gewässer, DVGW-Merkblatt für Fließgewässer zur TW-Versorgung	-	0,1 µg/l Normalanforderungen 0,2 µg/l Mindestanforderungen (Σ 6 Verb.)	/DVGW-Merkblatt 1996/
D, Trinkwasser, Trinkwasser-VO	0,01 µg/l	0,1 µg/l (Σ 4 Verb.)	/TrinkwV 2001/
D, Boden, Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung Vorsorgewerte bei Humusgehalt > 8 % Vorsorgewerte bei Humusgehalt < 8 %	1 mg/kg TS 0,3 mg/kg TS	(Σ EPA) 10 mg/kg TS 3 mg/kg TS	/BBodSchV 1999/
D, Boden, Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung Prüfwerte für die direkte Aufnahme durch Mensch, unterteilt nach Flächennutzung Prüf- und Maßnahmewerte für die potenzielle Aufnahme von Schadstoffen in die Nutzpflanze (Pflanzenqualität)	2-12 mg/kg TS 1 mg/kg TS	- -	/BBodSchV 1999/
D, Bodensickerwasser, Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser	-	0,2 µg/l (Σ 15 Verb.)	/BBodSchV 1999/
EU, Klärschlamm: Vorschlag „EU working document on sludge“	-	6 mg/kg TS (Σ 11 Verb.)	/EU 2000a/
D, Klärschlamm: Grenzwerte der AG LAWA, LAGA, LABO und LAI Harmonisierung bodenbezogener Werteregungen	1 mg/kg TS	10 mg/kg TS (Σ 16 Verb.)	/Stock et al. 2002/
DK, Klärschlamm: Standards für Klärschlamm bis 1997 bis 2000	-	6 mg/kg TS 3 mg/kg TS	/Danish EPA 2000, zitiert in La Guardia et al. 2001/
D, Klärschlamm: Richtwert zur Beurteilung industrieller Einflüsse	-	20 mg/kg TS (Σ 16 Verb.)	/LUA Brandenburg 2002a/

IKSR: Internationale Kommission zum Schutz des Rheins; LAWA: Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser; LAGA: Länderarbeitsgemeinschaft Abfall; LABO: Länderarbeitsgemeinschaft Boden; LAI: Länderausschuss Immission; AA EQS: annual average environmental quality standard for inland water; MAC EQS: maximum allowable concentration environmental quality standard for inland waters

Wirkungen

Die akute Toxizität von PAK am **Säuger** äußert sich durch lokale Reizwirkungen und blut-schädigende Wirkungen analog zu Benzol-Derivaten /URömpp 2000/.

Im Vordergrund stehen allerdings die langfristigen Wirkungen. So sind mutagene und carcinogene Wirkungen vor allem durch die gebildeten Metaboliten (Epoxide) bekannt. Hinweise auf carcinogene Wirkungen werden bei den Substanzen Benzo[b]fluoranthen, Benzo[j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren und Indeno[1,2,3-cd]pyren beschrieben /ATV-DVWK AG IG-4.2 2003a/.

Für die Leitsubstanz der Summe an PAK, das Benzo[a]pyren, wird die akute Säuger- und Humantoxizität als mittel eingeschätzt. Allerdings wird es als reproduktionstoxisch und mutagen für den Menschen angesehen. Im Tierversuch ist das Benzo[a]pyren eindeutig carcinogen, anderen Kongeneren wird ein wesentlich geringeres Potenzial zugeordnet.

Die carcinogene Wirkung der Summe an PAK am Menschen wird durch epidemiologische Beobachtungen an exponierten Menschen (z.B. Hodenkrebs bei Kaminfeuern durch Rußexposition) angezeigt. Dabei ist die Aufnahme von PAK beim Menschen zu 95 % aus der Nahrung und dem Zigarettenkonsum bedingt /URömpp 2000/.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass PAK wegen ihrer hohen Expositionswahrscheinlichkeit als prioritär zu berücksichtigende Umweltcarcinogene gelten /URömpp 2000/.

Die **Ökotoxizität** (aquatisch) gilt als hoch, wobei die gefundenen Werte für akut toxische Wirkungen extrem unterschiedlich sind. Von Haritopoulou /1996/ werden akut toxische Werte ab 200 bis 10.000 µg/l PAK (gelöst) angegeben, allerdings stehen auch hier chronische Wirkungen im Vordergrund.

Für die Einzelverbindung Phenantren werden akute Wirkkonzentrationen an limnischen Organismen im Bereich von 200 bis 1.680 µg/l genannt /Haritopoulou 1996/. Beim Benzo[a]pyren liegen diese Daten bei 2 bis 6.700 µg/l /Rippen 1987/. Andere Autoren nennen für das Benzo[a]pyren akute aquatische Wirkdaten von 2 bis 5 µg/l (LC₅₀ an Mückenlarven und Wasserfloh) /ATV-DVWK AG IG-4.2 2003a/.

Ferner zeigen Untersuchungen in der aquatischen Umwelt endokrine Effekte von PAK-Verbindungen an /Wright und Welborn 2002, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

Die Wirkung von Benzo[a]pyren gegenüber Pflanzen (z.B. Algen) ist sehr uneinheitlich. Es werden sowohl hemmende wie auch wachstumsstimulierende Effekte beschrieben /ATV-DVWK AG IG-4.2 2003a/.

Um eventuelle langzeitige Wirkungen zu erfassen, kann der sog. BCF-Faktor herangezogen werden. Dieser liegt für das Benzo[a]pyren je nach Organismus sehr hoch (480 bis 10.000) und zeigt die hohe Anreicherungsfähigkeit dieser Substanzgruppe in aquatischen Organismen /URömpp 2000/.

In seiner Relevanz für Klärschlamm wird Benzo[a]pyren, bedingt durch die geringe Wasserlöslichkeit, die hohe Persistenz und Bioakkumulation, in Klasse I (Stoffe mit vorrangiger Relevanz) eingestuft. Weitere Gründe für diese Einschätzung sind das hohe Anreicherungs-potenzial und hohe Gehalte im Klärschlamm /UMK-AG 1997/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Bis auf wenige Vertreter, z.B. Anthracen zur Farbenherstellung und Pharmakaproduktion und Naphthalin als Insektizid, werden PAK nicht gezielt produziert, vielmehr entstehen sie ungezielt bei unvollständigen Verbrennungsvorgängen. Temperaturen unter 1.000°C ("Hausbrand") führen eher zur Bildung von 3-4 kernigen PAK, oberhalb 1.000°C entstehen höher kondensierte PAK (5-7 Kerne).

PAK können auch in geringem Umfang natürlich gebildet werden, z.B. bei Vulkanausbrüchen. Spätestens seit Anfang des 20. Jahrhundert stammt der überwiegende Teil des Eintrages aus anthropogenen Quellen. Diese können aus unterschiedlichen Altlasten (z.B. Deponien) stammen. Des Weiteren wurden PAK-Gemische in der Vergangenheit zur Rußherstellung und für Straßenteere verwendet sowie bei der Imprägnierung von Hölzern eingesetzt /ATV-DVWK AG IG-4.2 2003a/. Die wichtigsten Eintragspfade von PAK-Verbindungen sind Emissionen aus Verkehrsbelastungen, die Hausfeuerungen und Produktionsprozesse.

Nach einer Untersuchung aus Deutschland stammen 6 % aller PAK-Einträge aus Verkehrsemissionen, 52 % aus Hausfeuerungen und 42 % aus dem Produktionsbereich (Stahl, Gießereien u.a.) /ATV-DVWK AG IG-4.2 2003a/. Obwohl die PAK als Stoffgruppe gemessen und bewertet werden, muss beachtet werden, dass jede Einzelverbindung spezifische Stoffeigenschaften, Wirkungen und Verteilungsmuster in Umweltmedien aufweist. Beispielsweise sind für Benzo[a]pyren, das als eine der toxischsten Verbindungen gilt, die Verkehrsemissionen zu einem wesentlichen höheren Anteil (33 %) an den gesamten Einträgen beteiligt /ATV-DVWK AG IG-4.2 2003a/. Dieser Vergleich macht deutlich, dass neben der Summe an PAK auch die einzelnen Kongenere und deren Verteilung zu betrachten sind.

Ein wichtiger Stofftransport von PAK läuft über die Wechselwirkung mit der **Atmosphäre**. Bei der atmosphärischen Verfrachtung auf befestigte Flächen kommt es bei Niederschlagsereignissen zu signifikanten Einträgen in Gewässer durch belastete Oberflächenabflüsse. Auf regionaler Ebene können PAK-Quellen aus industriellen oder gewerblichen Einleitern dominieren. Da PAK vorwiegend partikelgebunden transportiert werden, finden sich besonders hohe Gehalte in festen Medien des Wasserkreislaufes (Klärschlamm, Gewässersediment, Boden u.a.). Die wichtigsten Verteilungswege von PAK sind in Abbildung 4-22 aufgezeigt.

Zum Aufkommen der Einzelverbindungen in Umweltmatrices wird eine Einteilung nach der Anzahl der Ringe vorgenommen. Die Verbindungen mit drei aromatischen Ringen (Phenanthren u.a.) machen dabei ca. 24 % aus, die Verbindungen mit vier Ringen (Pyren, Fluoranthen u.a.) ca. 47 %, die Verbindungen mit fünf Ringen (Benzo[a]pyren u.a.) ca. 17 % und die Verbindungen mit sechs Ringen (Benz[*g,h,i*]perylen u.a.) ca. 13 %. Diese Verteilung ist in erstaunlicher Weise bei fast allen Umweltmatrices (Straßenstaub, Straßenabfluss, Trennkanalesation, Mischwasser, Klärschlamm, Boden, Sediment) annähernd gleich. Eine Ausnahme bildet lediglich das Schmutzwasser, wo industrielle Quellen das Verteilungsmuster erheblich verändern können /Haritopoulou 1996/. Auch andere regionale Besonderheiten, wie der Anteil der PAK-Emissionen aus der Stahlproduktion, z.B. beobachtet in bestimmten Gebieten

Kanadas, können das Gesamtaufkommen und die Verteilung der Verbindungen entscheidend beeinflussen /Sharma et al. 1994/.

Ein Vorschlag zur Ermittlung von Quellen aus atmosphärischen Belastungen in Böden wurde von Dierkes /1999/ und Fleischmann und Wilke /1991/ beschrieben. Die Grundlage bildet das Verhältnis zwischen den Einzelverbindungen Ideno[1,2,3-cd]pyren, überwiegend aus Hausbrand und Industrie, und Benzo[g,h,i]perylen, überwiegend von Verkehrsemissionen. Verhältniszahlen über 1 belegen den starken Einfluss von Industrie und Hausbrand, z.B. in reinen Wohngebieten (deutlich über 4,5); Verhältnisse unter 1 zeigen die Dominanz von Verkehrsemissionen an. In Untersuchungen von Dierkes /1999/ an Autobahnböden wurden entsprechend der dominanten Verkehrsbelastung Verhältnisse von 0,9 bis 2 gefunden.

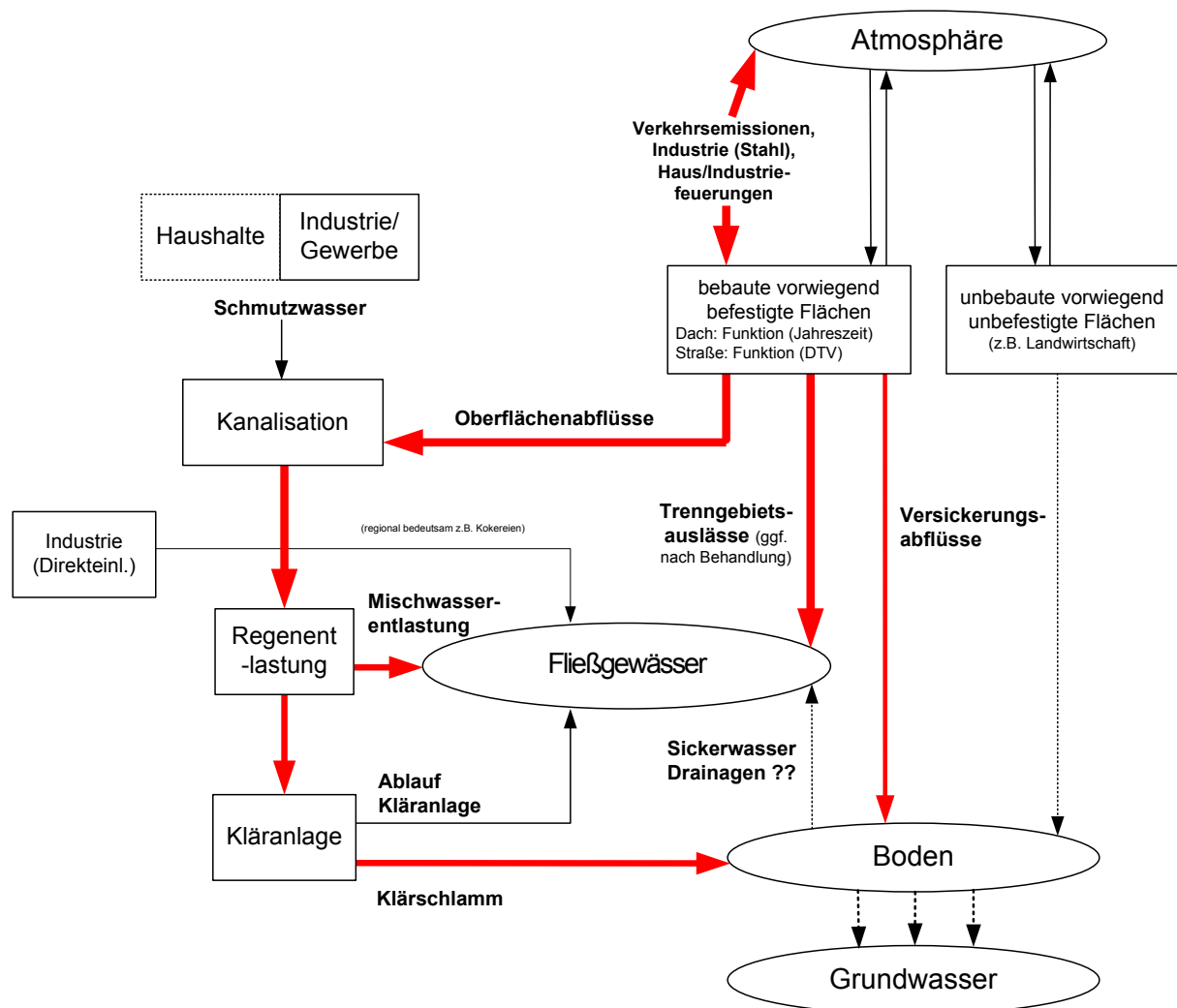


Abbildung 4-22: Quellen und Verteilung von PAK im urbanen Wasserkreislauf

Im Folgenden sollen die wichtigsten Erkenntnisse aus den Messprogrammen in Matrices des urbanen Wasserkreislaufs vorgestellt werden. Ein allgemeines Problem beim Datenvergleich ist, dass häufig verschiedene Bestimmungsmethoden angewandt und unterschiedliche Einzelverbindungen berücksichtigt wurden (siehe auch Tabelle 44 in Anhang A.2). Des Weiteren

sind die Bedingungen der Ergebnisauswertung nicht immer klar dokumentiert. So ist bei der Mittelwertbildung nicht immer eindeutig, ob ausschließlich positive Proben berücksichtigt werden oder Bestimmungsgrenzen von nicht positiven Proben einbezogen wurden. Diese Umstände werden häufig bei Vergleichsbetrachtungen außer Acht gelassen und erschweren eine umfassende Bewertung von Messergebnissen.

Als wichtiges Kompartiment zu Aufkommen und Verteilung von PAK kann die **Atmosphäre** angesehen werden. Messungen in dieser Matrix erfolgen vor allem am Schwebstaub [ng/m^3]; aus diesen Ergebnissen werden atmosphärische Depositionen [$\mu\text{g}/\text{ha a}$] berechnet. Haritopoulou /1996/ gibt PAK-Belastungen in Luftstaub von 1,91 bis $130 \text{ ng}/\text{m}^3$ an und beschreibt einen überwiegend an Partikel gebundenen Transport in der Atmosphäre. Dies führt zu dem Schluss, dass die trockene Deposition von PAK auf Oberflächen entscheidend ist. Da PAK über große Strecken atmosphärisch transportiert werden können, ist ihr Vorkommen inzwischen ubiquitär. Trotzdem existieren regionale Unterschiede, die insbesondere mit der Nutzungsart zusammenhängen. Einen weiteren wichtigen Einfluss hat die Jahreszeit; im Winter werden durch eine erhöhte Heiztätigkeit wesentlich höhere PAK-Gehalte in der Atmosphäre gemessen /Haritopoulou 1996/.

Grundsätzlich ähnliche Phänomene wurden auch in Messprogrammen zur Belastung in **Niederschlägen** beobachtet (Zusammenstellung verschiedener Werte in Tabelle 44 in Anhang A.2). Über deutliche Winterspitzen in Niederschlagsproben berichten einige Autoren /Leuenberger et al. 1988a; McVeety und Hites 1998; Manoli et al. 2000; Kiss et al. 2001 und Shu und Hirner 1997/. Dies konnte in der Untersuchung von Levsen et al. /1991/ nicht bestätigt werden; als Grund wird ein besonders milder Winter im Untersuchungsjahr angegeben. Im Spektrum der Verbindungen dominieren mit leichten Abweichungen die Substanzen Fluoranthen, Phenanthren, Benzo[g,h,i]perylen und Pyren; bei einigen Messprogrammen wird auch das vergleichsweise gut wasserlösliche Naphthalin gefunden /Manoli et al. 2000/. In Schnee- und Nebelproben wurden zum Teil extrem hohe Konzentrationen festgestellt /Leuenberger et al. 1988a/. Im Niederschlag finden sich Benzo[a]pyren-Konzentrationen von ca. 2 bis $50 \text{ ng}/\text{l}$ /ATV-DVWK AG IG-4.2 2003a/.

Eingehende Untersuchungen zur PAK-Belastung in **Dachabflüssen** wurden in Deutschland durchgeführt (andere Länder siehe Tabelle 44 in Anhang A.2). Dabei wurde deutlich, dass es eine Fülle von Einflussfaktoren gibt, die eine große Spannweite an ermittelten PAK-Konzentrationen in Dachabläufen verursachen. Insbesondere bei den PAK ist die Betrachtung der gelösten und partikulären Phase von besonderer Bedeutung. Die gelösten Anteile im Dachablauf sind im Vergleich zu den zeitgleich ermittelten Niederschlagsproben geringer, was darauf hindeutet, dass Adsorptionsprozesse auf der Dachfläche maßgeblich sind /Shu und Hirner 1997/. In dieser und weiteren Untersuchungen wurden PAK-Konzentrationen bis $2,2 \mu\text{g}/\text{l}$ in Dachabläufen gefunden, die weit über dem Grenzwert der Trinkwasser-VO von $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$ liegen. Eine Versickerung dieser Abflussart sollte daher nach Meinung der Autoren nicht ohne Vorbehandlung stattfinden /Shu und Hirner 1997/.

Weitere umfangreiche Messungen wurden in Bayreuth an Modelldächern, Realdächern und Gründächern vorgenommen /Förster 1990, Förster 1996, Förster und Herrmann 1996a und

b, Förster 1998, Förster und Knoche 1999/. Neben der Darstellung von mittleren Ereigniskonzentrationen und Ganglinien nennen die Autoren wichtige Einflussfaktoren für das Aufkommen von PAK in Dachabläufen. Zu beachten sind hierbei das Dachmaterial (Materialzusammensetzung, Alter, Rauigkeit u.a.), die physikalischen Eigenschaften des Dachs (Gefälle u.a.), das Niederschlagsgeschehen (Intensität, Vorbelastung u.a.) und weitere meteorologische Faktoren (Wind, Jahreszeit u.a.). Insgesamt wird der Abtrag von PAK von Dachflächen als transportlimitiert bezeichnet, was bedeutet, dass im Unterschied zu den materiallimitierten Transportmechanismen bei überwiegend gelösten Verbindungen PAK im Ereignisverlauf sowohl anfangsbetont, als auch mit Konzentrationsspitzen in der Mitte des Ereignisses auftreten können. Das Transportverhalten ist stark abhängig vom sich einstellenden Abfluss und von der Geometrie des Daches, d.h. es kann sowohl zu Rückhalte- als auch zu Remobilisierungsvorgängen auf der Dachfläche im Verlauf eines Ereignisses kommen. Analog zu den Untersuchungen im Niederschlag wurde auch im Dachablauf ein deutlicher Jahresgang (Winterspitze) beobachtet.

Bei Ablaufproben eines Gründaches konnte ein signifikanter Rückhalt von PAK-Verbindungen auf der Dachfläche im Vergleich zur Belastung im Niederschlag festgestellt werden /Förster und Knoche 1999/.

Die meisten Studien zur PAK-Belastung wurden an **Verkehrsflächenabflüssen** durchgeführt. In Deutschland dominieren dabei analog zu den MKW die Untersuchungen an Autobahnen; in neuerer Zeit werden allerdings auch Abflüsse von Verkehrsflächen mit geringerer Verkehrsbelastung berücksichtigt. Auch im europäischen und außereuropäischen Ausland (USA) wurden umfangreiche Messprogramme zur PAK-Belastung in Verkehrsflächenabflüssen durchgeführt (siehe Tabelle 44 in Anhang A.2).

Grundsätzlich sind Verkehrsflächenabflüsse ca. um eine Größenordnung höher belastet als Dachabflüsse und Niederschlagsproben. Dies ist durch den erhöhten PAK-Eintrag durch Verkehrsemissionen, wie Fahrbahnabrieb, Reifenabrieb, Treibstoffe u.a., zu erklären /von Arx 1999/. Weiterhin ist analog zu den bisher beschriebenen Matrices die große Spannweite an auftretenden Konzentrationen auffällig. Viele Autoren sind sich einig, dass PAK auch im Straßenabfluss bevorzugt partikulär (ca. 90 %) transportiert werden, wobei die schlecht absetzbare Feststofffraktion von 6 bis 60 µm den größten Anteil transportiert /Haritopoulou 1996/. In den gelösten Fraktionen werden vorwiegend die Einzelverbindungen Fluoren und Phenantren gefunden.

Ganglinien von PAK im Straßenabfluss verlaufen oft anfangsbetont, trotzdem treten auch Konzentrationsspitzen in der Mitte des Ereignisses auf. Eine abschließende Bewertung kann aber auf Grund geringer Daten nicht vorgenommen werden /Haritopoulou 1996/.

Die wichtigsten Einflussfaktoren sind in der Tendenz die Verkehrsbelastungen /Daub und Striebel 1995, Haritopoulou 1996/; über den Einfluss der Trockenzeit gibt es widersprüchliche Aussagen /Hewitt und Rashed 1992, Haritopoulou 1996, Neary et al. 2002/.

In Verkehrsflächenabflüssen häufig anzutreffende Einzelverbindungen sind das Fluoranthren, das Phenantren und das Pyren. In einer Untersuchung an Autobahnen von Shinya et al. /2000/ machen diese drei Verbindungen 41 bis 61 % der Gesamtbelastung aus. In dieser Studie wurde das mutagene Potenzial von Straßenabflüssen untersucht. Mutagene Effekte

im Ames-Test wurden für Fraktionen mit hohen PAK-Gehalten festgestellt, allerdings auch in Fraktionen mit bislang nicht identifizierten aromatischen Verbindungen /Shinya et al. 2000/.

Neben den Abflüssen von Dach- und Verkehrsflächen werden in den USA häufiger Abflüsse von **Mischflächen** betrachtet. Dabei ist der Übergang vom Oberflächenabfluss zum Regenwasserkanalabfluss fließend, oft werden die genaue Örtlichkeit und die Bedingungen der Probennahme nicht detailliert beschrieben. Stofflich gesehen unterscheiden sich beide Abflussarten kaum, im Regenwasserkanalabfluss kann lediglich der Fremdwassereinfluss einen verdünnenden Effekt auf die PAK-Belastung haben.

In einem umfangreichen Messprogramm von Hoffmann et al. /1984/ wurden PAK und hydrocarbons in Oberflächenabflüssen von vier verschiedenen Einzugsgebieten (Rhode Island, USA) bestimmt. Die Ganglinien von ca. 18 Ereignissen zeigten ein deutliches first-flush-Verhalten; die Einzelverbindungen Phenanthren und Fluoranthren waren dominant. Es gab keine Korrelation mit der Niederschlagsintensität und der Trockenzeit; als signifikant erwies sich die Nutzung (industriell = Autobahnen >> ländliche Nutzung). Beim Vergleich der Homologenverteilung zwischen dem Oberflächenabfluss und dem Ablauf von Kläranlagen zeigte sich, dass bei Oberflächenabflüssen höhermolekulare Verbindungen vorherrschen, da niedermolekulare Verbindungen photochemisch schon auf der Oberfläche abgebaut wurden. Bei Proben aus dem Ablauf von Kläranlagen finden sich auch niedrig kondensierte PAK (z.B. Naphthalin); diese werden überwiegend industriellen Quellen zugeordnet, die direkt in Kläranlagen gelangen und wenig vorabgebaut werden. Im Einzugsgebiet Rhode Island werden 36 % der PAK-Gewässerbelastungen den Oberflächenabflüssen zugeordnet, bezogen auf die Teilfraktion der hochmolekularen PAK sind es sogar 71 % /Hoffmann et al. 1984/.

In einem kanadischen Messprogramm überwogen neben den Verkehrsemissionen und Hausfeuerungen Emissionen aus der Stahlproduktion. Eine weitere Besonderheit bestand hier in dem stoßweisen Eintrag von PAK durch den Vorgang der Schneeschmelze. PAK werden nach dieser Beschreibung vor allem in Schneehaufen in unteren Schichten angereichert, bei eintretender Schneeschmelze gelangen sie vermehrt in den Oberflächenabfluss /Sharma et al. 1994/.

Die Effektivität von Regenklärbecken zur Behandlung von **Regenwasserkanalabflüssen** in Karlsruhe wird in der Studie von Haritopoulou /1996/ untersucht. Die Datenlage zur PAK-Belastung in Trenngebietsabflüssen wird als sehr lückenhaft beschrieben, tendenziell sind aber geringere Konzentrationen als in Straßenabflüssen zu erwarten wegen der Verdünnung durch geringer belastete Abflussarten (z.B. Dachabflüsse). Die Rückhalteleistung von Regenklärbecken ist sehr schwer pauschal zu bewerten und stark abhängig vom Abflussgeschehen, vom Einzugsgebiet und der Beckenbauweise. Während der Rückhalt von gut absetzbaren Stoffen (> 80 µm) mit 50 % relativ hoch ist, ist bei Mikroschadstoffen (Schwermetalle und PAK) lediglich mit einem Rückhalt von 20 bis 40 % zu rechnen /Haritopoulou 1996/.

In der gleichen Studie wurden Messungen zum Rückhalt von PAK in Regenüberlaufbecken zur Speicherung bzw. Behandlung von **Mischwasser** vorgenommen. Im Mischwasser werden die Abflussarten Oberflächenabfluss und Schmutzwasser vereinigt; es liegen nur äu-

ßerst wenige Messdaten zu dieser Abflussart vor. Im Schwebstoffanteil von Mischwasser werden PAK nach Untersuchungen von Kari und Herrmann /1989/ überwiegend in den Schlufffraktionen (2 bis 63 µm) transportiert, diskutiert wird auch eine Adsorption an organische Überzüge der Schlufffraktion. Ähnlich wie beim Regenklärbecken sind auch beim Regenüberlaufbecken die Rückhalteleistungen äußerst unterschiedlich (20 bis 80 %) und stark abhängig vom Niederschlagsgeschehen /Haritopoulou 1996/. Gerade in Mischwasserüberläufen sind bislang sehr wenige Untersuchungen durchgeführt worden; wegen des potenziellen hohen Beitrags zu Gewässerbelastungen sollte dieser Eintrag zukünftig genauer betrachtet werden.

Für die PAK-Belastung in häuslichem **Schmutzwasser** als einer der Komponenten des Mischwassers sind Einträge aus Spülwässern, Putzwässern und Lebensmittelresten verantwortlich. Die durchschnittliche Aufnahme pro Einwohner und Tag wird mit ca. 5,0 µg/ E*d, die Abgabe mit ca. 2,0 bis 3,5 µg/E*d angegeben /Koppe und Stozek 1998/. Im Schmutzwasser von industriellen Kläranlagen bestimmter Branchen (z.B. Kokereien) können die Konzentrationen wesentlich höher sein /ATV-DVWK AG IG-4.2 2003a/.

Eine Untersuchung aus Frankreich zeigt, dass die PAK-Belastung im Zulauf der Kläranlage bei Regenwetterbedingungen stark erhöht ist. Dies wird als Hinweis auf die große Bedeutung der PAK-Belastungen in Oberflächenabflüssen gewertet /Blanchard et al. 2001/.

Insgesamt liegen aber äußerst wenige Messungen zur PAK-Belastung im Schmutzwasserabfluss bzw. im Zulauf von Kläranlagen vor /Manoli und Samara 1999, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

Grundsätzlich können PAK in der **Kläranlage** durch die Prozesse der Feststoffentfernung und des biologischen Abbaus zurückgehalten werden. Die Untersuchungsergebnisse zum möglichen biologischen Abbau in der biologischen Stufe der Kläranlage sind uneinheitlich und abhängig von der Betrachtung der Einzelverbindungen. So berichten Prechtl und Bischof /1998/ von einem ca. 38 %igen PAK-Abbau in einer Kläranlage mit Aerob-Thermophiler-Schlammbehandlung (ATS). Insbesondere diejenigen PAK mit wenigen aromatischen Ringen (z.B. Naphthalin) scheinen sich unter aeroben Bedingungen mikrobiell abzubauen zu lassen /Kollotzek et al. 1998, Bedding et al. 1995a und b, zitiert in Langford und Lester 2003/. Andere Autoren gehen davon aus, dass die Hauptrückhaltewirkung in der Adsorption an den Schlamm besteht, dem biologischen Abbau (aerob/anaerob) wird nur eine geringe Bedeutung zugemessen /van Luin und van Starckenburg 1984, Byrns 2001/. Teilweise wurde sogar eine Zunahme der PAK-Belastung in der Belebungsstufe beobachtet; als Ursache wird eine biosynthetische Bildung diskutiert /Haritopoulou 1996/. In Untersuchungen auf verschiedenen Kläranlagen wurde für Benzo[a]pyren eine Rückhalteleistung von 68 bis 99 % (Mittelwert 88 %) ermittelt /Rippen 1987/.

Auch aus Modellrechnungen ergibt sich entsprechend den hohen log K_{ow} Werten von PAK ein Rückhalt (bis über 90 % bezogen auf den Vergleich zwischen Zu- und Ablauf der KA) hauptsächlich über den Schlammpfad /Byrns 2001/.

Messungen von Konzentrationen in **Klärschlämmen** bestätigen den Weg von PAK vom Zulauf der Kläranlage in die Feststoffmatrix. Unter den anaeroben Bedingungen der Klärschlammfäulung werden PAK in der Regel nicht abgebaut. Seit den 80er Jahren ist mit Ausnahme der durch Kokereiabwässer besonders hoch belasteten Schlämme eine Reduktion der PAK-Gehalte in Deutschland zu verzeichnen, die sich allerdings in den letzten 10 Jahren nicht weiter fortsetzt /UMK-AG 1997, UBA 1998, ATV-DVWK AG IG-4.2 2003a/. Nach neuen Untersuchungen aus Nordrhein-Westfalen erreichen einige Klärschlämme den in neuester Zeit diskutierten Vorgabewert von 10 mg/kg TS (Summe 16 PAK) der AG der LAWA, LAGA, LABO und LAI zur „Harmonisierung bodenbezogener Werteregulungen“ /Stock et al. 2002/.

Als Leitsubstanz bei der Bewertung von PAK-Gehalten in Klärschlämmen wird das Benzo[a]pyren genannt; für diese Verbindung muss von reproduktionstoxischen und mutagenen Wirkungen am Menschen ausgegangen werden /UMK-AG 1997/. Deshalb wurde das Benzo[a]pyren als Stoff von vorrangiger Relevanz für das Aufkommen in Klärschlamm eingeordnet /UMK-AG 1997/. Als Grenzwert für die Klärschlamm-VO wurde die Gruppe der PAK verschiedentlich diskutiert. Aufgrund eines geringen Transfers vom Boden in die Pflanze (3 bis 12 %) bei ordnungsgemäßer Anwendung /Brauer 1996/ wurde bis heute keine Notwendigkeit für die Festsetzung von Grenzwerten gesehen /Bundesumweltministerium 1999/. Lediglich die Direktaufnahme durch Weidetiere vom Boden wird erörtert; dieser Eintragungspfad wird aber durch das Anwendungsverbot von Klärschlamm auf Dauergrünland bereits jetzt unterbunden /Kollotzek et al. 1998/.

Die zusätzliche Belastung des **Bodens** mit Benzo[a]pyren (B(a)P) nach landwirtschaftlicher Klärschlammverwertung wurde von der ATV-DVWK Arbeitsgruppe IG-4.2 berechnet. Bei einer Festsetzung eines mittleren B(a)P-Gehaltes im Klärschlamm von 0,6 mg/kg TS und der Annahme einer Ausbringungsmenge von 5 t/ha innerhalb von drei Jahren ergibt sich eine zusätzliche B(a)P Belastung von 1,0 g/ha*a. Verglichen mit der atmosphärischen Belastung aus der Luft von 0,135 bis 0,77 g/ha*a ist dies ein bedeutender Eintrag. Die Erhöhung der B(a)P-Konzentration im Boden beträgt bei einer Einarbeitungstiefe von 10 cm 0,5 µg/kg TS; bei der Summe an PAK liegt dieser Wert bei 5 µg/kg TS. Vergleicht man diesen Wert mit den „normalen“ PAK-Belastungen von Böden (B(a)P: 10 bis 100 µg/kg TS, Summe PAK: 100 bis 1.000 µg/kg TS) so wird diese Aufstockung als akzeptabel bewertet /ATV-DVWK AG IG-4.2 2003a/.

Nach Untersuchungen von Thornton et al. /2001/ sind PAK-Gehalte grundsätzlich in **Oberflächengewässern** stark rückläufig. So wurde im Rhein von 1985-1996 ein Rückgang der Belastung um über 90 % beobachtet. Trotzdem werden auch heute noch erhöhte Gehalte festgestellt. So ergeben sich in einem neuen Messprogramm in Oberflächengewässern in Nordrhein-Westfalen (Rhein, Ems, Weser, Maas) für die Mittelwerte von verschiedenen PAK-Einzelstoffen in drei Fließgewässern Überschreitungen der Qualitätszielvorgaben nach der NRW-Gewässerqualitätsverordnung /Vogt 2002/.

Bei den Quellen spielen Einträge aus den urbanen Systemen eine große Rolle. Im Stadtgebiet Karlsruhe stammen nach überschläglichen Berechnungen 37 % der PAK-Frachten im betrachteten Fließgewässer von Oberflächenabflüssen (Trennsystem), 22 % von Kläranlagenabläufen und 41 % aus der Mischwasserentlastung /Haritopoulou 1996/.

In **Grundwässern** werden PAK meist nur an industriellen Standorten in höheren Konzentrationen gefunden. Dies liegt daran, dass sie durch ihren überwiegend partikulären Transport bei der Bodenpassage gut zurückgehalten werden. Unter bestimmten Bedingungen können aber einige Verbindungen in das Grundwasser penetrieren. So können niederkondensierte Vertreter durch sog. "Mitlöseeffekte" in das Grundwasser trotz geringer Wasserlöslichkeit gelangen /Haritopoulou 1996/.

Neuere Daten zu Grundwasserbelastungen liegen aus Baden-Württemberg vor /LfU Baden-Württemberg 2001/. Positive Befunde, hauptsächlich Fluoranthen, werden im Bereich von Altablagerungen und Deponien detektiert. Landesweite Grenzwertüberschreitungen (Trinkwasser-VO) sind allerdings relativ gering.

Der Verkehr ist ein wichtiger Herkunftsbereich für PAK. Dementsprechend existieren viele Messprogramme zu PAK-Gehalten im Niederschlagswasser und den Oberflächenabflüssen, insbesondere in den Straßenabflüssen. Vergleichsweise wenige Untersuchungen sind verfügbar zu Belastungen in Schmutzwasser bzw. Mischwasser.

Unter den wichtigsten Aufnahmekompartimenten, die durch ihren Feststoffcharakter als Senke für PAK fungieren, zeigt der Boden die geringsten Gehalte. Dagegen sind die PAK-Konzentrationen im Klärschlamm immer noch sehr hoch (siehe Abbildung 4-23).

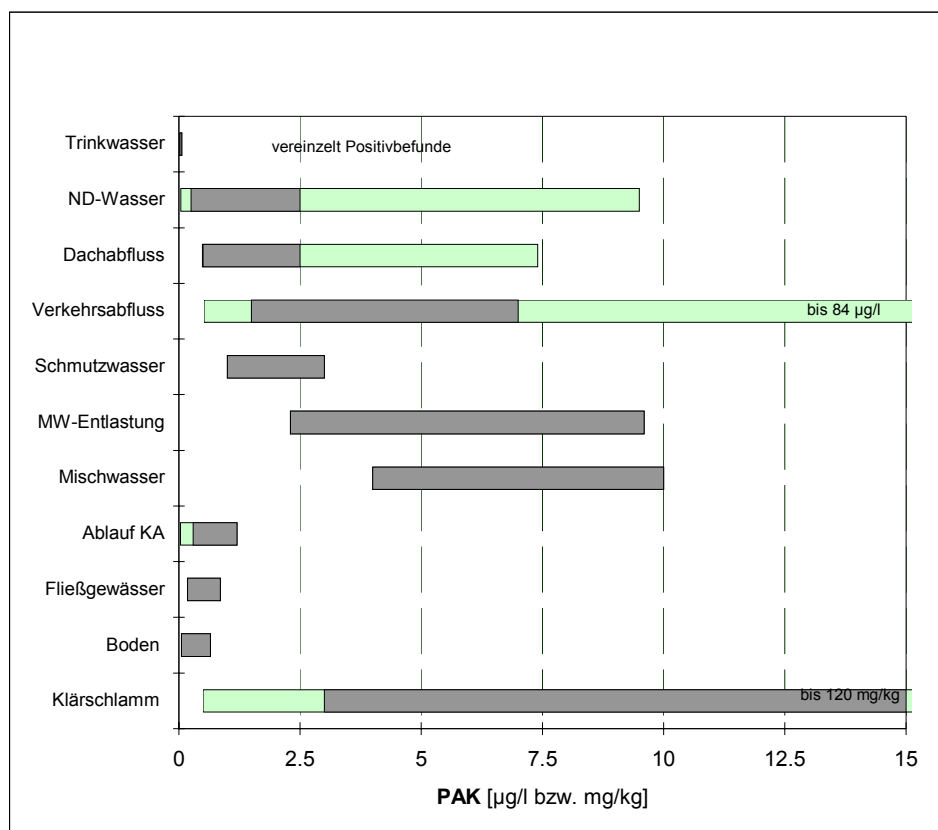


Abbildung 4-23: Aufkommen von PAK in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (n=1); Niederschlagswasser (n=8); Dachabfluss (n=6); Verkehrsflächenabfluss (n=19); Schmutzwasser (n=4); Mischwasserentlastungsabfluss (n=4); Mischwasser (n=4); Ablauf KA (n=7); Fließgewässer (n=1); Boden (n=4); Klärschlamm (n=8)

Fazit

Die PAK gelten als toxikologisch äußerst relevante Substanzgruppe. Insbesondere das Benzo[a]pyren wird als Leitsubstanz genannt. Bei dieser Verbindung muss von reproduktionstoxischen und mutagenen Wirkungen am Menschen ausgegangen werden. Deshalb wird die Relevanz für viele Umweltkompartimente, z.B. in Bezug auf die Klärschlammbelastung, sowohl für Gruppe PAK als auch für Benzo[a]pyren als hoch eingestuft.

Der Haupteintragspfad für Oberflächen und Böden ist die Atmosphäre. Ein deutliches Zeichen hierfür ist die analoge Verteilung der PAK-Verbindungsklassen nach der Anzahl der Ringe. Mit Ausnahme des Schmutzwassers, hier dominieren vermutlich industriebedingt im stärkeren Ausmaß die dreiringigen Verbindungen, ergibt sich bei allen anderen Matrices (Luft, Dachabfluss, Straßenabfluss, Klärschlamm, Boden u.a.) ein ähnliches Ringverteilungsmuster /Haritopoulou 1996/.

Die atmosphärische Deposition von PAK ist in städtischen höher als in ländlichen Einzugsgebieten und überwiegend bedingt durch die trockene Deposition. Die Hauptquellen, gemessen an der Summe PAK, sind Kleinf Feuerungsanlagen (Hausbrand), Großfeuerungsanlagen, Industrie- (Stahl) und Verkehrsemissionen.

Ein wichtiger Eintragspfad für Gewässer sind die Oberflächenabflüsse, insbesondere die Verkehrsflächenabflüsse. Die Messprogramme befassen sich vorwiegend mit dieser Abflussart; die Haupteinflussfaktoren sind in der Tendenz die Verkehrstärke und das Niederschlagsgeschehen. Für Dachabflüsse werden als maßgebliche Einflussfaktoren die Jahreszeit, die atmosphärische Grundbelastung und das Niederschlagsgeschehen genannt.

Nach dem Aufkommen von PAK in Oberflächenabflüssen und Niederschlag können graduell unterschieden werden: Verkehrsflächenabflüsse mit hoher Verkehrsbelastung > Verkehrsflächenabflüsse mit niedriger Verkehrsbelastung > Dachabflüsse > Niederschlag.

Der partikuläre Transport ist insbesondere bei den Straßenabflüssen vorherrschend; das gilt vor allem für die höher molekularen Verbindungen. Die gelöste Fraktion spielt eine größere Rolle bei den niedermolekularen Verbindungen und den Dachabflüssen /Wachter und Herrmann 2002/. Für die PAK kann insgesamt von einem überwiegend an Partikeln gebundenen Transport ausgegangen werden. Dadurch werden PAK aus Kläranlagen vorwiegend mit dem Klärschlamm ausgetragen.

Zusammen mit dem Schmutzwasser kann im Mischsystem die Mischwasserentlastung bedeutend für den Eintrag in Gewässer sein. Hierzu sind bislang äußerst wenige Messungen durchgeführt worden. Für Trenngebiete und die Regenwasserkanalabflüsse, ggf. nach Behandlung in Regenklärbecken, liegen ebenfalls sehr wenige Untersuchungsergebnisse vor.

4.5.3 AOX

Der Summenparameter AOX umfasst alle halogenorganischen Verbindungen, die nach bestimmten Bedingungen einer Analyseverfahren (DIN 38414 H18) gemeinsam detektiert werden. Die Summe an Organylhalogenen, die an Aktivkohle adsorbierbar sind und deren Halogenatome nach anschließender Verbrennung mikrocoulometrisch erfasst werden, nennt man **AOX (Adsorbierbare Organische Halogenverbindung)**. Das **X** steht dabei für die Halogene Chlor, Brom und Jod, wobei die Chlorverbindungen in der Regel dominant sind. Neben dem AOX wird teilweise der **EOX**, der **Extrahierbare Organische Halogenanteil** bestimmt (DIN 38414 S17). Bei diesem Verfahren wird vorwiegend das n-Hexan verwendet, das aus den Umweltmedien die unpolaren extrahierbaren Organylhalogene herauslöst. Als weiterer Parameter wird der **POX (Purgable Organic Halogens)** bestimmt, in dem die ausblasbaren flüchtigen organischen Halogene zusammengefasst werden (DIN 38414 H25 Entwurf).

Wichtige Stoffeigenschaften und Wirkungen

Da nur ca. 10 % der AOX-Verbindungen Einzelsubstanzen zuzuordnen sind, lassen sich Aussagen zu physikalisch/chemischen Eigenschaften, zur Persistenz und Bioakkumulation nur schwer formulieren. Des Weiteren können mögliche Wirkungen (human- oder ökotoxologisch) schwer abgeschätzt werden. Es besteht nach mehreren Untersuchungen keine Korrelation zwischen dem AOX-Gehalt und der toxischen Wirkung an Fischen, Bakterien, Algen und Daphnien /ATV-DVWK KA-3 2002, Schulz 1998/.

Trotz der in letzter Zeit für einige Abwasserarten beschriebenen Probleme mit der korrekten Bestimmung wurde der AOX-Parameter als sogenannter Screening-Parameter in einige Umweltregelungen eingeführt (s.u.) /ATV-DVWK KA-3 2002/.

Nach der Relevanz für die Klärschlammbelastung wird der AOX in die Klasse I (Stoffe mit vorrangiger Relevanz) wegen hoher Gehalte in Klärschlämmen und der Bedeutung als Indikatorparameter eingeordnet /UMK-AG 1997/.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Neben zahlreichen Regelungen zur Begrenzung der Emissionen von halogenorganischen Einzelverbindungen (z.B. PCP-Verbots-VO) sind auch die Summenparameter AOX und EOX in einigen Regelungen aufgeführt.

So wurde der AOX in die Liste der zu meldenden Schadstoffe im Kompartiment Wasser zur Erstellung eines Europäischen Schadstoffregisters (EPER) aufgenommen /EU Kommission 2000/.

AOX-Verbindungen müssen nach dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG) nach dem Stand der Technik behandelt werden /WHG 2002/. 1990 wurde der AOX als Schwellenwert (100 µg/l bzw. 10 kg/a) im Abwasserabgabengesetz aufgenommen; seitdem sind deutliche Reduktionen der Konzentrationen in Fließgewässern und zeitlich verzögert im Grundwasser erkennbar /AbwAG 2001/.

Für Indirekteinleiter wird ein AOX-Wert von 1.000 µg/l im ATV Arbeitsblatt 115 genannt, des Weiteren sind die Grenzwerte für Abwässer verschiedener Herkunftsbereiche nach der Abwasserverordnung zu beachten /ATV-DVWK KA-3 2002/.

Zur Regelung der landwirtschaftlichen Verwertung von kommunalem Klärschlamm wird in der entsprechenden Verordnung ein AOX-Grenzwert von 500 mg/kg TS festgelegt /AbfKlärV 1992/. Dieser Grenzwert entspricht der Regelung im neuen „Working Document on Sludge“ der EU /EU 2000a/.

Für Fließgewässer wurden von der LAWA Vorgaben für AOX-Belastungen formuliert, wobei die Güteklassen I (sehr gering belastet) bis IV (sehr hoch belastet) unterschieden werden. Die Zielvorgabe für die Güteklasse II (mäßige Belastung) liegt bei 25 µg/l AOX /LAWA 1998b, Rocker 1999/. In Nordrhein-Westfalen wurde in den 1991 eingeführten Allgemeinen Güteanforderungen für Fließgewässer (AGA) eine Zielvorgabe für Klasse II von 40 µg/l AOX festgelegt /Rothe et al. 1999/.

Von einem Arbeitskreis in Österreich (AK CHÜZ Arbeitskreis Chemie Überwachung Ziele) zur Umsetzung der EG-WRRL wird für Oberflächengewässer eine Umweltqualitätsnorm von 50 µg/l (AOX) und 10 µg/l (POX) vorgeschlagen /AK CHÜZ 2003/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Allgemein gelten Organylhalogene als vom Menschen erzeugte Verbindungen; ein bekanntes Beispiel ist die Gruppe Dibenzodioxine, es existieren aber auch natürlich gebildete Organylhalogene, die vor allem in Gewässern (Huminstoffe u.a.) anzutreffen sind.

Historisch gesehen wurde der AOX als Umweltqualitätsparameter eingeführt aufgrund der verstärkten Einleitung von halogenorganisch belasteten Industrieabwässern der Chemie- (Produktion chlorhaltiger Verbindungen) und Papierindustrie (Chlorbleiche) in die Gewässer. Insbesondere die Cyanidoxidation mit Chlorbleichlauge in der Metallverarbeitung führt zu sehr hohen AOX-Werten in Abläufen von Industriebetrieben /Klopp und Kornatzki 1987/. In kommunale Abwässer können sowohl leichtflüchtige Halogenverbindungen (z.B. Chloroform) als auch schwerflüchtige Halogenverbindungen (z.B. Pestizide, Chlorparaffine) gelangen.

Als Ursachen werden verschiedene Quellen genannt, z.B. Abschwemmungen von Polyvinylchlorid(PVC)-Verbindungen (s.u.). Als weitere Einträge in die Abwasserentsorgungssysteme werden Röntgenkontrastmittel (jodierte AOX(AOI)-Verbindungen) bei Indirekteinleitung von Krankenhäusern (s.u.) angegeben. Da der AOX ein Summenparameter ist, kommen je nach Einzelfall unterschiedliche Zusammensetzungen und Quellen in Frage.

In den **Niederschlag** gelangen AOX-Verbindungen aus dem atmosphärischen Transport; mittlere Konzentrationen liegen zwischen 9 und 29 µg/l (siehe Tabelle 44 in Anhang A.2). Bei Untersuchungen in Niedersachsen /Fokhul 1999/ wurden im Sommer tendenziell höhere Konzentrationen als im Winter im Niederschlag gemessen. Als Ursachen werden die höheren Temperaturen und damit höheren Emissionen von AOX und das zeitliche Zusammentreffen von Niederschlägen und Applikationszeiträumen für bestimmte chlororganische Pestizide genannt /Fokhul 1999/.

In Bayreuth wurden umfangreiche Untersuchungen zum AOX-Gehalt in Niederschlag und in **Dachabflüssen** durchgeführt /Förster und Herrmann 1996a, Förster 1998/. Dabei wurden zum einen Modelldächer von ca. 8 m² und zum anderen reale Dachflächen beprobt. Trotz der heterogenen Ergebnisse zeigte sich, dass im Unterschied zur oben beschriebenen Studie tendenziell im Winter höhere Konzentrationen (48 bis 65 µg/l) als im Sommer (10 bis 20 µg/l) auftraten. Weiterhin wiesen einige Dachabläufe geringere Konzentrationen als im Niederschlag auf, was auf Adsorptionsprozesse von AOX-Verbindungen hindeutet. In anderen Dachabläufen, vor allem in der Innenstadt von Bayreuth, wurden deutlich höhere AOX-Konzentrationen als im Regenwasser gemessen; hier werden anthropogene Quellen der Innenstadt als maßgeblich vermutet /Förster 1998/. Auch in Hamburg wurden signifikante AOX-Konzentrationen in Dachabflüssen gefunden, bis 650 µg/l bei einem Mittelwert von 87 µg/l (siehe Tabelle 44 in Anhang A.2). Die Autoren schließen daraus, dass Dachabflüsse einen erheblichen Beitrag zur Gewässerbelastung ausmachen können und ordnen diesem Summenparameter bei der Beurteilung von Dachabflüssen eine hohe Priorität ein /Büchner und Opfermann 1989/.

In detaillierten Messungen in **Straßenabflüssen** in Bayreuth wurden neben mittleren Ereigniskonzentrationen (ca. 650 µg/l Gesamt-AOX) auch Ganglinien von löslichen Anteilen an AOX untersucht /Herrmann et al. 1992/. Dabei zeigten sich deutliche first-flush-Effekte analog zu dem Parameter DOC. Für AOX-filtrierte wird ein materiallimitierter Transport von Straßen postuliert, was auch in einer schnellen Abnahme der Konzentration während des Ereignisses, von 1.750 µg/l auf 130 µg/l, erkennbar ist.

Die Verteilung der AOX-Quellen im häuslichen **Schmutzwasser** war Gegenstand einer Studie von Schulz /1998/. Es zeigte sich, dass neben den Wasch- und Reinigungsmitteln (10 bis 20 %), den Ausscheidungsprodukten (ca. 10 %), den Eluaten aus papierhaltigen Feststoffen (1 bis 5 %) und der Trinkwasserwasseraufbereitung (1 bis 10 %) der größte Anteil auf die nicht näher identifizierbare Fraktion (mind. 55 %) entfällt. Bei genaueren Betrachtungen wird ein AOX-Bildungspotenzial im Kanal aus der Reaktion von chlorhaltigen Reinigungsmitteln und dem organischen Anteil des Abwassers im Kanal deutlich. In Laborversuchen mit mehreren im Abwasser vorkommenden Modellverbindungen (Phenol, Ölsäure, Indol u.a.) und addierten chlorierten Haushaltsreinigerchemikalien (Hypochlorit, Dichlorisocyanursäure u.a.) konnte Schulz /1998/ eine merkliche AOX-Bildung im Labor nachweisen. Selbst chlorfreie Bleichmittel in Waschmitteln konnten zusammen mit dem Bleichaktivator Tetraacetylen-diamin (TAED) zu Peroxisäuren reagieren. Aus diesen kann mit dem in großen Mengen vorkommenden Chlorid ein Chlorierungsreagenz gebildet werden, das zusammen mit Phenol zu chlorphenolischen Verbindungen - also AOX - reagiert. Ein beträchtliches AOX-Bildungspotenzial konnte auch in realen Abwasserproben bestätigt werden. So wurden in Abläufen von Spülmaschinen bis zu 500 µg/l AOX gemessen, was auf die Bildung von AOX aus den chlorabspaltenden Reinigerverbindungen und der organischen Substanz der Nahrungsmittelinhaltsstoffe zurückgeführt wird /Schulz 1998/.

Bei Indirekteinleitung von Krankenhausabwässern können jodierte organische Verbindungen (verschiedene Röntgenkontrastmittel) einen entscheidenden Beitrag zum AOX im kommunalen Abwasser liefern /Jekel und Wischnack 2000/. Der Anteil des sog. AOI (jodierte halogenorganische Verbindungen) am gesamten AOX kann hier bis zu 60 % im Schmutzwasser

ausmachen /Jekel 1998/. Die Untersuchung der Molekülgrößenzusammensetzung zeigte einen hohen Anteil an niedermolekularen Verbindungen (< 1.000 MG), wie sie auch in den meisten Röntgenkontrastmitteln (700-900 MG) vorkommen /Kümmerer 2001c/. Bundesweit wurden 1996 360 t/a Röntgenkontrastmittel eingesetzt; ihre Abbaubarkeit gilt unter den Bedingungen der Klärwerkspassage als gering. In einer Berliner Kläranlage wurde für AOI eine Rückhalteleistung von < 8 % ermittelt /Jekel und Wischnack 2000/. Ca. 90 % der AOI-Verbindungen werden in der Klärwerkspassage in Metaboliten umgewandelt, die nicht mineralisiert werden und deren ökotoxisches Potenzial bislang völlig unbekannt ist /Jekel 1998/.

Allgemein kann abgeleitet werden, dass 40 bis 70 % des AOX in der **Kläranlage** eliminiert werden. Dabei wird von einem überwiegenden Rückhalt durch Adsorption an den Schlamm ausgegangen, der biologische Abbau wird als gering eingeschätzt. Im Zulauf einer Kläranlage sind nach Untersuchungen von Schulz /1998/ 50 bis 70 % des AOX an Partikel gebunden. Der Anteil an leichtflüchtigen AOX-Verbindungen, ausgedrückt als POX, ist mit < 3 % sehr gering /Dierschke et al. 1994, Schulz 1998/.

In einer Kläranlage (125.000 EW) wurde mit Hilfe einer Bilanz die Verteilung von AOX-Substanzen innerhalb der Kläranlage unter Einbeziehung des Rechen-, des Sandfanggutes und der restlichen Schlammmatrices untersucht. Es zeigte sich, dass weniger als 10 % der AOX-Fracht im Rechen- und Sandfanggut verbleiben. Der Hauptteil der Zulauffracht an AOX verteilt sich im Kläranlagensystem zu je einem Drittel auf den Primärschlamm, auf den Überschussschlamm und den Ablauf der Nachklärung /Schäfer und Hoffmann 1998/.

Diese Ergebnisse weisen auf eine Anreicherung von AOX-Verbindungen im **Klärschlamm** hin. In kommunalen Klärschlämmen gelten bundesweit Konzentrationen von 200 bis 400 mg/kg TS als „normale“ Belastungen, wobei 90 % der Messwerte unterhalb von 400 mg/kg TS liegen /Bundesumweltministerium 1999/. Auch neuere Messungen aus Nordrhein-Westfalen zeigen, dass die AOX-Gehalte deutlich unter dem Grenzwert der Klärschlamm-VO von 500 mg/kg TS liegen /Stock et al. 2002/. Der mit n-Hexan extrahierbare Anteil an Halogenverbindungen (EOX) beträgt in Klärschlämmen ca. 2,5 bis 5 % des Gesamt-AOX /Schulz 1998/.

Als mögliche Quellen in Klärschlämmen und Abwasser werden PVC-Einträge diskutiert. PVC (Polyvinylchlorid) hat einen hohen Chlorgehalt (bis 57 %) und ist eine organische Verbindung, deshalb ist grundsätzlich ein Anteil an der AOX-Belastung im Abwasser und Klärschlamm denkbar. Mit einer neu entwickelten Methode wurden PVC-Gehalte (NMR-Methode) im Klärschlämmen gemessen und auf theoretische AOX-Gehalte umgerechnet /Mertens 1996/. Dabei ergeben sich zum Teil sehr hohe rechnerische AOX-Gehalte in Klärschlämmen. In der Untersuchung konnte bereits ein Indirekteinleiter, eine Speditionsfirma mit Lagerung und Umschlag von Kunststoffen, insbesondere PVC-Produkten, als Hauptverursacher der AOX-Belastung im kommunalen Klärschlamm ermittelt werden /Mertens 1996/. Denkbar sind AOX-Einträge in das Kanalnetz durch PVC aus Reinigungsvorgängen (z.B. Spülen von mit PVC beladenen Silofahrzeugen). Ebenso kann PVC, und damit AOX, durch Abtragsvorgänge von Betriebsflächen über Oberflächenabflüsse in den Mischwasserkanal gelangen /Mertens 1996/.

Die AOX-Belastung deutscher **Fließgewässer** wurde in einer Studie der LAWA entsprechend der LAWA-Güteklassifikation eingeteilt. Danach war die AOX-Belastung an 9 % der Messstellen sehr gering (I-II) ($< 10 \mu\text{g/l}$), an 43 % lag eine mäßige Belastung vor (II) ($< 25 \mu\text{g/l}$). An 30 % der Messstellen wurde eine deutliche (II-III) ($< 50 \mu\text{g/l}$), an 11 % eine erhöhte (III) ($< 100 \mu\text{g/l}$) und an 7 % eine hohe Belastung (III-IV) ($< 200 \mu\text{g/l}$) festgestellt. Eine sehr hohe Belastung (IV) konnte in keinem Fall nachgewiesen werden /LAWA 1998b/.

Insgesamt haben die AOX-Gehalte in Fließgewässern in den letzten Jahren deutlich abgenommen. So gingen im Rhein die durchschnittlichen AOX-Konzentrationen von $94 \mu\text{g/l}$ im Jahr 1985 auf $11 \mu\text{g/l}$ im Jahr 2000 zurück /ATV-DVWK KA-3 2002/.

Eine Abschätzung der Haupteinträge an AOX in deutsche Fließgewässer wurde von Böhm et al. /2000/ vorgenommen. Danach haben industrielle ($416,9 \text{ t/a}$) und kommunale ($419,9 \text{ t/a}$) punktuelle Quellen ungefähr die gleiche Bedeutung. Die diffusen Quellen, zu denen hier auch die Einträge aus den urbanen Flächen (Trenngebietseinleitungen und Mischwasserüberläufe) zählen, spielen nach Meinung der Autoren keine Rolle bei der Ermittlung der Hauptfrachten an AOX in deutsche Fließgewässer /Böhm et al. 2000/.

In Nordrhein-Westfalen wurde ebenfalls versucht, die Haupteinträge an AOX nach punktuellen Quellen (Abläufe kommunaler und industrieller Kläranlagen) und diffusen Quellen (Einträge der Kanalsysteme) zu unterscheiden. Durch die Annahme von sehr niedrigen AOX-Werten im Oberflächenabfluss (10 bis $21 \mu\text{g/l}$) und einem hohen Anteil an industriellen Einleitern wird die Bedeutung der Einträge durch Trenngebietsabflüsse und Mischwasserüberläufe, bezogen auf die Jahresfracht, als gering eingestuft /MUNLV NRW 2000/. Allerdings ist hierzu zu sagen, dass die Konzentrationsannahmen zum Oberflächenabfluss sehr gering sind; in anderen Untersuchungen werden mittlere AOX-Gehalte bis über $600 \mu\text{g/l}$ gefunden, ebenso können in anderen Einzugsgebieten die industriellen Einleiter weniger dominant sein. Es ist somit durchaus möglich, dass die Einträge aus den Kanalsystemen signifikante Beiträge zur AOX-Frachtbelastung der Gewässer leisten. So berichten Klopp und Kornatzki /1987/ von einem sehr hohen Anteil (ca. 50 %) der niederschlagsbedingten AOX-Gewässereinträge in die Ruhr. In dieser Studie wird dem Oberflächenabfluss eine wesentlich höhere AOX-Konzentration von rund $100 \mu\text{g/l}$ zugeordnet.

Mit den möglichen Quellen und der Zusammensetzung von AOX in **Grundwässern** beschäftigt sich eine Studie aus Niedersachsen /Fokhul 1999/. Als auffällige Tatsache wird zunächst beschrieben, dass die Konzentrationen in Grundwässern oft höher als die Konzentrationen von Niederschlagsproben liegen. Dieser Effekt ist ungewöhnlich, da viele Schadstoffe einer Eliminierung bei Durchsickerung durch den Boden unterliegen. Die Autorin geht daher davon aus, dass lokale Quellen, z.B. aus verschiedenen chlorhaltigen Pestiziden, einen erhöhten Anteil an AOX im Grundwasser ausmachen. Mit Hilfe einer Methode zur Trennung der AOX-Verbindungen nach der Größe wird gezeigt, dass ein Großteil der AOX-Substanzen (57 %) eine höhermolekulare Struktur, wie sie auch bei Pestiziden auftritt, aufweist. In Abwasser und Abläufen von Kläranlagen ist dieses Verhältnis genau umgekehrt, hier sind 70 bis 80 % der AOX-Verbindungen niedermolekular /Fokhul 1999/.

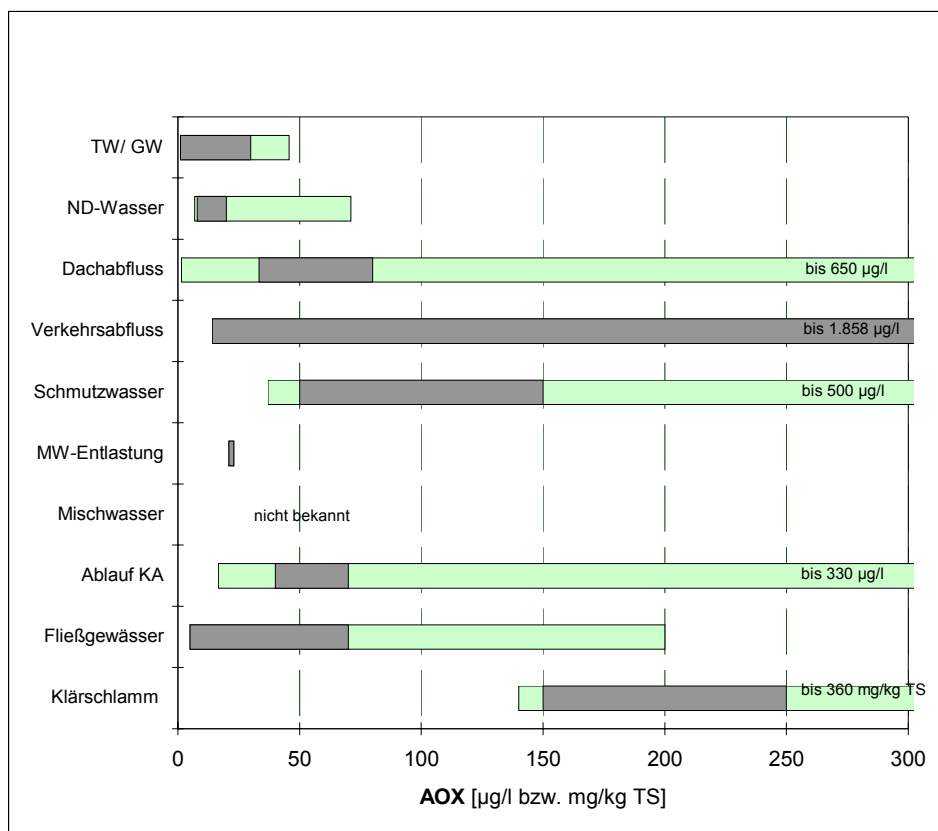


Abbildung 4-24: Aufkommen von AOX in verschiedenen Matrices. TW (Trinkwasser)/ GW (Grundwasser) (n=9), Niederschlagswasser (n=7), Dachabfluss (n=3); Verkehrsflächenabfluss (n=4); Schmutzwasser (n=6); MW-Entlastungsabfluss (n=2); Ablauf KA (n=8); Fließgewässer (n=5); Klärschlamm (n=7)

Fazit

Der AOX ist ein Summenparameter, der keine direkten Aussagen zu möglichen Wirkungen zulässt, trotzdem hat er seine Berechtigung als Screening-Parameter.

Auf Grund der Auflistung in abwasserrelevanten Regelungen wurden insbesondere im gewerblichen Bereich der Indirekteinleiter viele Maßnahmen zur Reduktion vollzogen, die bereits Auswirkungen zeigen. So wird in Deutschland seit Jahren von sinkenden AOX-Gehalten in Fließgewässern, Grundwässern und Klärschlämmen berichtet.

Vereinzelt werden ungewöhnlich hohe AOX-Gehalte im Zulauf von Kläranlagen gemessen. Sie können, wenn sie durch jodierte AOI-Verbindungen hervorgerufen werden, auf Krankenhäuser mit radiologischen Abteilungen, radiologische Praxen oder Röntgenkontrasthersteller im Einzugsgebiet hindeuten.

Wegen der Auflistung in vielen umweltrechtlichen Regelungen ist die Datenlage zum Aufkommen im Ablauf von Kläranlagen und in Klärschlämmen vergleichsweise gut.

Im Unterschied hierzu sind nur sehr wenige Daten zu Belastungen in Oberflächenabflüssen und den direkten Gewässereinträgen aus dem Kanalnetz (Trenngebietsauslässe, Mischwas-

serentlastungen) verfügbar. Die Bedeutung dieser Einträge wird in der Literatur sehr unterschiedlich gesehen.

Einige Autoren messen den Kanalsystemen nur eine geringe Bedeutung bei; allerdings spielen in den von ihnen betrachteten Einzugsgebieten noch industrielle Einleiter eine große Rolle und die Annahmen zur AOX-Konzentration im Oberflächenabfluss sind sehr gering.

Andere Untersuchungen zeigen sehr hohe Konzentrationen z.B. in Straßenabflüssen, so dass unter anderen Bedingungen der Anteil der Regenentlastungen an der Gesamtemission aus Kläranlage und Regenentlastung durchaus bedeutsam sein kann. Allerdings reichen die vorliegenden Daten für eine abschließende Beurteilung nicht aus.

4.5.4 Ausgewählte Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PSBM)

Als Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PSBM) werden Stoffe bezeichnet, die Pflanzen oder Pflanzenerzeugnisse vor Schadorganismen oder nichtparasitären Beeinträchtigungen aufgrund ihrer biochemischen Wirkungen schützen. Zu unterscheiden sind nach der Aufnahmeart systemisch wirkende Mittel und Kontaktmittel. Die wichtigsten Untergruppen der PSBM sind Herbizide, Fungizide und Insektizide. Von geringerer Bedeutung sind Akarizide (Mittel gegen Milben), Nematizide (Mittel gegen Nematoden), Algizide (Mittel gegen Algen), Rodentizide (Mittel gegen Nagetiere) und Molluskizide (Mittel gegen Schnecken).

Aus der Übersicht über die Aufwandsmengen in Tabelle 4-39 geht hervor, dass bundesweit die Herbizide mengenmäßig die bedeutendste Wirkklasse darstellen, unter den Kulturarten dominiert der Ackerbau. Die Gruppe der Fungizide wird schwerpunktmäßig im Weinbau eingesetzt.

Tabelle 4-39: Bundesweite Aufwandsmengen der wichtigsten PSBM im Jahr 1993/94 [t] /Bach et al. 2000/

[t]	Ackerbau	Obstbau	Weinbau	Gesamt
Herbizide	13.177	405	372	13.954
Fungizide	4.088	937	3.935	8.960
Insektizide	206	65	26	297
Gesamt	17.471	1.407	4.333	23.211

Wichtige Stoffeigenschaftsgrößen und Wirkungen

Wichtige Parameter zur Einschätzung der Umweltrelevanz sind der K_{oc} und der DT_{50} -Parameter. Der K_{oc} beschreibt die Adsorptionsfähigkeit des Wirkstoffes bezogen auf die organische Substanz. Die Persistenz eines Wirkstoffes wird durch die disappearance time (DT_{50}) ausgedrückt. Dabei ist es nicht von Bedeutung, ob ein Wirkstoff infolge eines vollständigen biologischen Abbaus oder infolge einer Verflüchtigung nicht mehr auffindbar ist. Ein Problem bei der Bewertung dieser Kenngrößen ist, dass sie bei einem Wirkstoff je nach Versuchsbedingungen in breiten Spannen auftreten können.

Allgemein besteht bei der Entwicklung von neuen Wirkstoffen das Problem, dass aus stofflicher Sicht verschiedene Anforderungen an die Wirksubstanz gestellt werden. Einerseits wird aus wirkungsbezogener Sicht die Langlebigkeit und damit lange Wirkdauer gefordert, andererseits kann diese Eigenschaft aus ökotoxikologischer Sicht nachteilig sein, da die Langlebigkeit einer Neigung zur Persistenz entspricht.

Eine vereinfachte Einteilung von wichtigen Pflanzenschutzmittelwirkstoffen nach ihrem Sorptionsverhalten und der Persistenz wird in Tabelle 4-40 vorgenommen. In Tabelle 4-42 (s.u.) werden die Stoffeigenschaften von ausgewählten Wirkstoffen zusammengestellt.

Tabelle 4-40: Vereinfachte Einteilung von ausgewählten PSBM-Wirkstoffen nach ihrem Sorptionsverhalten und der Persistenz im Boden /LUA NRW 1999/

Sorption	K _{oc} -Wert [l/kg]	Wasserlöslichkeit [mg/l]	Persistenz	Beispiele Wirkstoffe/ -gruppen
stark	> 1.000	< 1	mittel/hoch	Pendimethalin
mäßig stark	1.000 bis 100	1 bis 100	mittel	Harnstoffderivate, Triazine
schwach	< 100	>100	gering	Phenoxycarbon- säuren

Die potenziell auftretenden **Wirkungen** werden bei der Behandlung der Einzelwirkstoffe beschrieben. Allgemein werden in der Zulassung von Pestiziden umfangreiche humantoxische und ökotoxikologische Tests gefordert. Insgesamt wird darauf hingewiesen, dass die Datenlage zu Wirkungen auf das Nervensystem und Immunsystem oder hormonelle Wirkungen lückenhaft ist.

In einer Studie der TU Braunschweig /Liess et al. 2001/ wurde versucht, den Zusammenhang zwischen der Gewässerbelastung durch PSBM und der Ausprägung aquatischer Lebensgemeinschaften zu belegen. Dabei betonen die Autoren, dass solche Untersuchungen und die Entwicklung des Untersuchungsdesigns gerade bei PSBM im Freiland sehr schwierig sind. So sind die Belastungsereignisse durch das zeitlich und örtlich divergierende Auftreten kaum vorhersagbar. Weiterhin liegen zahlreiche weitere Stressoren im Gewässer vor (Strukturarmut, Nährstoffbelastung u.a.), so dass die Bedeutung einzelner Belastungen durch PSBM sehr schwer zu beurteilen ist. Um dennoch erste Ergebnisse zur Bewertung der Relevanz von PSBM-Einträgen in Gewässer zu erhalten, wurden in einem ersten Schritt die verschiedenen Gewässerorganismen nach ihrer Empfindlichkeit im Vergleich zu *Daphnia magna* in eine Skala eingeordnet. Aus diesen Daten wurde ein Index berechnet, der einen hohen statistischen Zusammenhang mit der PSBM-Belastung eines Gewässers (als aufsummierte Toxizität) hat. Nach Meinung der Autoren kann daraus gefolgert werden, dass PSBM-Belastungen sich auf die Zusammensetzung der Gewässerbiozöten auswirken, d.h. Gemeinschaften weisen mit zunehmender Belastung einen höheren Anteil physiologisch unempfindlicherer Arten auf. Dieses Ergebnis konnte auch im Vergleich der Artenzusammensetzung zweier Gewässer in Gebieten mit unterschiedlichen Landnutzungen bestätigt werden. Die Gemeinschaftsstrukturen aus dem Gebiet mit konventioneller Landnutzung wurden eher durch nicht sensitive und an kurzfristige Störungen angepasste Arten dominiert als diejenigen Gemeinschaftsstrukturen aus dem Einzugsgebiet mit ökologischem Landbau /Liess et al. 2001/.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Neben dem reinen Pflanzenschutzrecht, das im Folgenden grob skizziert werden soll, sind Vorgaben des Chemikalienrechts (stoffbezogene Regelungen), des Schutzes der Umweltmedien (Wasserhaushaltsgesetz) und des Verbraucherschutzes (Trinkwasser: TVO und Lebensmittel: Rückstands-Höchstmengen-VO) zu beachten /LUA NRW 1999/. Des Weiteren existieren verschiedene Zielvorgaben für Gewässer und die Grundsätze der fachlichen Praxis für die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln.

Auf **EU-Ebene ist die Richtlinie** „über das Verbot des Inverkehrbringens und der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln, die bestimmte Wirkstoffe enthalten“ (79/117/EWG) (1978-1991) zu nennen /EU 1979/. In dieser Richtlinie wird im Anhang eine Negativliste mit verschiedenen Wirkstoffen geführt. Die Inhalte der Richtlinie sind in der Pflanzenschutzanwendungs-VO in deutsches Recht überführt worden (s.u.).

Darüber hinaus ist die EU-Richtlinie „über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln“ (91/414/EWG) (1991-1997) zu beachten /EU 1991/. In ihr ist eine Positivliste über zugelassene Wirkstoffe enthalten und sie harmonisiert Vorgaben für die Zulassung von Wirkstoffen.

Diese Vorgaben sind national in die Novelle zum **Pflanzenschutzgesetz** integriert /PflSchG 1998/. Im PflSchG ist geregelt, dass PBSM nur nach „guter fachlichen Praxis“ angewendet werden dürfen. Weiterhin dürfen Wirkstoffe nur in Verkehr gebracht werden, wenn sie von der Biologischen Bundesanstalt im Einvernehmen mit dem BgVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin) und dem UBA (Umweltbundesamt) nach einem festgelegten Verfahren zugelassen wurden. In der Verordnung über Pflanzenschutzmittel und Pflanzenschutzgeräte (**Pflanzenschutzmittel-VO**) wird der Ablauf dieses Zulassungsverfahrens genauer beschrieben /PflSchMV 1998/. Es wird eine Prüfung in drei Bereichen gefordert: biologisch, chemisch und anwendungstechnisch.

Anwendungsverbote bzw. -einschränkungen für bestimmte Wirkstoffe werden in der Verordnung über Anwendungsverbote für Pflanzenschutzmittel (**Pflanzenschutz-Anwendungs-VO** /1992/) bundesweit geregelt. Zusätzlich werden Anwendungsbeschränkungen in Heilquellen- und Wasserschutzgebieten formuliert.

In weiteren Vorgaben werden vor allem für Gewässer verschiedene **schutzgutbezogene Zielvorgaben** formuliert (z.B. Aktionsprogramm Rhein). Diese Konzentrationsangaben stellen lediglich Orientierungswerte dar und können nicht als rechtlich verbindliche Vorgaben angesehen werden. Auf die Detailregelungen wird bei der Erörterung der einzelnen Wirkstoffe eingegangen.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

In einer Untersuchung von Bach et al. /2000/ wurde mit Hilfe von zahlreichen Inputdaten (Aufwandsmengen, raumbezogene Datensätze) und verschiedenen Modellen versucht, die wesentlichen bundesweiten Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer zu quantifizieren. Dabei wurden vorwiegend die Einträge Runoff, Drainagen und Abdrift betrachtet.

Unter dem **Runoff** werden Oberflächenabflüsse und der Bodenabtrag von unbefestigten Flächen verstanden. Wichtige Einflussfaktoren für die abgetragenen Mengen sind die Bodenbe-

deckung, das Niederschlagsgeschehen, die Topographie, die Bodensubstanzeigenschaften (Wassergehalt, Tongehalt u.a.) und die Stoffeigenschaften des angewendeten Pflanzenschutzmittels (Persistenz u.a.). Dementsprechend treten bedeutende Stoffabträge häufig bei kleinen Einzugsgebieten mit intensiver Ackernutzung, bei Böden mit hoher Verschlammungsanfälligkeit und bei Starkregenereignissen kurz nach der PSBM-Anwendung (vorwiegend im Sommer) auf /LUA NRW 1999/.

Drainagesysteme dienen dazu, Ackerstandorte zu entwässern um die Verbesserung der Durchlüftung zu gewährleisten. **Drainageabflüsse** können also potenziell Pflanzenschutzmittel enthalten und gelangen relativ schnell in Gewässer. Die Konzentrationen liegen meist zwischen denen der Oberflächenabflüsse und des Grundwassers. Ein hoher Anteil drainierter Flächen wird in Deutschland im Münsterland und im „Alten Land“ bei Hamburg angetroffen /LUA NRW 1999/.

Bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln kann ein Teil der Substanzen durch Wind und Gebläseluftstrom aus der Behandlungsfläche ausgetragen werden und in Gewässer gelangen. Dieser als **Abdrift** bezeichnete Eintrag ist abhängig von den Umweltbedingungen, z.B. Wind und Temperatur, und der Ausstattung der Feldspritzen /LUA NRW 1999/.

Trotz der vielfältigen Einflussmöglichkeiten bei der Erhebung und der Interpretation von Daten nennen Bach et al. /2000/ ungefähre Anteile an den beschriebenen Einträgen in Gewässern auf Bundesebene und geben Spannbreiten für verschiedene anzunehmende Fälle an. In der Studie wird ausdrücklich betont, dass diese Zahlen mit großen Unsicherheiten behaftet sind (siehe hoher Vertrauensbereich der Eintragsfrachten in Tabelle 4-41). Die Ergebnisse sollen vorrangig für vergleichende Aussagen, z.B. zwischen Regionen oder Wirkstoffen, dienen. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse der Studie vorgestellt /Bach et al. 2000/.

Das Kernergebnis der Modellierung zeigt trotz der genannten Einschränkungen, dass die Einträge Runoff und Abdrift die bedeutendsten Anteile liefern.

Tabelle 4-41: Pflanzenschutzmitteleinträge in die Oberflächengewässer in Deutschland aus diffusen Quellen, Mittelwerte und Spannbreiten der Modellschätzung, summiert über 42 Wirkstoffe, Bezugsjahr 1993/94 /Bach et al. 2000/

Eintragspfad [kg/a]	Wirkstoffeintrag in Oberflächengewässer		
	Untere Grenze Vertrauensbereich ^a	Mittlere Schätzung	Obere Grenze Vertrauensbereich ^a
Runoff	1.550 ^b (1390) ^c	9.060 ^b (8560) ^c	19.400 ^b (18.400) ^c
Drainagen	60 ^b (30) ^c	1.490 ^b (1.270) ^c	16.100 ^b (15.100) ^c
Abdrift	410	3.350	6.300
Gesamt	2.000^b (1.830)^c	13.900^b (13.200)^c	41.800^b (39.800)^c

^a Summe der minimalen/maximalen Schätzergebnisse bei Variation der jeweils sensitivsten Eingabeparameter

^b und ^c unterscheiden sich hinsichtlich der Berücksichtigung von unterschiedlichen DT₅₀ Werten für Dichlofluanid und Propineb

Relevante Austräge von ausgewählten Einzelwirkstoffen sind in Tabelle 4-42 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die wesentlichen Einträge in Gewässer von Herbiziden stammen. Erst danach sind die Fungizide zu nennen, die überwiegend durch Abdrift eingetragen

werden und in bestimmten Regionen in Deutschland (z.B. Obstanbau in Schleswig-Holstein) häufig vorkommen. Insektizide werden nach diesen Untersuchungen nur in sehr kleinen Mengen bundesweit in Gewässer eingetragen /Bach et al. 2000/. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass im Unterschied zu den Herbiziden schon sehr geringe Gewässerkonzentrationen ökotoxische Wirkungen haben können (siehe auch Kapitel 3.2.1).

Tabelle 4-42: Auswahl bundesweit eingesetzter Pflanzenschutzmittel mit relevanten Emissionen in Gewässer aus den Eintragungspfaden Runoff (R), Drainagen (D) und Abdrift (A) sowie K_{oc} - und DT_{50} -Werte /Bach et al. 2000/

Wirkstoff, Wirkklasse (Herbizid (H), Fungizid (F), Insektizid (I))	Eintragungspfad (Runoff (R), Drainagen (D), Abdrift (A)) [kg/a]	Einsatzbereich; Verkaufsmengenklasse [t]	K_{oc} [L kg ⁻¹] (mittlerer Wert aus Literatur)	DT_{50} [d] (mittlerer Wert aus Literatur)
Bentazon (H)	R (299) D (103)	Getreide, Mais, Kartoffeln; 200-500	28	18
Chloridazon (H)	R (408)	Zuckerrüben; 200-500	205	43
Chlortoluron (H)	R (284)	Getreide; 200-500	235	27
Dichlorprop-P (H)	R (632)	Getreide,; 500-1.000	80	14
Dithianon (F)	A (550)	Obst- und Weinbau; 100-200	2.490	24
Diuron (H)	alle Austräge (< 10)	Urban, Obstanbau; 200-500 t	900	68
Ethofumestart (H)	R (1.030)	Zuckerrüben; 100-200	131	51
Glyphosat (H)	alle Austräge (< 10)	Urban, alle Feldkulturen; >1.000	12.800	27
Isoproturon (H)	R (1.278) D (947)	Getreide; > 1.000	100	12
Mecoprop-P (H)	R (118)	Urban, Getreide; 500-1.000	139	9
Metamitron (H)	R (2.423)	Zuckerrüben; 500-1.000	156	21
Metiram (F)	A (233)	Kartoffeln, Obst- und Weinbau; 500-1.000	50.000	3
Metolachlor (H)	R (510)	Mais, Hülsenfrüchte; 200-500	200	39
Propineb (F)	A (1.232), D (119)	Obst- und Weinbau; 100-200	3	8

Simazin (H)	R (131)	Getreide, Mais; keine Angabe über Mengen	201	57
Terbutylazin (H)	R (881)	Mais, Kartoffeln; 200-500	301	88
Trifluralin (H)	alle Austräge (< 1)	Raps; 100-200	8.500	155

Neben den diffusen Quellen (Abdrift, Runoff u.a.) werden in der Untersuchung von Bach (2000) weitere Eintragswege berücksichtigt. Diese können unterschieden werden (siehe auch Abbildung 4-25) in:

- Direkteinleiter aus Produktions- oder Formulierungsbetrieben,
- Niederschlagsabflüsse von landwirtschaftlichen Betriebsflächen, die weiter zu unterscheiden sind in Einleitungen ohne Kanalisation und mit Kanalisation (Mischwasserentlastungen, Ablauf der Kläranlage),
- Niederschlagsabflüsse von Außenflächen in Wohn- und Gewerbegebieten und
- Einträge aus nicht landwirtschaftlichen Anwendungen in Garten, Park-, Sportanlagen und Bahngleisen.

Die grundsätzliche Beurteilung der Einträge durch **industrielle Einleiter** ist sehr abhängig von der Situation vor Ort. So konnte für das Einzugsgebiet des Rheins gezeigt werden, dass die Frachten aus Kläranlagen verschiedener PSBM-Produzenten in der gleichen Größenordnung liegen wie alle anderen diffusen Einträge aus Runoff, Drainagen und Abdrift zusammen /Bach et al. 2000/. In anderen Gewässereinzugsgebieten kann sich die Situation völlig anders darstellen. Neben den Produktionsbetrieben und deren Direkteinleitungen sind grundsätzlich auch Indirekteinleitungen aus Formulierungsbetrieben oder Entsorgungsbetrieben zu beachten /LAWA 2003/. Über deren mögliche Einträge existieren bislang kaum Untersuchungen.

Aus einer weiteren möglichen Quelle, den **Hofabläufen**, stammen PSBM-Wirkstoffe von Aufbringungsgeräten im Hofbereich, den sogenannten Feldspritzen. Die Wirkstoffe gelangen in das Schmutzwasser bei der Reinigung sowie der Entsorgung der Spritzbrühereste auf den Hofflächen. Des Weiteren können bei Regenereignissen erhebliche Mengen in den Oberflächenabfluss der befestigten Hoffläche eingetragen werden. Beide Abflussarten gelangen bei fehlender Kanalisation entweder direkt in das Gewässer oder durch Versickerung in den Untergrund (siehe auch Abbildung 4-25). Bei Einleitung in ein Kanalnetz besteht die Möglichkeit des Eintrages in Gewässer durch die Mischwasserentlastung und durch Abläufe der angeschlossenen Kläranlage.

Ursachen des Aufkommens von PSBM

produktionsbedingte Produktions- Verwendungs- prozess	anwendungsbedingte Anwendung im urbanen Bereich (z B Diuror)	anwendungsbedingte Anwendung in Landwirtschaft (z B Isoproturor)	anwendungsbedingte Anwendung in Landwirtschaft (z B Isoproturor)
--	---	--	--

Anwendungsflächenart

keine	unbefestigte Flächen (z B Gleisanlagen) befestigte Flächen (z B Plätze)	befestigte Flächen (z B Hofflächer)	unbefestigte Flächen (z B Ackerflächen)
-------	--	--	--

Handlungsart

unsachgemäß	sachgemäß und unsachgemäß	unsachgemäß	sachgemäß
-------------	------------------------------	-------------	-----------

Haupteintragspfade in Oberflächengewässer

Direkteinleiter ggf. nach Vorbehandlung	Oberflächenabfluss (befestigte Flächen) Trennsystem direkte Ableitung über Regenwasserkanal Mischsystem Mischwasserentlastung und Ablauf Kläranlage	Oberflächenabfluss, Drainagen, Abdrift
--	---	--

Abbildung 4-25: Quellen und Haupteintragspfade von Pflanzenschutzmitteln

Es existieren zur Zeit nur wenige Untersuchungen zum möglichen Anteil der Einträge aus Hofflächen am Gesamteintrag von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer. Einige Messprogramme erfassen die Einträge durch Abläufe von Kläranlagen /Seel et al. 1994/, an die landwirtschaftliche Betriebe angeschlossen sind, und ermittelten so spezifische Wirkstoffeinträge pro landwirtschaftlichen Betrieb und Messperiode von 8 bis 54 g pro landwirtschaftlicher Betrieb. Diese Vorgehensweise lässt diejenigen Einträge außer Acht, die direkt in Gewässer durch die Mischwasserentlastung ohne signifikanten Rückhalt eingetragen werden. In einer Untersuchung wurde dieser Anteil mit betrachtet und eine spezifische Einleitung von 80 g pro landwirtschaftlichen Betrieb und Messperiode abgeschätzt /Bach et al. 2000/.

In diesem Zusammenhang wird hervorgehoben, dass Messprogramme sich bislang wenig mit dem Direkteintrag von Pflanzenschutzmitteln durch Mischwasserentlastung befasst haben /Seel et al. 1994 und 1995/.

Im Stever-Einzugsgebiet (Nordrhein-Westfalen) wurde eine Grundlast an Pestiziden im Gewässer – resultierend aus Hofabläufen - von 0,26 µg/l berechnet. Bei dieser Abschätzung muss berücksichtigt werden, dass in der Zeit der Aufbringung der Wirkstoffe wesentlich höhere Konzentrationen auftreten können /LUA NRW 1999/.

Bei der Übertragung der Ergebnisse auf die gesamtdeutsche Situation muss bedacht werden, dass der Einsatz von Feldspritzen, die als Hauptquelle der PSBM-Einträge vermutet werden, regional sehr unterschiedlich ist. Während in Ostdeutschland mit einer niedrigen Feldspritzendichte von ca. 0,06/ km² Einzugsgebiet der Eintrag aus Hofflächen gegenüber den anderen diffusen Quellen eher gering einzuschätzen ist, stellen insbesondere in Südwestdeutschland (Feldspritzendichte von ca. 1,1 /km²) die Hofabläufe vermutlich die bedeutendste Quelle von Wirkstoffeinträgen dar /Bach et al. 2000/. Trotz der regionalen Unterschiede werden bei einer Annahme eines mittleren Eintrages von 50 g/ Spritzgerät die Emis-

sionen aus Hofabläufen bundesweit mit rund 11.000 kg/a abgeschätzt. Beim Vergleich mit den Einträgen aus anderen Quellen (Runoff, Drainagen, Abdrift) ist zu erkennen (siehe Tabelle 4-1), dass Hofabläufe trotz der Unsicherheiten bei der Quantifizierung eine bedeutende Quelle darstellen können und zukünftig einer genaueren Untersuchung unterzogen werden sollten.

Emissionen von Pflanzenschutzmitteln können ebenfalls aus **nichtlandwirtschaftlichen Anwendungen** stammen. Diese lassen sich nach LUA NRW /1999/ in Anwendungen auf Außenflächen im Wohn- und Gewerbebereich und in Anwendungen in Garten-, Park- und Sportanlagen sowie Bahngleisen unterscheiden. Bei Anwendungen auf Wohn- und Gewerbeflächen sind Einträge in das Schmutzwasser durch das Fehlverhalten der Anwender beim Ansetzen bzw. Entsorgen der Spritzflüssigkeiten denkbar. In die Oberflächenabflüsse gelangen Herbizide (vor allem Diuron) durch niederschlagsbedingte Abflüsse von befestigten Flächen. Hierbei ist zu beachten, dass in vielen Fällen die Aufbringung von Herbiziden trotz eines Verbots nach Pflanzenschutzgesetz auf befestigten Flächen durchgeführt wird /LUA NRW 1999, LAWA 2003/.

Zusammenfassend werden alle bisher beschriebenen Eintragswege von Pflanzenschutzmitteln in Fließgewässer in Abbildung 4-26 illustriert. Dabei werden sowohl die möglichen Belastungen aus dem landwirtschaftlichen wie auch dem urbanen Bereich deutlich.

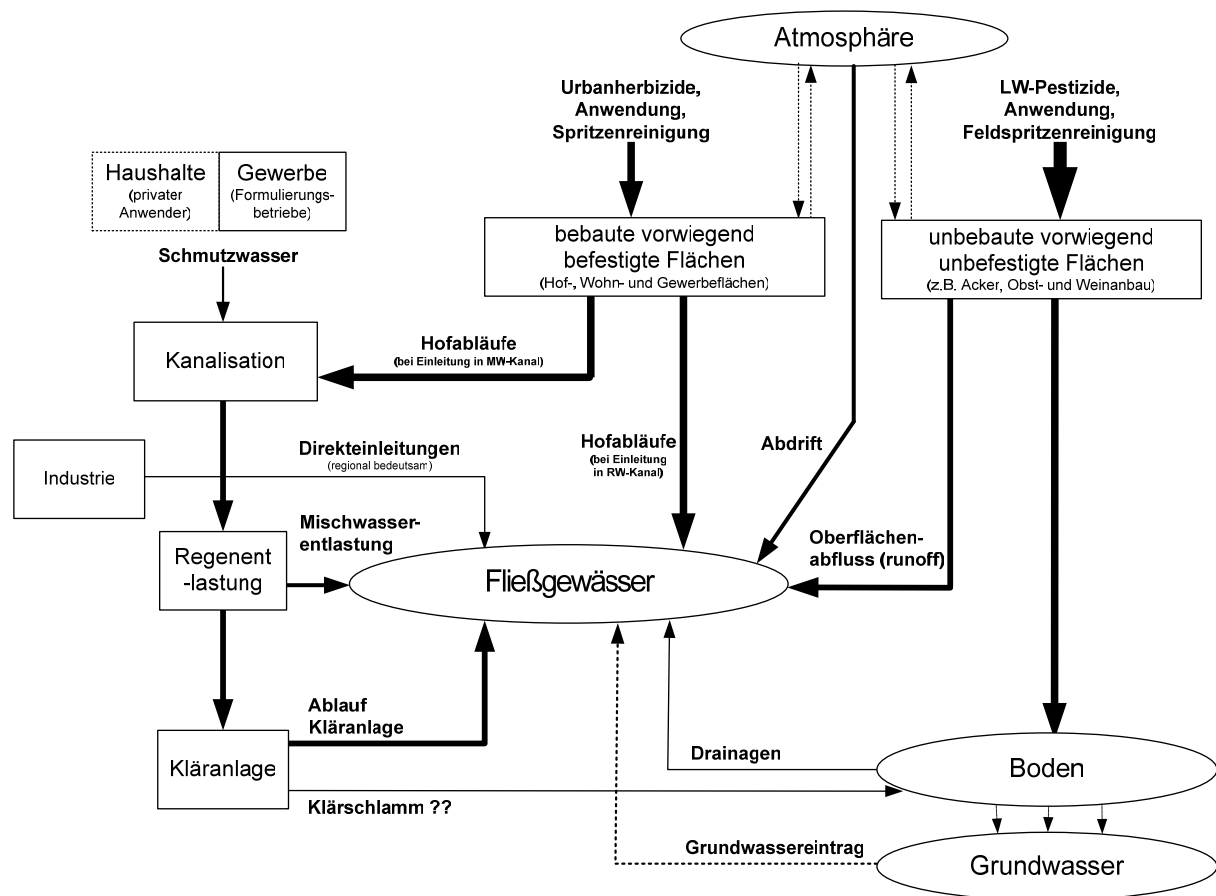


Abbildung 4-26: Quellen und Verteilung von Pflanzenschutzmitteln im urbanen Wasserkreislauf (MW: Mischwasser; RW: Regenwasser; LW: Landwirtschaft)

Im Folgenden soll die Gruppe der Fungizide und der Insektizide zusammengefasst beschrieben werden. Danach werden relevante Einzelwirkstoffe der Herbizide näher erläutert, da diese Gruppe durch ihre hohen Einsatzmengen am bedeutsamsten ist.

Fungizide enthalten Wirkstoffe, die Pilze und deren Sporen abtöten oder im Wachstum hemmen können. Die Wirkstoffe können unterschieden werden in anorganische Verbindungen (z.B. Kupferverbindungen) und metallorganische Verbindungen (Organozinns-substanzen, siehe auch Kapitel 4.5.11). Die größte Bedeutung haben heute allerdings die organischen Verbindungen. Von den 8.960 t/a in Deutschland eingesetzten Fungiziden wurden 1993/94 allein 3.935 t/a im Weinbau verwendet /Bach et al. 2000/. Entsprechend ihren Einsatzorten werden Fungizide häufig auch in Kläranlagenabläufen in Weinanbaugebieten angetroffen.

In einer Untersuchung von Altmayer et al. /2001/ wurden in einem Weingebiet in Rheinland-Pfalz die Abläufe von zwei Kläranlagen über mehrere Jahre beprobt. Es zeigten sich - bezogen auf monatlich emittierte Frachten- ausgeprägte Jahregänge, die sehr gut mit den Anwendungszeitpunkten übereinstimmten. Beim Wirkungsspektrum dominierten die Fungizide (z.B. Tebuconazol) und Insektizide (z.B. Methidathion). Im Rahmen dieser Untersuchung wurden 70 % der PSBM-Einträge in Gewässer den Hofabläufen zugeordnet. Als weitere wichtige Quelle werden die Direktabflüsse der meist befestigten Wirtschaftswege genannt /Altmayer 2002/. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass in Weinbaugebieten besonders schlechte Bedingungen vorliegen, die PSBM-Einträge begünstigen. Es existieren oft viele Betriebe mit entsprechenden Feldspritzengeräten, gleichzeitig ist der Flächenanteil der Wirtschaftswege wegen der vielen kleinen Parzellen hoch. Des Weiteren werden in Weinanbaugebieten im Vergleich zum Ackerbau häufiger Spritzungen durchgeführt (bis zu 8 Anwendungen pro Vegetationsperiode) /Altmayer und Twertek 2001/.

Insgesamt ist auf Grund der geringen Datenlage eine abschließende Bewertung der Relevanz von Fungiziden nur schwer möglich. Dennoch sind signifikante Belastungen in den Abwasserentsorgungssystemen und der angrenzenden Kompartimente Gewässer und Grundwasser auf regionaler Ebene (s.o.) nicht auszuschließen.

Insektizide wirken vor allem gegen Hygieneschädlinge, Pflanzenschädlinge sowie Vorrats-schädlinge und Forstschädlinge. Bedeutsam für die Einträge in Gewässer sind vorwiegend die Anwendungen in der Fläche, z.B. zum Pflanzenschutz. Zu unterscheiden sind Fraß-, Atem- und Kontaktgifte. Zu den natürlichen Insektiziden gehören die sog. Repellents (z.B. Cumarin), zu den künstlichen die überwiegend nicht mehr zugelassenen anorganischen Insektizide (z.B. As-Verbindungen) und die große Gruppe der organischen Insektizide.

Eine Teilgruppe der organischen Insektizide sind die **Chlorkohlenwasserstoffe** (z.B. DDT, Aldrin, Dieldrin, Chlordan, Toxaphen, Heptachlor und Lindan). Viele dieser Verbindungen sind lipophil und reichern sich deshalb im Fettgewebe von Organismen an. Aufgrund ihrer Bioakkumulierbarkeit sind alle genannten Verbindungen bis auf das Lindan (mit Einschränkungen) in der Anwendung in Deutschland nicht mehr zugelassen. Wegen der Langlebigkeit in Umweltsystemen bestehen für einige Verbindungen trotz bestehender Anwendungsverbote noch Richt- bzw. Grenzwerte im aquatischen System. Von einem signifikanten Eintrag in

die Gewässer durch die bestimmungsgemäße Anwendung ist heute allerdings nicht mehr auszugehen.

Weitere organische Insektizide gehören zur Gruppe der **Carbamate** (z.B. Carbaryl), der **Pyrethroide** (z.B. Permethrin) oder der Acylharnstoffe. Eine wichtige heute noch eingesetzte Wirkstoffgruppe sind die **Phosphorsäureester bzw. Thiophosphorsäureester** /URömpp 2000/. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Insektizide (Chlorkohlenwasserstoffe, Phosphorsäureester bzw. Thiophosphorsäureester, Endosulfan u.a.) findet sich in Kapitel 3.2.1.

Im Vergleich zu vielen Herbiziden weisen einige Insektizide erhebliche ökotoxikologische Wirkungen auf, z.B. das Endosulfan. Dieser Sachverhalt führte dazu, dass viele Insektizidwirkstoffe in diversen gewässerrelevanten Regelungen aufgelistet sind. So sind Endosulfan, Chlorpyrifos und Chlorfenvinfos als prioritäre Stoffe in der EG-Wasserrahmenrichtlinie aufgeführt /EU Kommission 2001a/. Ferner werden für verschiedene Wirkstoffe Gewässerzielvorgaben formuliert (z.B. Parathion-ethyl, Parathion-methyl). In Messprogrammen in Kläranlagen, Gewässern und Grundwasser werden Insektizide vergleichsweise wenig untersucht. Dort wo das der Fall war, wurden nur geringe Mengen nachgewiesen.

In einer Untersuchung an einem Gewässer in einem Weinanbaugebiet in Rheinland-Pfalz wurde in bestimmten Monaten eine Überschreitung der Zielvorgaben der LAWA für das Ethyl-Parathion um das 100fache und für das Methyl-Parathion um das 1000fache festgestellt. Obwohl diese Überschreitungen vorwiegend auf die Anwendungszeiträume beschränkt sind, können somit Wirkungen auf empfindliche aquatische Organismen nicht ausgeschlossen werden /Altmayer et al. 2001/.

4.5.4.1 Herbizide

Herbizide lassen sich nach dem Anwendungszeitraum (z.B. Vorsaar, Voraufbau, Nachlauf), dem Ausbringungsort, der Aufnahmeart (z.B. Blätter/Boden), der Selektivität (z.B. Totalherbizid, Semitotalherbizid) und der Wirkungsweise (z.B. Photosynthesehemmer, Atmungshemmer) unterscheiden /URömp 2000/. Während früher häufiger anorganische metallhaltige Herbizide eingesetzt wurden, die heute noch an Bodenbelastungen (z.B. Kupferbodenbelastungen der Vorderpfalz, Rheinland-Pfalz) zu erkennen sind, werden gegenwärtig überwiegend organische Herbizide verwendet.

Wichtige organische Herbizidklassen sind die **Harnstoffderivate**, wie Diuron, Linuron, Isoproturon, und die **Triazine**, wie Atrazin und Simazin. Daneben gibt es eine Vielzahl von weiteren Wirkstoffen wie die Aryloxyalkansäuren (z.B. 2,4 D) und die phosphorhaltigen Aminosäuren (z.B. Glyphosat).

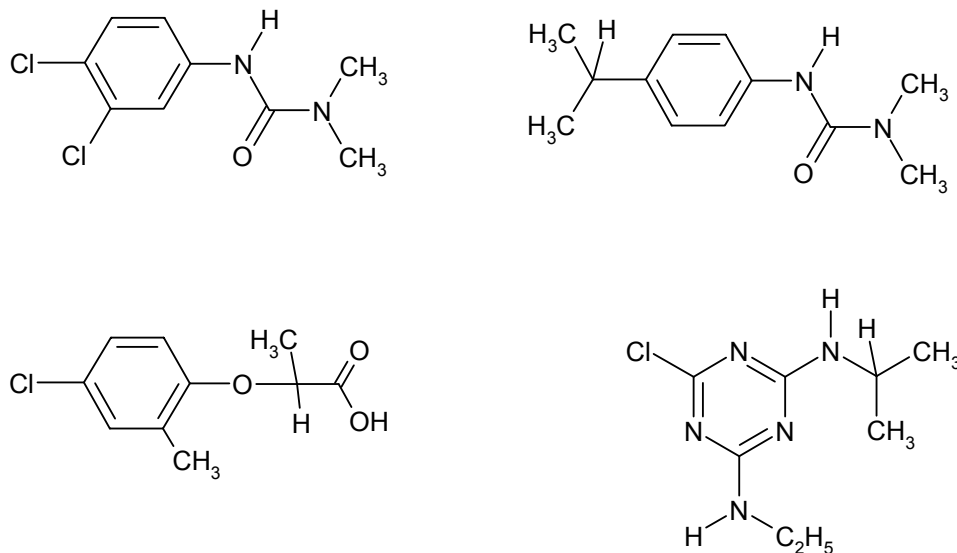


Abbildung 4-27: Chemische Struktur von wichtigen Herbizidwirkstoffen (Gruppe Harnstoffderivate: Diuron, Isoproturon, Mecoprop; Gruppe Triazine: Atrazin;)

Wichtige Stoffeigenschaften

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Herbiziden schwanken in großen Bereichen (siehe Tabelle 4-43). Die Wasserlöslichkeit gibt erste Hinweise über das Verlagerungspotenzial von Wirkstoffen, ist aber immer im Zusammenhang mit den anderen Stoffparametern zu betrachten. Der $\log P_{o/w}$ gilt als ungefähres Maß für die Verfügbarkeit eines Wirkstoffes im Bodenwasser. Werte unter 2,5 deuten auf ein höheres Austragsgeschehen hin. Der K_{oc} -Wert beschreibt die Verteilung zwischen der organischen Substanz eines Bodens und der wässrigen Lösung. Hohe Werte zeigen eine starke Adsorptionsneigung an; damit wäre die Gefahr der Auswaschung geringer einzuschätzen. Der DT_{50} -Wert steht für die Anzahl an Tagen, in der 50 % des Wirkstoffes „verschwinden“. Schnelle Abbaubauraten, also eine geringere Persistenz, sind aus ökotoxischer Sicht von Vorteil, da ein Wirkstoff vor einer möglichen Verlagerung abgebaut werden kann.

Die jeweiligen Stoffeigenschaften der betrachteten Einzelstoffe sind stets zusammen zu bewerten. So gilt **Atrazin** als relativ mobil und persistent, die Verflüchtigung in die Atmosphäre ist vernachlässigbar. **Mecoprop** ist wesentlich besser abbaubar als die verschiedenen anderen aufgeführten Wirkstoffe. Die K_{oc} -Werte des **Pendimethalins** deuten auf hohe Adsorptionseigenschaften sowohl bei der Applikation auf den Boden als auch in Bezug zum Verhalten in Kläranlagen (s.u.) hin.

Tabelle 4-43: Zusammenstellung der Stoffeigenschaften von ausgewählten Herbizidwirkstoffen /Beudert 1997, LUA NRW 1999 und Bach et al. 2000/

Wirkstoff	Gruppe	Dampfdruck [hPa]	H ₂ O-Löslichkeit [mg/l]	log P _{o/w} [-]	K _{oc} [L kg ⁻¹]	DT ₅₀ [d]	Persistenz *
Atrazin	Triazin	4,0 10 ⁻⁷	33	2,34	60	16-77	-
Diuron	Harnstoff	2,3 10 ⁻⁹	35	2,82	900	55-156	-
Isoproturon	Harnstoff	3,3 10 ⁻⁸	65	2,50	100-150	5-49	III
Mecoprop-P	Phenoxycarbs.	4,0 10 ⁻⁶	600	1,26	139	9	II
Simazin	Triazin	8,1 10 ⁻⁹	5	1,96	201	57	IV
Terbutylazin	Triazin	1,6 10 ⁻⁶	9	3,04	301	88	IV
Pendimethalin	Anilin	1,3 10 ⁻⁵	0,3	5,18	16.000	126-140	-
Trifluralin	Dinitroanilingruppe	1,2-3,2 10 ⁻⁴	0,184	5,07	8.500	155	-

*Bewertung UBA Persistenz: II: mäßig persistent, III: hoch persistent, IV: nicht abbaubar /Bach et al. 2000/

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

In der folgenden Tabelle 4-44 werden die wichtigsten Vorgaben für ausgewählte Herbizidwirkstoffe dargestellt. Zunächst ist zu beachten, dass für einige Wirkstoffe bereits Anwendungsverbote bzw. -einschränkungen in Deutschland existieren (z.B. Atrazin). Trotzdem finden sich bis heute noch diese Wirkstoffe in Kläranlagenabläufen und Gewässern (s.u.). Die wichtigsten Qualitätsforderungen für Herbizide beziehen sich auf Oberflächengewässer und Trinkwasser. Dabei ist zum einen die EG-Wasserrahmenrichtlinie zu beachten, in der einige Wirkstoffe als prioritäre Stoffe aufgelistet sind. Atrazin und Trifluralin wurden als mögliche prioritäre gefährliche Substanzen (Überprüfung erforderlich) und Diuron, Simazin, Isoproturon und Alachlor als prioritäre Stoffe in die Liste der EG-Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen /EU Kommission 2001a/.

Zum anderen sind Zielvorgaben verschiedener Institutionen (z.B. LAWA, IKSR) heranzuziehen, die auf der Basis verschiedener Gewässernutzungen (z.B. Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften) Konzentrationswerte für Oberflächengewässer festlegen. Diese Zielvorgaben sind nach Bach et al. /2000/ keine Grenzwerte, sondern stellen fachlich begründete Orientierungswerte dar, die als Maßstab für die Bewertung der Gewässerqualität dienen. Als Grundlage für die Festlegung von Zielvorgaben dienen toxikologische Untersuchungen.

Ferner existieren verschiedene Gewässerziel-VO, zum Teil im Entwurf, für den Bund und einige Bundesländer (Baden-Württemberg, NRW u.a.), in denen vornehmlich die Grenzwerte der Trinkwasser-VO von 0,1 µg/l übernommen wurden /N.N. 2001b, UBA 2001b/. Der Grenzwert der Trinkwasser-VO hat überwiegend vorsorgenden Charakter und stützt sich nicht ausschließlich auf Toxizitätstests.

Von einem Arbeitskreis in Österreich (AK CHÜZ Arbeitskreis Chemie Überwachung Ziele) zur Umsetzung der EG-WRRL wird für Oberflächengewässer eine Umweltqualitätsnorm von 1 µg/l für Atrazin, von 0,2 µg/l für Diuron und von 0,2 µg/l für Isoproturon vorgeschlagen /AK CHÜZ 2003/.

Grundsätzlich bleibt festzustellen, dass bei einigen Wirkstoffen die Bestimmungsgrenzen der Analytik zum Teil über den festgelegten rechtlichen oder sonstigen Vorgaben liegen. Dies führt in einigen Fällen zu einer Einschränkung der Aussagekraft von ermittelten Messwerten, insbesondere in Oberflächengewässern.

Tabelle 4-44: Gewässerrelevante Regelungen und Vorgaben sowie Grenzwerte der Trinkwasserverordnung für ausgewählte Herbizidwirkstoffe

Wirkstoff [µg/l]	Anwendungs- verbot in Deutsch- land	EG-WRRL	ZV-LAWA	ZV-IKSR	Entwurf QZ-VO Bund	QZ-VO BW	TVO Summe < 0,5 µg/l
Atrazin	ja	X _a	0,1 T	0,1 T,A	-	-	0,1
Bentazon	nein	-	70 A	0,1 T	0,1	0,1	0,1
Chloridazon (Pyrazon)	nein	-	10 A, 0,1 T	-	0,1	0,1	0,1
Chlortoluron	nein	-	0,4 A 0,1 T	-	-	-	0,1
Dichlorprop-P	nein	-	10 A 0,1 T	-	0,1	0,1	0,1
Diuron	teilweise	-	0,05 A 0,1 T	0,006 A	-	-	0,1
Isoproturon	nein	X _b	0,3 A 0,1 T	0,1 T	-	-	0,1
Mecoprop-P	nein	-	50 A 0,1 T	-	0,1	0,1	0,1
Simazin	ja	X _b	0,1 T, A	0,06 A	-	-	0,1
Terbutylazin	nein	-	0,5 A 0,1 T	-	-	-	0,1
Trifluralin	nein	X _a	0,03 A 0,1 T	0,002 A	-	-	0,1

X_a: Prioritäre Stoffe nach EG-Wasserrahmenrichtlinie mit Überprüfung zur Einordnung als gefährliche Stoffe; X_b: Prioritäre Stoffe nach EG-Wasserrahmenrichtlinie mit Einstufung als nicht gefährlich
 ZV-LAWA: Zielvorgaben Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser; Schutzgüter: A = Aquatische Lebensgemeinschaften, F = Fischerei, T = Trinkwasserversorgung /UBA 2001b/
 ZV-IKSR: Zielvorgaben Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (Aktionsprogramm Rhein) /UBA 2001b/
 QZ-VO Bund: Entwurf einer Verordnung des Bundes zur Verringerung der Gewässerverschmutzung und Programme und Qualitätsziele für bestimmte gefährliche Stoffe /UBA 2001b/
 QZ-VO BW: Gewässerqualitätszielverordnung Baden-Württemberg /N.N. 2001b/
 TVO: Trinkwasserverordnung /TinkwV 2001/

Wirkungen

Grundsätzlich gelten Herbizidwirkstoffe als kurzfristig wirkende Substanzen in Oberflächengewässern /Beudert 1997/. Es sind aber auch chronische Wirkungen zu beobachten durch Verschiebung der Artenzusammensetzung in Richtung eines geringeren Anteils empfindlicher Arten. Diese Effekte konnten für Gewässer mit ökologischer Umlandbewirtschaftung mit geringem Herbizideinsatz nachgewiesen werden /UBA 2001c/.

Atrazin gilt als Herbizidwirkstoff mit geringen akuten humantoxischen Wirkungen, erst bei hohen Konzentrationen kommt es zu allergischen Reaktionen /URömp 2000/. Bei Einhaltung des Trinkwassergrenzwertes von 0,1 µg/l sind ca. 0,1 % der DTA-Mengen (Duldbare Tägliche Aufnahmemengen) erreicht /LUA NRW 1999/. Die Trinkwassergrenzwerte sind im Fall von Atrazin nicht überwiegend toxikologisch begründet, sondern werden als Vorsorgegrenze gesehen. Allerdings wird Atrazin von der US-EPA als „possible human carcinogen“ eingestuft /MUNLV 2004/.

Die akute Fischtoxizität von Atrazin liegt bei 3,5 bis 76 mg/l, die chronischen Wirkkonzentrationen liegen bei 0,5 bis 1,0 mg/l /Fent 1998, URömp 2000/. NOEC-Konzentrationen an Fischen werden mit ca. 0,02 mg/l angegeben /Fent 1998, Rippen 1987, Steinberg et al. 1992/.

Atrazin gilt als nicht leicht abbaubar, als stark algentoxisch (akute Effekte ab 0,1 mg/l) und als sehr stark toxisch gegen Pflanzen. Durch die Schädigung des Phytoplanktons hat Atrazin somit eine indirekte Schädigung auf das Zooplankton. Die niedrigste ökotoxisch relevante Konzentration wird mit 0,003 mg/l angegeben /Rippen 1987/. Bei Fent /1998/ werden Wirkkonzentrationen von 0,001 bis 0,005 mg/l genannt.

Diese Ergebnisse führten zu der Einstufung von Atrazin in WGK 2 nach Wasserhaushaltsgesetz /VwVwS 1999/.

Neben den akuten und chronischen gewässertoxischen Eigenschaften werden bei einigen Verbindungen aus der Gruppe der Triazine (Atrazin und Simazin) estrogene und antiestrogenische Effekte und allgemein eine Beeinflussung des Steroidmetabolismus beobachtet /WWF 1998/.

Beim **Diuron** wird ebenfalls von einer geringen Warmblütertoxizität ausgegangen /URömp 2000/, allerdings kann es nach Angaben der US-EPA unter bestimmten Bedingungen Geburtsschäden hervorrufen /MUNLV 2004/. Für das Diuron werden gewässertoxische Wirkungen für Fische ab ca. 4,3 bis 200 mg/l (LC₁₀, LC₅₀), für Wirbellose ab ca. 0,16 bis 3,6 mg/l (LC₅₀) und für Algen ab ca. 0,01 bis 0,02 mg/l (EC₅₀) angegeben /Steinberg et al. 1992/. Bezogen auf die möglichen endokrinen Wirkungen gilt nach Einschätzung der EU-Kommission Diuron als Substanz mit einem dringenden Verdacht auf hormonähnliche Wirkungen /EU Kommission 1999/.

Die akute Toxizität von **Simazin** ist eher gering, demgegenüber wird über eine signifikante Anreicherungsfähigkeit in der Nahrungskette berichtet. Die EU-Kommission stuft Diuron als Substanz mit einem dringenden Verdacht auf hormonähnliche Wirkungen ein /EU Kommission 1999/. Des Weiteren besteht nach der Bewertung der EU ein Verdacht auf eine krebserzeugende Wirkung beim Menschen /MUNLV 2004/.

Das in sehr großen Mengen eingesetzte **Isoproturon** erzeugt akut toxische Effekte an Fischen in Konzentrationen im mg-Bereich. Die LC₅₀ liegt bei Fischen bei 56,6 mg/l, die EC₅₀

von Daphnien wird mit 378 mg/l angegeben. Burhenne /2000/ nennt EC₅₀-Werte für Fische von 37 bis 100 mg/l. Die LOEC für Daphnien liegt zwischen 0,32 (Reproduktion) und 40 mg/l (Mortalität). Im Unterschied hierzu wird über letale Effekte an Algen schon ab ca. 0,005 bis 0,009 mg/l berichtet /Beudert 1997/. In der Zusammenstellung von Burhenne /2000/ werden Werte von 0,021 bis 0,084 mg/l (EC₅₀) angegeben.

Die EC/LC₅₀-Werte für **Mecoprop** an Algen liegen bei 532 mg/l. Akut aquatische Wirkungen an Daphnien und Fischen werden erst ab Konzentrationen von über 100 mg/l beobachtet. Damit scheinen die toxikologischen Eigenschaften von Mecoprop relativ gering zu sein.

Analog zu den Beobachtungen bei anderen organischen Schadstoffen weisen die **Metaboliten von einigen Herbizidwirkstoffen** höhere Toxizitäten als die Ursprungssubstanzen auf. Ein Beispiel hierfür ist 3,4-Dichloranilin (3,4-DCA), das einerseits als Metabolit von Phenylharnstoffherbiziden und andererseits durch Abwassereinleitungen infolge des Einsatzes bei der Farben- und Arzneimittelproduktion in die aquatischen Systeme eingetragen werden kann. 3,4-DCA wird zu 3,4-Dichloroacetanilid (3,4-DCAc) abgebaut, das wegen der strukturellen Ähnlichkeit zum eindeutig antiandrogen wirkenden Flutamid (Cytostatikum) als antiandrogen wirkend diskutiert wird /Stahlschmidt-Allner et al. 1997/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Bevor auf das Vorkommen in den einzelnen Matrices des aquatischen Systems eingegangen wird, sollen die wichtigsten Anwendungsarten der vorwiegend verwendeten Wirkstoffe beschrieben werden. Grundsätzlich können analog zu allen PSBM landwirtschaftliche und nicht-landwirtschaftliche Einsatzgebiete unterschieden werden.

Zu den in Deutschland häufig eingesetzten **Landwirtschaftsherbiziden** gehören Chlortoluron, **Isoproturon**, Bentazon und R-Mecoprop, allerdings ist die Spannweite der eingesetzten Mengen sehr hoch. Die Verteilungswege von Landwirtschaftsherbiziden laufen vor allem über den Boden in das Grundwasser (Versickerung u.a.) oder das Oberflächengewässer (Runoff, Drainagen, Abdrift u.a.).

Als abschwemmgefährdete Wirkstoffe im Runoff werden die Phenoxysäuren (Dichlorprop, Mecoprop) genannt, wenig abschwemmgefährdet sind besser adsorbierbare Verbindungen wie Glyphosat und Trifluralin. Die Wirkstoffe Terbutylazin und Metamidophos werden insbesondere in Sickerwasser und Drainagen verlagert /Bach et al. 2000/.

Einträge in das Gewässer über die Abwasserentsorgung durch Landwirtschaftsherbizide sind grundsätzlich weniger bedeutend als bei den Urbanherbiziden (s.u.). Allerdings können unter bestimmten Bedingungen mit Herbiziden belastete Abflüsse von landwirtschaftlichen Betriebsflächen über die Mischkanalisation und die Kläranlage in das Gewässer gelangen. Gemäß ihrem jahreszeitlich bedingten Einsatz weisen Landwirtschaftsherbizide (z.B. Isoproturon) hierbei ausgeprägte Jahressgänge in Gewässern auf.

Trotz eines Anwendungsverbotes sind die Landwirtschaftsherbizide **Atrazin** und **Simazin** und ihre Metaboliten auch heute noch oft in Wassermedien nachzuweisen /LAWA 2003/. Atrazin wird wegen der guten Wasserlöslichkeit und des schnellen Abbaus verglichen mit

dem noch besser wasserlöslichen Desethylatrazin, vorzugsweise vom Boden ins Grundwasser verlagert. In der Vergangenheit waren Atrazin- bzw. Atrazinmetaboliten im Trinkwasser ein häufig beanstandeter Parameter /N.N. 2003b/. Für die Zukunft wird eine zurückgehende Relevanz postuliert und der Nachfolgewirkstoff Wirkstoff **Terbutylazin** häufiger in Gewässer- und Grundwasserproben erwartet.

Außer in der Landwirtschaft werden Herbizide in erheblichen Mengen in **nichtlandwirtschaftlichen Bereichen** angewandt. Urbanherbizide werden im Vergleich zu den Landwirtschaftsherbiziden gleichmäßiger im Jahresverlauf eingesetzt und weisen deshalb geringer ausgeprägte Jahresverläufe in Gewässern auf. Typische Wirkstoffe sind das inzwischen verbotene **Diuron** und das **Glyphosat** (Ersatzwirkstoff für Diuron). Diuron wurde neben dem Obst-, Gemüse- und Weinanbau als Algizid in Farben und Überzügen und als Urbanherbizid angewendet, allerdings mit inzwischen merklich zurückgehender Bedeutung /Gerecke 2001/. Ein weiteres Herbizid - das **R,S-Mecoprop** - entsteht erst bei der photooxidativen Umsetzung von Preventol, das als Biozid auf Flachdächern eingesetzt wird (s.u.).

In England werden auf befestigten Flächen vorwiegend Triazine (Atrazin und Simazin), Phenylharnstoffe (Isoproturon, Diuron), Substanzen der Phenoxygruppe (Mecoprop, 2,4-D) und Glyphosat eingesetzt /Revitt et al. 1999/. In Gewässerproben wurden hier zum Teil extrem hohe Werte an Diuron als Folge von Abschwemmungen von befestigten Flächen gemessen (siehe Tabelle 47 in Anhang A.2) /Revitt et al. 1999/.

Diuron und Glyphosat werden ebenfalls in den USA eingesetzt, hier vorwiegend zur Unkrautvernichtung auf Autobahnen. In Straßenabflüssen von **Autobahnen** in Kalifornien wurden Diuronkonzentrationen bis max. 10,78 µg/l gemessen /Huang et al. 2004/.

Weitere Anwendung finden Herbizide bei der Behandlung von **Gleisanlagen**. Hierbei kamen in Deutschland bis 1982 Atrazin und Simazin, bis 1990 Bromacil und Hexazinon und bis 1995 Diuron zur Verwendung. Gegenwärtig werden vorwiegend das Glyphosat und Glyphosat-trimesium eingesetzt /Bach et al. 2000/. In einigen Untersuchungen wurden vereinzelt beträchtlichen Mengen aus dieser Quelle in Grund- und Trinkwasserproben gefunden.

Die eingesetzten Mengen an Urbanherbiziden sind in der Regel geringer als in der Landwirtschaft. Allgemein sind beim Abtrag von Herbiziden von befestigten Flächen die folgenden Einflussfaktoren entscheidend:

- Niederschlagsgeschehen
- Applikationsmodus (Menge und zeitliche Abfolge)
- Stoffeigenschaften des Wirkstoffes (Adsorption u.a.)
- Ausmaß der Transformationsprozesse (Photooxidation, Flüchtigkeit, biologischer Abbau auf der Fläche u.a.)

Vorkommen von ausgewählten Herbiziden in den verschiedenen Matrices des urbanen Wasserkreislaufes

Bei der Ausbringung können Herbizide in die **Atmosphäre** eingetragen werden, wobei die Stoffeigenschaften des Wirkstoffes und dessen Stabilität gegen einen photokatalytischen und oxidativen Abbau entscheidend für die Verweilzeit sind. Bei vielen Herbiziden wird von einer kürzeren Verweildauer in der Atmosphäre ausgegangen; bei Austrag mit dem Niederschlag liegt überwiegend eine nasse Deposition vor /Beudert 1997, Siebers et al. 1994/.

Aus einer Zusammenstellung verschiedener Untersuchungen ermitteln Bach et al. /2000/ bundesweite Belastungsdaten aus der Atmosphäre. Für die verschiedenen Wirkstoffe werden spezifische Frachten für das Atrazin von 0,024 bis 2,3 g/ha und Jahr, für das Terbutylazin von 0,002 bis 0,11 g/ha und Jahr und für das Isoproturon von 0,16 bis 1,2 g/ha und Jahr angegeben.

Um den Anteil der atmosphärischen Belastung von PSBM auf Oberflächengewässer für Deutschland abschätzen zu können, werden auf der Grundlage verschiedener Messprogramme 0,5 bis 1,0 g/ha*a für die Summe an allen Wirkstoffen angenommen. Bei einer Gewässerfläche von 0,5 Mio ha und einer Depositionsrate von 0,1 g/ha*a für einen Einzelwirkstoff ergibt sich ein Gesamteintrag von 50 kg/a. Nach Verdünnung mit dem oberirdischen Abfluss aus dem Bundesgebiet (100 Mrd. m³/a) lässt sich eine mittlere Konzentration im Oberflächengewässer von 0,5 ng/l berechnen. Ungeachtet der großen räumlichen und saisonalen Variabilität wird daher dem atmosphärischen Eintrag von PSBM in Oberflächengewässer nur eine geringe Bedeutung zugemessen /Bach et al. 2000/.

In der Vergangenheit trugen die **industriellen Direkteinleiter** in hohem Maße zum Stoffeintrag in Gewässer bei, da sie insbesondere Substanzen emittierten, für die in Deutschland zwar ein Anwendungsverbot, aber kein Produktionsverbot gilt. Zu Einträgen kann es hier entweder kontinuierlich durch genehmigte Abwassereinleitungen oder durch Betriebsstörungen kommen /Beudert 1997, LUA 1999/.

Mögliche Abträge von Herbiziden von **befestigten Flächen** bei Niederschlägen können von **Dachflächen** und **Verkehrsflächen** stammen.

Bei Untersuchungen von niederschlagsbedingten Wirkstoffganglinien in **Dachabläufen** wurde ein deutlicher first-flush-Effekt bei der Gruppe der Triazine (Atrazin und Metabolite) und der Acetamide (z.B. Alachlor) ermittelt /Bucheli et al. 1998a/. Die gesamte Ereignisfracht des Dachablaufes resultiert nahezu vollständig aus dem wash-out des Niederschlagswassers. Es findet keine nennenswerte trockene Deposition auf dem Dach in Trockenzeiten statt.

In Dachabläufen einer schweizerischen Untersuchung wurden Atrazin, Terbutylatrazin und Desethylatrazin, Alachlor und 2,4-D gemessen, allerdings wurden erhöhte Atrazinkonzentrationen nur bei wenigen Ereignissen gefunden /Zobrist et al. 2000/.

Alle untersuchten Herbizide sind sehr wasserlöslich und werden damit mit der Abflusswelle transportiert. Es treten deutliche Unterschiede bei den Ganglinien von Flach- und Steildä-

chern in Abhängigkeit von der Niederschlagsintensität auf. Flachdächer haben bei kleinen Regenereignissen eine Rückhaltungswirkung, die zusammen mit dem anschließenden biologischen Abbau eine Senke für Herbizide darstellt. Bei größeren Regenereignissen ist in der emittierten Ereignisfracht kein Unterschied zwischen den Dacharten festzustellen /Bucheli et al. 1998a/.

In weiteren Versuchen mit Lysimetern konnte gezeigt werden, dass die potenzielle Verlagerung der betrachteten Wirkstoffe bei Versickerung von Dachabflüssen in das Grundwasser sehr schnell erfolgt. Verglichen mit möglichen Einträgen aus der Landwirtschaft in das Grundwasser werden die Einträge aus Dachabflüssen in gleichen Größenordnungen angenommen. Diese Überlegungen gelten allerdings nur für die betrachteten, überwiegend gelöst vorliegenden Herbizide /Bucheli et al. 1998a/.

Im Unterschied zu den bisher betrachteten Herbiziden stammt das **Mecoprop** nicht vollständig aus dem Regen, sondern vom Dachmaterial selbst. Hier ist die von Flachdächern abgetragene Fracht wesentlich höher als die zulaufende Stofffracht des Regenwassers /Bucheli et al. 1998b/. Als Ursache wird eine hydrolytische Zersetzung eines Zusatzstoffes (Preventol) zu dem Racematgemisch R,S-Mecoprop diskutiert. In mehreren Modellversuchen mit bitumenhaltigen Flachdachmaterialien konnte Mecoprop in deutlichen Mengen eluiert werden. Maßgebliche Einflussfaktoren waren die Temperatur, die biologische Aktivität, die Regenhöhe und die Vorgeschichte vor dem Regenereignis. Auch die Dachart war ein wichtiger Einflussfaktor. So stellte sich ein Gründach im Vergleich zum unbegrüntem Dach als ungünstiger hinsichtlich der eluierten Mecoprop-Menge heraus, vermutlich begründet durch die höhere biologische Aktivität /Bucheli et al. 1998b/.

Beim Vergleich der in Gewässer eingetragenen Fracht von Dachflächen und aus der Landwirtschaft wurden ungefähr gleich hohe Mecoprop-Frachten berechnet. Eine Untersuchung zur Ermittlung der Hauptquellen an Mecoprop im Gewässer (Greifensee, Schweiz) zeigte, dass die Abläufe der Kläranlagen (Mischsystem mit Ableitung von Dachabläufen im Regenwetterfall) zu den Hauptemittenten gehören. Da gleichzeitig überwiegend das Racematgemisch R,S-Mecoprop gefunden wurde und Mecoprop in Landwirtschaft nur in der herbizidaktiven Form R-Mecoprop angewendet werden darf, ist dies ein weiterer Hinweis auf die große Bedeutung des Dachzusatzstoffes Preventol als Quelle für signifikante Mecoprop-Belastungen in schweizerischen Gewässern /Bucheli et al. 1998b/.

Weitere Erkenntnisse über die verschiedenen Aufkommenswege von Herbiziden ergeben sich aus Untersuchungen zu **Quellen von Herbiziden in Oberflächengewässern**. Hierbei dominieren je nach ortsspezifischen Randbedingungen diffuse Quellen (Runoff, Drainagen u.a.) oder punktuelle Quellen (z.B. Kläranlagenabläufe). Weiterhin sind die betrachteten Wirkstoffe und die gemessenen Konzentrationen sehr unterschiedlich, je nachdem in welchem Jahr die Untersuchungen durchgeführt wurden, vor oder nach dem Wirksamwerden von Anwendungsverböten.

In den **Oberflächengewässern** Rems, Nidda und Ruhr wurden von Seel et al. /1994 und 1995/ Quellen von Herbizideinträgen untersucht. In allen Gewässern konnte Atrazin trotz des seit 1991 geltenden Anwendungsverbotes gefunden werden. Weiterhin wurde deutlich, dass das Auftreten von Herbiziden in Gewässern eindeutig mit den Aufbringungszeiträumen korre-

liert. Über die möglichen Quellen werden für die drei untersuchten Gewässer deutliche Unterschiede beschrieben.

Bei der Rems werden hauptsächlich Runoff-Prozesse, Drainagen und Grundwasser für den Eintrag von Herbiziden verantwortlich gemacht. Für die Herbizidbelastungen in der Ruhr werden zwei Quellen, Runoff und Direktabtrag von befestigten Flächen, genannt.

Im Einzugsgebiet der Nidda sind die Hofflächen an das Mischsystem angeschlossen; potenziell von der Hoffläche ab gespülte Herbizide gelangen also über die Kanalisation in die Kläranlage. Die Kläranlagenabläufe machen daher in diesem Einzugsgebiet einen signifikanten Teil der Herbizidbelastung aus. Insgesamt sind die Konzentrationen in der Nidda wesentlich höher als in der Rems. Die Autoren weisen auch auf den bislang wenig beachteten Einfluss von Mischwassereinleitungen hin /Seel et al. 1995/. Die Bedeutung dieses Eintragweges wird belegt durch extrem hohe PSBM-Konzentrationen in Mischwasserabflüssen, die stichprobenartig im Kanal gemessen wurden. Es konnten in der Spitze Isoproturonkonzentrationen bis zu 870 µg/l festgestellt werden. Während Regenwetter waren besonders hohe Diuronkonzentrationen im Kanal auffällig, was als Hinweis für die Abschwemmung von Diuron von befestigten Flächen gewertet wird. Hohe Konzentrationen (Summe PSBM) in Regenwasserpfützen von Feldwegen bestätigen diesen Trend /Seel et al. 1997/.

Versuche zum potenziellen Rückhalt von Herbiziden wurden an einer **Kläranlage** im Einzugsgebiet der Nidda durchgeführt. Mit Ausnahmen der Substanz Pendimethalin, hier werden Adsorptionsvorgänge an den Schlamm vermutet, und Metamitron (vermutlich photooxidative Prozesse vorherrschend) sind die gefundenen Werte zum Rückhalt von verschiedenen Herbiziden sehr gering (Tabelle 4-45) /Seel et al. 1994/. Dies zeigt, dass viele Herbizide nahezu unverändert den Klärprozess durchlaufen und im Ablauf der Kläranlage vorkommen. Für die Gruppe der Chlorphenoxyherbizide (z.B. Mecoprop) wurde von /Hill et al. 1986/ ebenfalls ein geringer Rückhalt in Kläranlagen beobachtet. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Fischer et al. /1997/ beim Vergleich der mittleren Tagesfrachten (Isoproturon, Mecoprop, Diuron u.a.) im Zu- und Ablauf einer Teichkläranlage. In einer Untersuchung von Meakins et al. /1994/ wird ein höherer Rückhalt von Triazinen in Kläranlagen mit ca. 40 % angegeben.

Ergänzend zu den Messungen sind in Tabelle 4-45 die Ergebnisse einer Modellrechnung von Bach et al. /2000/ aufgeführt. Auch bei Zugrundelegung dieses Ansatzes weisen viele Herbizide (Ausnahme Pendimethalin) eine hohe Kläranlagengängigkeit auf.

Tabelle 4-45: Rückhalt von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Kläranlagen

Wirkstoff	Anteil der Wirkstoffmenge, die in einer Kläranlage zurückgehalten wird (% der Zulaufmenge)	
	Messung /Seel et al. 1994/	Modellierung /Bach et al. 2000/
Atrazin	1	n.b.
Bentazon	24	n.b.
Diuron	0	9
Isoproturon	15	n.b.
Mecoprop-P	22	n.b.
Metamitron	56	4
Pendimethalin	98	73
Simazin	22	3
Terbutylazin	23	3

n.b.: nicht bestimmt

Nach einer Studie von Beudert /1997/ stammen die wichtigsten Pflanzenschutzmitteleinträge in die **Gewässer des Weiherbachgebietes (Baden-Württemberg)** von Abflüssen befestigter Oberflächen (z.B. Hofabläufe, ländliche Wege) und von Abflüssen unbefestigter Flächen (z.B. Direktabfluss, Dränwasser). Bei Anschluss der befestigten Hofflächen an den Mischwasserkanal wird den Einträgen aus Kläranlagenabläufen ein besonderes Gewicht zugemessen. Dies betrifft insbesondere diejenigen Stoffgruppen, die als schwer biologisch abbaubar (z.B. Triazine) eingestuft werden. Andere Wirkstoffgruppen sind geringfügig besser abbaubar in Kläranlagen, z.B. Phenoxy-carbonsäuren wie Mecoprop.

Im Weiherbachgebiet wurden als Hauptursachen für hohe Konzentrationen in Oberflächenabflüssen von Hofflächen die Reinigung der Feldspritzen und die unsachgemäße Einleitung von Tankresten ermittelt. Appliziert wurden im Einzugsgebiet vorwiegend Isoproturon, Pendimethalin und Metamitron. In Oberflächenabflüssen von überörtlichen Straßen und ländlichen Wegen wurden häufig Isoproturon und Atrazin gefunden. Die wichtigsten Einflussfaktoren für Herbizidbelastungen in Straßenabflüssen sind die Höhe und die Mechanismen der Akkumulation auf der Oberfläche, das Verhalten der Stoffe auf der Oberfläche zwischen Deposition und einem Niederschlagsereignis sowie die Charakteristik des Niederschlagsgeschehens. Die wesentlichen Einträge auf Straßenflächen sind die atmosphärische Deposition, die direkte Abdrift und Transport- und Tropfverluste /Beudert 1997/.

Die Hauptanteile an Emissionsfrachten aus dem Weiherbachgebiet werden zu 87 % den Hofabläufen und zu 13 % den Straßenabläufen zugeordnet. Einträge aus Dachflächen, Dränagen und Grundwasser sind von untergeordneter Bedeutung (< 1 %). In dieser Studie wurden potenzielle Einträge aus den Kläranlagenabläufen nicht untersucht.

Ein Vergleich der Zielvorgaben für PSBM in Gewässern für aquatische Lebensgemeinschaften bzw. Trinkwasser-Nutzung mit den ermittelten Messwerten im Weiherbachgebiet zeigt, dass die Zielvorgaben vor allem für Isoproturon und auch für das seit einigen Jahren verbotene Atrazin überschritten werden. Der Autor schlägt Maßnahmen in der Landwirtschaft vor, mit denen die Emissionen von Hofabläufen deutlich verringert werden sollen /Beudert 1997/.

Eine in **Bayern** durchgeführte Untersuchung an **Kläranlagenabläufen** von 1996 zeigte, dass beträchtliche Frachten von Kläranlagen in Gewässer eingetragen werden und unterschiedliche Herbizidwirkstoffe abhängig vom Einzugsgebiet auftreten /Nitschke und Schüssler 1998/. Aus einer Kläranlage mit einem urbanen Einzugsgebiet (180.000 E) wurden vorwiegend Diuron (1.640 g/a) und Isoproturon (370 g/a) emittiert. In einem ländlichen Einzugsgebiet (3.500 E) wird aus der Kläranlage überwiegend Isoproturon (700 g/a) emittiert, mit Belastungsspitzen während der Anwendungszeiträume. Ein weiteres Ergebnis der Studie ist, dass es trotz eines Anwendungsverbotes Hinweise auf die Applikation von Atrazin gibt /Nitschke und Schüssler 1998/. In einer weiteren Untersuchung in Bayern wurden Laborversuche zum Abbau von PSBM in Kläranlagen durchgeführt. Während Isoproturon keinem Abbau unterliegt, wird Mecoprop nach einer längeren Adaptionszeit unter Laborbedingungen besser abgebaut /Nitschke et al. 1997/.

Untersuchungen zu Quellen von PSBM in **Gewässern in Nordrhein-Westfalen** wurden von Scherer und Schlett /1995/, Linnenweber /1999/, LUA NRW /1999/ und Neumann et al. /2002/ durchgeführt.

Signifikante Anteile der Gewässerbelastung der **Ruhr** und **Wickede** konnten in einem 1996 durchgeführten Messprogramm den Punktquellen zugeordnet werden. Hier wurden bei Messungen im Kanal die Landwirtschaftsherbizide Terbutryn und Terbutylazin gefunden. In Abläufen von Kläranlagen wurde Diuron gefunden, dessen Anwendung teilweise nicht mehr zugelassen ist /Linnenweber 1999/.

In einem neueren Messprogramm in Oberflächengewässern in Nordrhein-Westfalen (Rhein, Ems, Weser, Maas) ergeben sich für die Mittelwerte von verschiedenen Herbizid-Einzelstoffen (Mecoprop, Chloridazon, Diuron, Terbutylazin) in verschiedenen Fließgewässern Überschreitungen der Qualitätszielvorgaben nach der NRW-Gewässerqualitätsverordnung /Vogt 2002/.

In **Gewässern** des Einzugsgebietes der **Trinkwassertalsperre Haltern** besteht wegen der Trinkwassernutzung eine besondere Notwendigkeit zur Verringerung von Pestizideinträgen. Hier wurden bereits Überschreitungen des Trinkwasser-Grenzwertes von 0,1 µg/l festgestellt. Ca. 30 % des Eintrages in Oberflächengewässer werden den Hofabläufen (direkt oder über Kläranlage) zugeordnet. Durch Messungen ist belegt, dass die Konzentrationen im Gewässer nach der Einleitung von Hofabläufen signifikant ansteigen. In Abläufen von Kläranlagen werden maximale Konzentrationen für Diuron bis 3 µg/l nachgewiesen. Durch verschiedene Verminderungsmaßnahmen sind bereits deutlich sinkende Gewässergehalte erkennbar, dennoch treten weiterhin Spitzenbelastungen im Anwendungszeitraum und nach Regenerereignissen auf. Als Zwischenlösung wird zur Trinkwasseraufbereitung eine Aktivkohlefiltration angeordnet /Scherer und Schlett 1995/.

Eine Übersicht über PSBM-Gehalte in **Gewässern** aus **Nordrhein-Westfalen** (Stand 1997) ist in einem Bericht des Landesumweltamtes LUA NRW /1999/ enthalten. Trotz tendenziell abnehmender Gehalte im Zeitraum 1988-1993 wird über eine regional vorkommende Über-

schreitung der Gewässerzielvorgaben, vor allem in kleineren Gewässern, berichtet. Diese Problematik verschärft sich bei der Nutzung von Gewässern zu Trinkwasserzwecken; hier ist oft noch eine aufwendige Aufbereitung notwendig. Die höchste Belastung ist bei Mais- und Getreideherbiziden zu verzeichnen, deren Vorkommen in Gewässern häufig durch typische Jahresgänge gekennzeichnet ist. Atrazin und Simazin sind trotz bestehender Anwendungsverbote nachweisbar, ansonsten gefundene Wirkstoffe sind Terbutylazin (Nachfolger von Atrazin), Chlortoluron, Chloridazon und Mecoprop.

Erhöhte Atrazin-Gehalte werden insbesondere für den **Rhein** angegeben; dessen Hauptbelastung stammt zum Teil aus den Moselzuflüssen, die ihrerseits Frachten aus den noch zugelassenen Herbizid-Anwendungen in Frankreich transportieren. In der **Ruhr** ist der Wirkstoff Diuron dominant; die Zielwerte der Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (AWWR) von 0,05 µg/l (90 % Perzentil) werden vereinzelt beim Diuron, Isoproturon und Mecoprop überschritten.

In der **Wupper** wurde das Wirkungsspektrum bis 1991 bestimmt von industriellen Einleitern. So führten industrielle Einträge des Insektizids Isofenphos zu massiven ökotoxischen Effekten in der Wupper; diese Einträge konnten allerdings bis 1997 deutlich reduziert werden /LUA NRW 1999/.

Ausgehend von den Messungen in verschiedenen Gewässern in Nordrhein-Westfalen wurden Überlegungen zu möglichen Quellen von Herbizidbelastungen formuliert. Belastungen aus Diuron stammen überwiegend aus städtischen Einzugsgebieten mit einem hohen Einfamilienhausanteil. Weitere Quellen sind die Kläranlagenabläufe, allerdings sind die Konzentrationen in gemessenen Ablaufproben von 1995 bis 1997 rückläufig. Als Ursache für Einträge aus Urbanherbiziden werden illegal behandelte befestigte Flächen und ein fehlerhafter Umgang mit Wirkstoffen genannt. Im Unterschied zum Diuron stammt das Isoproturon überwiegend aus landwirtschaftlichen Anwendungen. Es gelangt bei Anschluss von Hofflächen an das Mischsystem auch über Kläranlagenabläufe in das Gewässer /LUA NRW 1999/.

In einem weiteren Gewässermessprogramm (1998) aus **Nordrhein-Westfalen** wurden neben den Eintragungspfad Direktabfluss von unbefestigten Flächen, Hofflächenabflüssen und Kläranlagenabläufen auch die **Regenwasserkanalauslässe** und **Mischwasserentlastungen** beprobt /Neumann et al. 2002/. Am Beispiel des Einzugsgebietes der beiden Gewässer **Nette** und **Pletschbach** wurden die Anteile der Belastungspfade ermittelt. Die gesamten emittierten **Herbizidfrachten** im Untersuchungszeitraum beliefen sich auf 4.656 g, dabei spielten die Insektizide und Fungizide mit 0,32 g und 9,82 g eine vergleichsweise geringe Rolle. Die Herbizide wurden zu 65,9 % aus Kläranlagenabläufen und zu 12,8 % aus Hofabläufen eingetragen. 19,8 % der emittierten Herbizidfracht stammte aus der Mischwasserentlastung, die siebenmal im Untersuchungszeitraum ansprang. Der Anteil der Mischwasserentlastung am emittierten Gesamtvolumen betrug 4,2 %, der Anteil an der **gesamten Pestizidfracht** 23,2 %. Dieses Ergebnis unterstreicht die mögliche Bedeutung der Mischwasserentlastung für Herbizideinträge in Gewässer /Neumann et al. 2002/.

Im Gewässergütebericht von 2002 aus Nordrhein-Westfalen werden für den **Rhein** weiter sinkende Atrazingehalte (Bezugsjahr 1999-2000) festgestellt. Weitere Problemstoffe sind nach wie vor das Diuron und das Isoproturon /LUA NRW 2002/.

In **Baden-Württemberg (Gewässer Seefelder Aach)** sind aktuelle Messungen in Gewässern und Kläranlagenabläufen durchgeführt worden /Schlichtig et al. 2001, Schüle 2002/. Auch in diesem Messprogramm werden jahreszeitliche Schwankungen der Konzentrationen, abhängig von den Applikationszeiten, im Gewässer beobachtet; kleinere Gewässer weisen tendenziell höhere Pestizidgehalte auf. Analog zu anderen Ergebnissen stellen die Abläufe aus Kläranlagen einen wesentlichen Anteil der PSBM-Belastung des Gewässers „Seefelder Aach“ dar. Bezogen auf Spitzenkonzentrationen im Gewässer - insbesondere bei Stichproben - sind auch diffuse Einträge aus der Landwirtschaft relevant. So wurden in einem Gewässer in der Quellnähe bis 27,3 µg/l Pirimicarb gemessen; diese Belastung stammt vermutlich aus Abdriftvorgängen beim Aufbringen des Wirkstoffes. Diese unerwünschte „Mitbehandlung“ der Gewässer tritt häufiger bei unsachgemäßer Anwendung der Wirkstoffe und dem Fehlen der Gewässerrandstreifen auf /Schlichtig et al. 2001/. Im Wirkungsspektrum dominieren Simazin, Isoproturon und Diuron, wobei das Diuron im Jahresverlauf in gleichmäßigeren Konzentrationen auftritt, was als Hinweis für überwiegend nicht landwirtschaftliche Einsatzgebiete gewertet wird. Im Einzugsbereich von Sonderkulturen treten auch verschiedene Wirkstoffe der Fungizide und der Insektizide (z.B. Pirimicarb) vermehrt auf.

In halbtechnischen Versuchen zum Rückhalt und Sorptionsverhalten von Pestiziden in Kläranlagen konnte bei vielen Wirkstoffen keine wesentliche Elimination festgestellt werden (s.o.). Einzelne Wirkstoffe wiesen jedoch bedingt durch hohe $\log K_{ow}$ -Werte eine deutliche Sorption an Belebtschlamm auf (z.B. Parathion und Pendimethalin). Dem biologischen Abbau während der Klärwerkspassage wird wegen des hohen Angebots an leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen in kommunalem Abwasser nur eine geringe Bedeutung zugemessen.

Neben den Maßnahmen zur Verringerung des Einsatzes von Pestiziden schlägt Schüle /2002/ verschiedene Methoden zur Behandlung von pflanzenschutzmittelhaltigem Abwasser vor (Aktivkohlefilter, UV-Ozon-Oxidation u.a.). Die potenzielle Notwendigkeit einer Behandlung wird unterstrichen durch extrem hohe Pestizidkonzentrationen in aufgefangenem Waschwasser von landwirtschaftlichen Betriebsflächen. In diesen Waschwässern wurden Wirkstoffgehalte von 2,5 bis 85.000 µg/l gefunden bei einem Mittelwert von 38.000 µg/l /Hoof 1995, zitiert in Schüle 2002/.

Eine Auswertung des Vorkommens von Pestiziden in **deutschen Gewässern** (1998-2000) wurde 2002 vom UBA vorgelegt und basiert auf dem LAWA-Messstellennetz in Deutschland /UBA 2002a/. Hiernach ist eine deutliche Reduktion der Gewässerkonzentrationen bei Atrazin, Simazin und Lindan zu beobachten. Gleichbleibende Gehalte werden für die Wirkstoffe Diuron und Isoproturon angegeben /UBA 2002a/.

Untersuchungsprogramme zu Herbiziden in Gewässern wurden im **europäischen Ausland** aus Frankreich /Farrugia et al. 1999/ und der Schweiz /Buser et al. 1998b, Gerecke 2001/ durchgeführt.

In **Frankreich** werden die Wirkstoffe Isoproturon und Atrazin vorwiegend in der Landwirtschaft und Diuron vorwiegend auf urbanen Flächen eingesetzt, Mecoprop wird in beiden

Einsatzgebieten verwendet. Messungen in zwei Gewässern zeigen, dass viele Herbizide in Konzentrationen über 0,1 µg/l vorkommen, wobei Diurongehalte in Gewässern bei 5 µg/l (20 µg/l max) lagen. Auftretende Ganglinien in Gewässern sind nach diesen Untersuchungen stark abhängig vom Niederschlagsgeschehen /Farrugia et al. 1999/.

In der **Schweiz** wurden die Ergebnisse einer Untersuchung zu Quellen von PSBM in Gewässern publiziert /Gerecke 2001/. Am Beispiel des Greifensees wird den Herbizideinträgen aus Kläranlagenabläufen ein Anteil von 14 % zugeordnet; hier schienen andere Quellen im Vordergrund zu stehen. Der Autor betont, dass die Verteilung von Emissionsquellen stark abhängig vom Anteil des Anschlusses der Hofflächen an Kanalsystem und vom Entwässerungssystem ist.

In dieser Untersuchung wurden die Kläranlagenabläufe intensiv beprobt und es wurde aus dem zeitlichen Auftreten von bestimmten Wirkstoffen auf deren Herkunft geschlossen. Zunächst wird die große Heterogenität bei der Auswertung von Konzentrationen in Kläranlagenabläufen herausgestellt.

Beim **Atrazin** konnte keine Erhöhung der Konzentration im Kläranlagenablauf bei Regenwetter festgestellt werden; bei Trockenwetter sind die höchsten Spitzen zu verzeichnen. Dieses Verhalten deutet nach Meinung des Autors auf Herbizide hin, die überwiegend in Landwirtschaft eingesetzt werden (analog zu Isoproturon).

Beim Wirkstoff **Mecoprop** ist neben dem Auftretenszeitpunkt das Vorkommen von bestimmten chemischen Isomerenformen ein Hinweis auf die mögliche Herkunft. Mecoprop kann als Isomerengemisch (R,S-Form) oder in der reinen R-Form vorliegen, wobei letztere Variante gezielt produziert und als Herbizid in der Landwirtschaft eingesetzt wird. Im Unterschied dazu entsteht die R,S-Form bei der mikrobiologischen Umsetzung oder beim Abbau des in Dachmaterialien eingesetzten Preventols (s.o.). Das Konzentrationsverhältnis dieser beiden Formen in Kläranlagenabläufen lässt also tendenziell Aussagen über die möglichen Quellen von Mecoprop zu. In Ganglinien zu Mecoprop-Konzentrationen in Kläranlagenabläufen lassen sich zwei typische Fälle unterscheiden: Bei Trockenwetter findet sich deutlich mehr R-Mecoprop im Abwasser, was als Hinweis für den erhöhten Eintrag von Mecoprop aus der Landwirtschaft gewertet wird. Bei Regenwetter wird wesentlich mehr R,S-Mecoprop in den Ablauf der Kläranlage transportiert, insbesondere nach längerer vorangegangener Sonnenscheindauer, was den Eintrag der Urbanflächen (Flachdächer) anzeigt. Insgesamt wurden 65 % des Mecoprop-Inputs in den Greifensee den Kläranlagenabläufen zugeordnet, was den signifikanten Anteil dieser Punktquelle und damit möglicherweise auch der Mischwasserentlastung zeigt /Gerecke 2001/.

Neben dem Vorkommen von Herbiziden in Kläranlagenabläufen wurden in der Arbeit von Gerecke /2001/ Untersuchungen zum potenziellen Abbau in Gewässern durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bestimmte Phenylharnstoffe (z.B. Diuron) in Seen durch die sog. indirekte Photooxidation abgebaut werden. Die Theorie geht dabei von der Bildung von Radikalen aus der organischen Substanz aus, die ihrerseits den Abbau vollziehen. Dem biologischen Abbau von Phenylharnstoffen in Seen wird nur eine geringe Bedeutung zugemessen.

In schweizerischen Seen wurde Mecoprop in Gehalten von 8 bis 45 ng/l gefunden, in der Nordssee nehmen diese Konzentrationen infolge Verdünnungseffekten bis auf 0,6 bis 2,7 ng/l ab /Buser et al. 1998b/.

In einem Bericht der LAWA /1997/ über die Belastung von **Grundwasser** durch Pflanzenschutzmittel wurden Messprogramme der Bundesländer von 1990-1995 ausgewertet. Schwerpunktmäßig wurden Messungen in den Bundesländern Bayern, Baden-Württemberg, Nordrhein-Westfalen und Hessen durchgeführt. Grundsätzlich wurde eine höhere Belastung in allen Grundwässern als in Rohwässern zur Trinkwasseraufbereitung gefunden. Es wird ausdrücklich betont, dass die Vergleichbarkeit der Ergebnisse nicht immer gewährleistet ist. Die wichtigsten Einflussfaktoren sind die Auswahl der Messstellen, der Beobachtungszeitraum (Messturnus) und die Bestimmungs- und Auswertemethodik. Für das Aufkommen von PSBM in Grundwasser werden hydrogeologische Faktoren und Bodenverhältnisse als relevant gesehen. Weiterhin hat die Landnutzung (landwirtschaftliche und nicht landwirtschaftliche) einen entscheidenden Einfluss.

Von den ca. 50 analysierten Wirkstoffen sind häufig Atrazin und Simazin und deren Metabolite gefunden worden. Hier zeigt sich das ubiquitäre Vorkommen der verbotenen Wirkstoffe analog zu den Belastungen in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern. Weitere Wirkstoffe mit häufig positiven Resultaten sind Diuron, Bentazon, Mecoprop, Chlortoluron, Isoproturon und Lindan /LAWA 1997/. Diese Aussagen werden grundsätzlich auch im aktuellen LAWA-Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit bestätigt /LAWA 2004/. Danach stagniert die bundesweite Belastung mit Pflanzenschutzmitteln für den Berichtszeitraum 1996-2000. Auch die genannten relevanten Wirkstoffe stimmen weitgehend mit denen aus dem Zeitraum 1990-1995 überein.

Neuere Daten zu Grundwasserbelastungen liegen auch aus Baden-Württemberg vor /LfU Baden-Württemberg 2000 und 2001/. Auch hier werden das nicht mehr zugelassene Atrazin und seine Metaboliten nachgewiesen. Darüber hinaus wird über positive Befunde für Bentazon, Diuron, Isoproturon und Mecoprop u.a. berichtet. Auch die bundesweite Erhebung von 2001 zeigt ein wenig verändertes Bild bezogen auf die detektierten Wirkstoffe (Atrazinmetaboliten, Bromacil, Simazin, Diuron u.a.) /N.N. 2003b/.

In den folgenden Abbildungen (Abbildung 4-28 bis Abbildung 4-31) werden die Aufkommensdaten für die wichtigsten Herbizide in den verschiedenen Matrices des aquatischen Systems zusammengestellt.

Das Atrazin und das Isoproturon sind überwiegend in der Landwirtschaft eingesetzte Herbizidwirkstoffe. **Atrazin** wird trotz des Anwendungsverbotes in Deutschland in Oberflächengewässern und Grundwasser gefunden, allerdings mit zurückgehender Tendenz. Die meisten Messprogramme sind in Hofabläufen und Abläufen von Kläranlagen durchgeführt worden. Dabei werden oft die Metaboliten von Atrazin (z.B. Desethylatrazin) mit betrachtet.

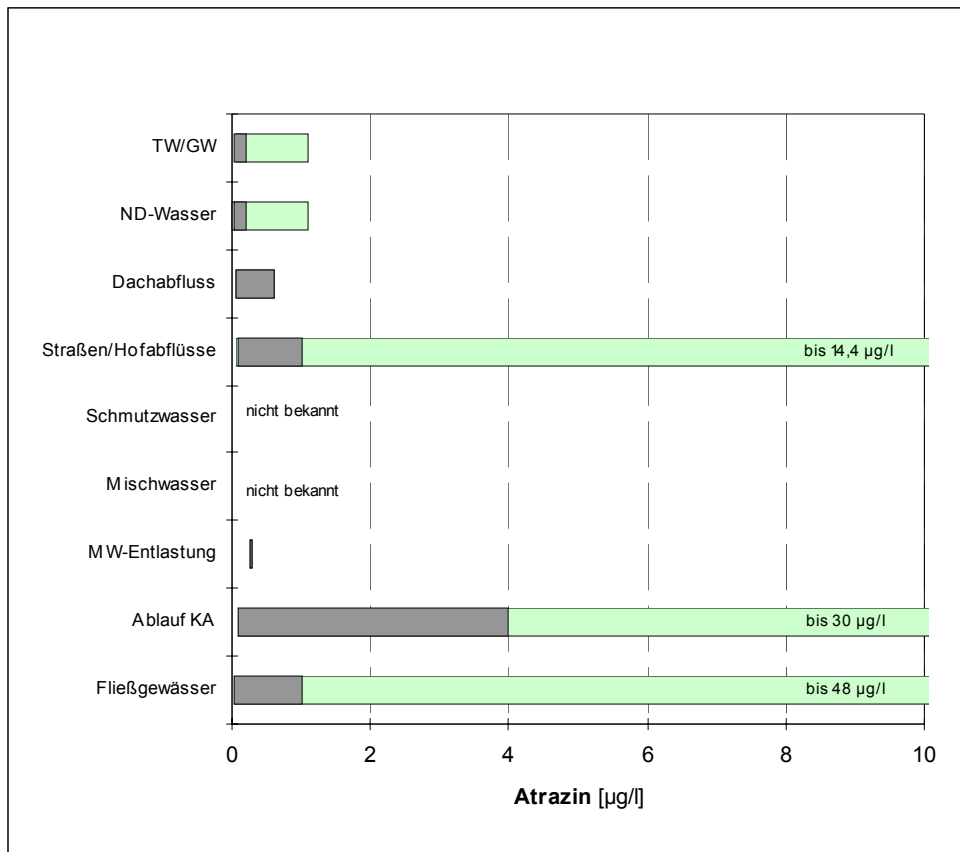


Abbildung 4-28: Aufkommen von Atrazin in verschiedenen Matrices. TW (Trinkwasser)/GW (Grundwasser) (n=5); Niederschlagswasser (n=8); Dachabfluss (n=2); Straßen-/Hofabflüsse (n=5); Mischwasserentlastungsabfluss (n=1); Ablauf KA (n=15); Fließgewässer (n=15)

Ein weiteres heute noch in großen Mengen (ca. 20 % aller in Deutschland abgesetzten Herbizidwirkstoffe) angewendetes Agrarherbizid mit ubiquitärem Vorkommen ist das **Isoproturon**. Es wird gegen einjährige Gräser sowie Unkräuter vor allem in Getreidekulturen eingesetzt. Umfangreichere Messungen sind zu Oberflächengewässern und Abläufen aus Kläranlagen verfügbar.

Wichtig bei der Bewertung der Aufkommensdaten ist, dass gerade Landwirtschaftsherbizide einem ausgeprägten Jahresgang unterworfen sind. Dies bedeutet, dass die dargestellten Konzentrationen sich häufig vorwiegend auf den Messzeitraum, der oft dem Applikationszeitraum entspricht, beziehen und nicht zwangsläufig diese Konzentrationen das ganze Jahr auftreten.

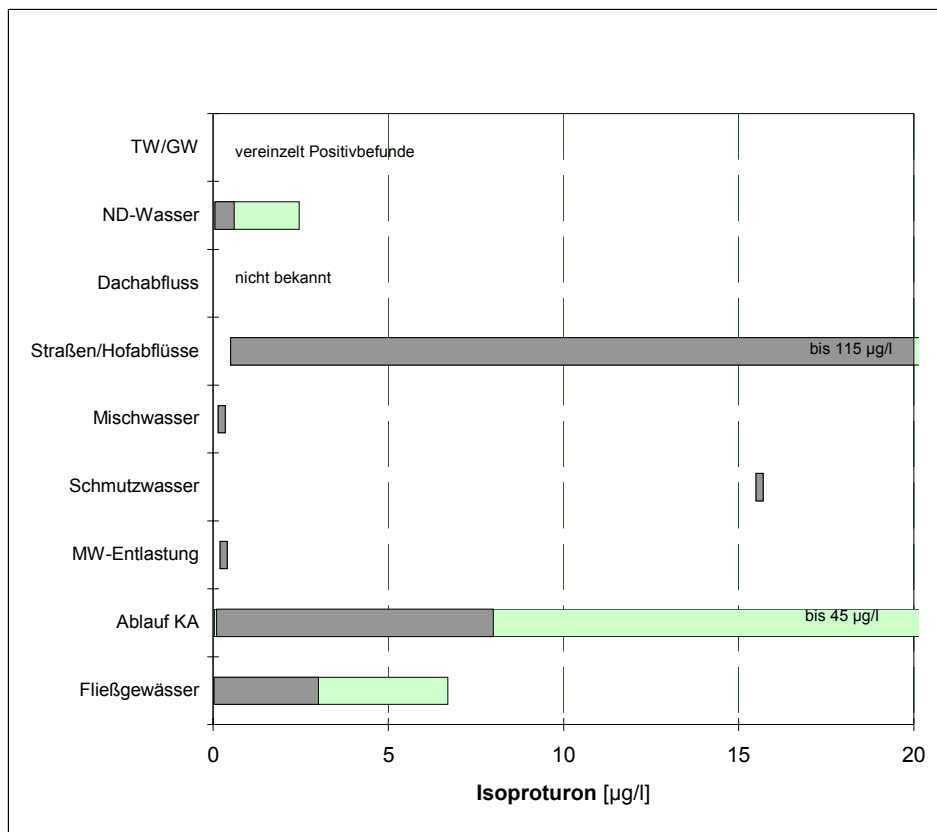


Abbildung 4-29: Aufkommen von Isoproturon in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=3); Straßen-/Hofabflüsse (n=5); Mischwasser (n=1); Schmutzwasser (n=1); Mischwasserentlastungsabfluss (n=1); Ablauf KA (n=17); Fließgewässer (n=12)

Wesentlich gleichmäßiger treten die Urbanherbizide **Diuron** und **Mecoprop** in den aquatischen Matrices, vorwiegend in Oberflächengewässern und in Kläranlagenabläufen, auf. Insbesondere das Diuron, dessen Anwendung auf befestigten Flächen verboten ist, kommt weiterhin in Oberflächengewässern und Grundwässern vor.

Mecoprop kann sowohl aus landwirtschaftlichen Quellen als auch von befestigten Flächen, z.B. Dachflächen, stammen. Es ist als Landwirtschaftherbizid zugelassen und wird oft in Grundwässern und Oberflächengewässern angetroffen.

Für beide Substanzen gilt, dass bei Anschluss von befestigten Flächen, insbesondere Hofflächen, an die Kanalisation, die Mischwasserentlastung und die Kläranlagenabläufe wichtige Eintragspfade in Gewässer sein können. Da Diuron und Mecoprop im Vergleich zu den reinen Agrarherbiziden gleichmäßiger vorkommen, können die dargestellten Konzentrationen eher als Durchschnittswerte über das Jahr angesehen werden.

Ungeachtet dieser Annahme muss grundsätzlich auf die hohe Variabilität in den Messdaten für die betrachteten Wirkstoffe und deren Konzentrationen hingewiesen werden (siehe auch Tabellen 46 bis 49 in Anhang A.2).

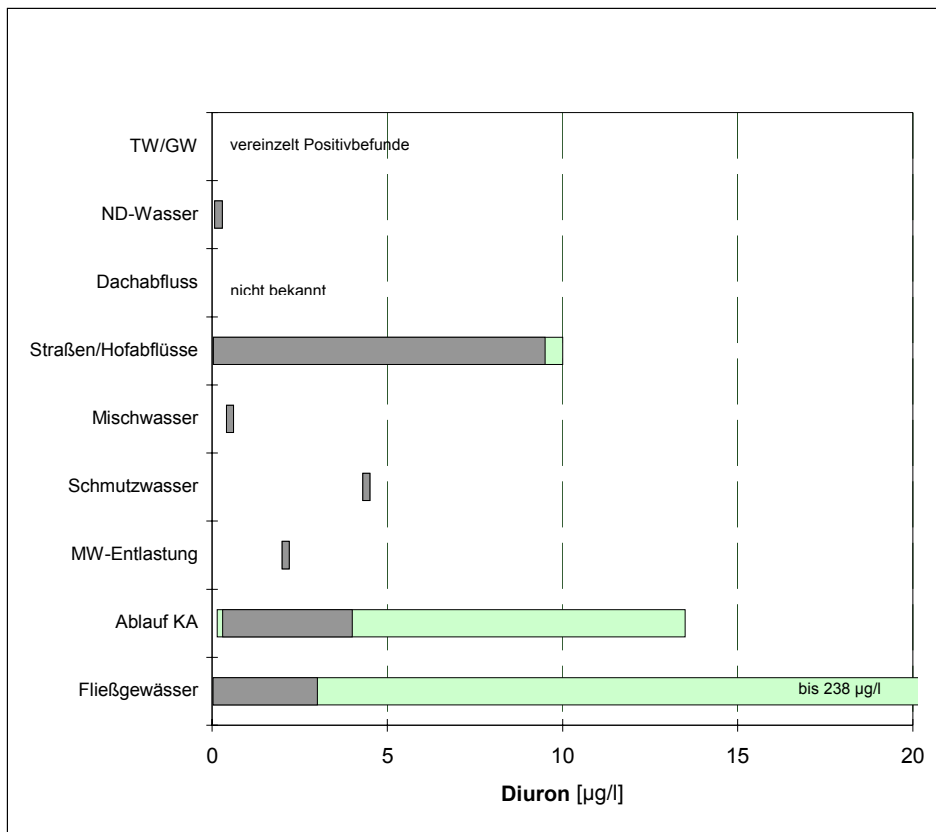


Abbildung 4-30: Aufkommen von Diuron in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=1); Straßen-/Hofabflüsse (n=4); Mischwasser (n=1); Schmutzwasser (n=1); Mischwasserentlastungsabfluss (n=1); Ablauf KA (n=18); Fließgewässer (n=18)

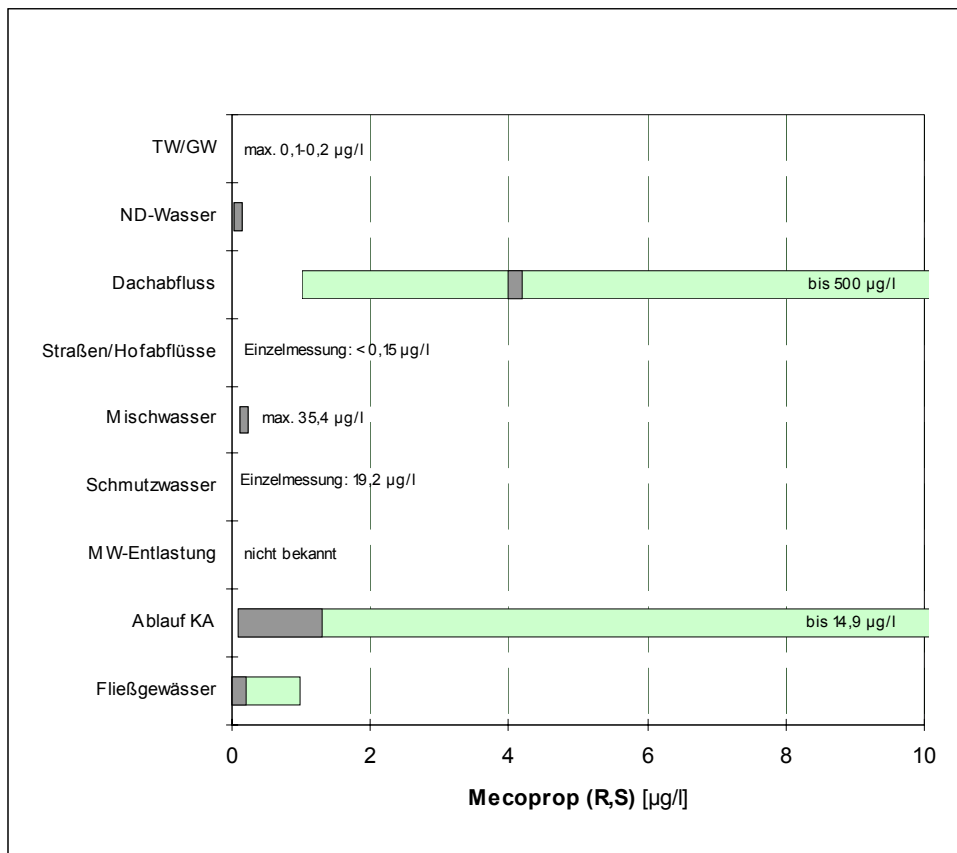


Abbildung 4-31: Aufkommen von Mecoprop in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=2); Dachabfluss (n=1); Mischwasser (n=1); Schmutzwasser incl. Dichlorprop (n=1); Ablauf KA zum Teil incl. Dichlorprop (n=6); Fließgewässer (n=13)

Fazit

Die Gruppe der Herbizide besteht aus einer Vielzahl von Einzelverbindungen mit variierenden Stoffeigenschaften, Wirkungen, Aufkommensdaten und Verteilungswegen.

Als wichtige Wirkstoffe haben sich das Isoproturon, das Atrazin, das Diuron und das Mecoprop herausgestellt. Nach einer Bewertung der LAWA ist beim Atrazin eine rückläufige Tendenz anzunehmen, beim Mecoprop ist kein klarer Trend zu erkennen. Bei Diuron und Isoproturon zeichnen sich Probleme bei der Einhaltung der Gewässervorgaben ab /LAWA 1998b/.

Die ökotoxische Relevanz von Herbiziden in Fließgewässern ergibt sich vorwiegend indirekt durch ihre Pflanzentoxizität. Die akuten Wirkungen an Säugerorganismen sind in der Regel gering.

Neben den Direkteinleitern (Produktionsstätten) sollten zukünftig auch mögliche Einträge aus den urbanen Systemen durch Indirekteinleiter (Formulierungsbetriebe) untersucht werden /LAWA 2003/.

Eindeutig nachgewiesen werden konnte, dass Herbizide unter bestimmten Bedingungen (Anschluss Hofflächen an Mischwasserkanal; hohe Feldspritzendichte) in extrem hohen Konzentrationen in den Teilsystemen der urbanen Abwassersysteme vorkommen. Allerdings treten die Landwirtschaftsherbizide entsprechend dem Anwendungszeitraum in hohem Maße saisonal auf. Bei den Urbanherbiziden ist von einer gleichmäßigeren Belastung im Jahresverlauf auszugehen.

Neben den Herbizidwirkstoffen sollten Insektizide mit betrachtet werden, da sie trotz geringerer Aufkommenskonzentrationen häufig höhere ökotoxische Wirkungen als die Herbizide haben. Regional, z.B. in Weinanbaugebieten, können auch die Fungizidwirkstoffe in erhöhten Konzentrationen im Abwassersystem und damit in den Gewässern auftauchen.

Zukünftige Maßnahmen zur Minimierung der Herbizideinträge müssen einmal im Bereich der **Landwirtschaft** ansetzen durch

- den Verzicht -wo möglich- auf chemischen Pflanzenschutz,
- die Entwicklung hochselektiver Wirkstoffe,
- die Einführung bzw. Verbesserung von Erosionsschutzmaßnahmen,
- die Minimierung von Pflanzenschutzmittelaufwandsmengen sowie angepasste Ausbringungszeiten (z.B. bei hoher Bodenbedeckung),
- die Anwendung guter fachlicher Praxis (Abstandsaufgaben formulieren; Anlegen von Uferrandstreifen),
- die Verlagerung der Arbeiten an Feldspritzgeräten auf unbefestigte Flächen und

- die Verwertung bzw. die Entsorgung der Oberflächenabflüsse von befestigten landwirtschaftlichen Betriebsflächen.

Die **Maßnahmen in der nicht landwirtschaftlichen Anwendung** umfassen die Thematisierung der Problematik zum sicheren und sachgerechten Umgang mit Herbiziden und die Beachtung der Anwendungsverbote auf befestigten Flächen.

An möglichen **Maßnahmen im Abwassersystem** sind wegen der Löslichkeit und geringen Abbaubarkeit vieler Wirkstoffe auf der Kläranlage vorwiegend weitergehende Behandlungsmaßnahmen (z.B. Aktivkohlefilter) denkbar. Untersuchungen zu diesem Aspekt liegen bislang nur vereinzelt vor.

4.5.5 Nitrophenole

Nitrophenole umfassen die Summe verschiedener Phenole bzw. Methylphenole, die mit Nitrogruppen versetzt sind. Es sind typische Luftschadstoffe, die aus Verbrennungsvorgängen, z.B. Autoabgasen, stammen und in der Atmosphäre durch Reaktionen von organischen leichtflüchtigen Verbindungen (z.B. Toluol) mit Stickoxiden gebildet werden können. Des Weiteren werden Nitrophenole in verschiedenen Branchen der Industrie, z.B. der Farbenherstellung, verwendet oder als Pestizid. Auf Grund der erhöhten Konzentrationen in der Atmosphäre können Nitrophenole über Niederschläge bzw. Oberflächenabflüsse in die Abwasserentsorgungssysteme gelangen.

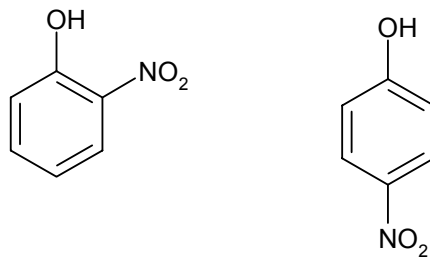


Abbildung 4-32: Chemische Struktur von 2-Nitrophenol und 4-Nitrophenol

Wichtige Stoffeigenschaftsgrößen

Nitrophenole bestehen aus einem aromatischen Phenolsechsring, der an verschiedenen Positionen eine oder mehrere Nitrogruppen aufweist. Ebenso zählen zu den Nitrophenolen verschiedene methylierte Verbindungen.

Die Nitrophenole lassen sich nach ihren Stoffeigenschaften grob in zwei Gruppen einteilen. Die sog. ortho-Nitrophenole (z.B. 2-Nitrophenol), bei denen die Nitrogruppe in direkter Nachbarschaft zur Hydroxygruppe sitzt, können durch ihre intramolekularen Brückenbindungen kaum mit Wassermolekülen in Wechselwirkung treten. Dadurch ist die Wasserlöslichkeit dieser Verbindungsgruppe im Vergleich zu den anderen Nitrophenolen geringfügig verringert. In der zweiten Gruppe, para-Nitrophenole wie das 4-Nitrophenol oder Dinitrophenole, ist auf Grund der chemischen Struktur dieses Verhalten nicht möglich, so dass diese Gruppe intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen eingeht und damit sehr gut wasserlöslich ist. Im Unterschied zu den ortho-Nitrophenolen weisen diese Substanzen eine geringere Flüchtigkeit auf.

Im Vergleich zu anderen organischen Umweltschadstoffen ist die Gesamtgruppe der Nitrophenole als sehr wasserlösliche Verbindungsklasse (Wasserlöslichkeit von 4-Nitrophenol: 11,8 g/l) anzusehen /Tomei et al. 2003/. Alle Vertreter sind semipolar bis polar und neigen kaum zur Adsorption an Feststoffpartikel in der Wasserphase. Die log K_{ow} -Werte von 2,18 bis 2,42 (4-Nitrophenol) zeigen eine geringe Adsorptionsneigung an Feststoffe an /Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA 1992/.

Im Hinblick auf die biologische Abbaubarkeit in Wasser sind Untersuchungen zum 2- und 4-Nitrophenol mit isolierten Mikroorganismen und standardisierten Abbautests durchgeführt worden /Tomei et al. 2003/. Die Ergebnisse sind uneinheitlich und schwanken in großen Be-

reichen. Häufig wird aber eine lag-Phase (meist mehrere Tage) bei den Abbauprobungen gefunden, die darauf hinweist, dass 2- und 4-Nitrophenol in der Klärwerkspassage vermutlich nicht biologisch abgebaut werden /Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA 1992/. Wegen ihrer extrem guten Wasserlöslichkeit kann auch nicht von einer wesentlichen Entfernung in die Schlammphase ausgegangen werden. Allerdings existieren zum Rückhalt in kommunalen Kläranlagen keine Untersuchungen.

Innerhalb der wenigen Messungen zu Nitrophenolen in Wassermatrizes dominieren der Niederschlag und die Oberflächenabflüsse; dabei werden häufig die Einzelverbindungen 2-Nitrophenol (2-NP), 4-Nitrophenol (4-NP) und 2,4-Dinitrophenol (2,4-DNP) betrachtet.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

In den USA wurden Zielwerte für **Fließgewässer** zum Schutz von Süßwasserorganismen für 2-Nitrophenol von 2,7 mg/l und für 4-Nitrophenol von 0,25 mg/l definiert /Sittig 1980, zitiert in Rippen 1987/.

Nach einem Vorschlag der EPA wurden in den USA für **Direkteinleiter** maximale Konzentrationen für 2-Nitrophenol von 0,1 mg/l und für 4-Nitrophenol von 0,5 mg/l vorgegeben /Reich und Campell 1985, zitiert in Rippen 1987/.

Vor 1974 existierten in der UdSSR toxikologisch relevante **Trinkwasser**-Grenzwerte für 2-Nitrophenol von < 0,06 mg/l und für 4-Nitrophenol < 0,02 mg/l /Sittig 1980, zitiert in Rippen 1987/.

Alle aufgeführten Werte liegen deutlich über den Gehalten, die in den Matrizes des urbanen Wasserkreislaufes nachgewiesen werden (s.u.).

Wirkungen

2-Nitrophenol wird in WGK 1 (schwach wassergefährdend) eingestuft. Die NOEC-Werte für den Zebraquärling liegen bei 0,032 bis 5 mg/l. Ökotoxikologisch relevante Konzentrationen betragen für 2-NP 0,01 mg/l /Steinberg et al. 1992/. Toxische Effekte an Bakterien aus Belebtschlamm werden erst ab 150 bis 400 mg/l (EC₅₀) gefunden /Rippen 1987/.

NOEC-Konzentrationen für **4-Nitrophenol** werden bei Fischen mit 1,0 mg/l (Regenbogenforelle) und bei Daphnien mit < 0,15 mg/l (Schwimmfähigkeit) angegeben /Rippen 1987/. Fent /1998/ nennt NOEC-Werte in Gewässerorganismen ab 0,1 bis 5,0 mg/l. Die ökotoxikologisch relevante Konzentration wird mit 0,1 mg/l festgelegt /Steinberg et al.1992/. Entsprechend wird 4-NP in WGK 2 eingestuft.

Für den Menschen gelten Nitrophenole als giftig. Mit zeitlicher Verzögerung kann es beim Einatmen zu einer intensiven Cyanose kommen /Römpf 1995/. Ferner werden Funde von 4-NP im Urin beschrieben; dies wird auf eine erhöhte Exposition mit Pflanzenschutzmitteln (4-NP Metabolit von Parathion) oder auf die Aufnahme von kontaminiertem Trinkwasser zurückgeführt /Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA 1992/.

Für alle Nitrophenole gilt, dass die Toxizität abhängig von der auftretenden Form ist (undissoziierte Formen sind toxikologisch bedeutsamer). Daher ist es für die Beurteilung wichtig, welcher pH-Wert in der betrachteten Umweltmatrix vorliegt.

Neben der akuten aquatischen Toxizität wird das Auftreten von Nitrophenolen im Zusammenhang mit Schäden an Pflanzen im Bereich der Waldschadensforschung diskutiert /Leuenberger et al. 1988b/. So konnten in Fichtennadeln in Österreich sehr hohe Konzentrationen an 2-Nitrophenol und 4-Nitrophenol gefunden werden. Diese Gehalte waren besonders hoch in Gebieten in der Nähe von Autobahnen /Weiss et al. 2001/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

2-Nitrophenol wird eingesetzt als Zwischenprodukt bei der Erzeugung von Insektiziden und Farbstoffen. 4-Nitrophenol wird verwendet zur Herstellung von Arzneimitteln (z.B. Paracetamol) oder als Fungizid bei der Lederherstellung. Weiterhin tritt das 4-Nitrophenol als Metabolit von Insektiziden (z.B. Parathion) auf /Rippen 1987/. Dinitrophenole werden auch direkt als Insektizide und Herbizide eingesetzt /Leuenberger et al. 1988b/. Einige Trinitroverbindungen (Pikrinsäure TNT) finden in der Sprengstoffproduktion/-verarbeitung Verwendung.

Der wichtigste Eintrag von Nitrophenolen stammt aus atmosphärischen Belastungen. Aus Benzol bzw. Toluol können in der Troposphäre durch Reaktion mit Stickoxiden und Hydroxylradikalen Nitrophenole bzw. Methylnitrophenole entstehen /Leuenberger et al. 1988b/. Ferner können Nitrophenole durch Autoabgase und Emissionen aus Sondermüllverbrennungsanlagen in die Umweltsysteme gelangen.

In **Niederschlägen** finden sich im Vergleich zu vielen anderen organischen Schadstoffen hohe Konzentrationen an Nitrophenolen. Durch Auswaschvorgänge in der Schicht zwischen den Wolken und der Oberfläche reichern sie sich im Niederschlag an und werden durch nasse Deposition auf die Oberflächen verfrachtet und dann abgespült. Die beschriebenen Vorgänge führen zusammen mit der hohen Wasserlöslichkeit dazu, dass bei Betrachtung von Abfluss-Konzentrationsganglinien von Oberflächenabflüssen deutliche first-flush-Effekte zu beobachten sind. Dabei sind die Anteile der Niederschlagsbelastung an der Belastung in **Straßenabflüssen** sehr hoch (> 50 % für 4-Nitrophenol, > 90 % für 2-Nitrophenol) /Herrmann et al. 1992/. Der first-flush-Verlauf, der bei Dach- und Straßenabflüssen gleichermaßen zu finden ist, bedeutet, dass zu Ereignisanfang sehr hohe Mengen abgespült werden (z.B. 7,4 µg/l 2,4-Dinitrophenol im **Dachablauf**), die im Ereignisverlauf deutlich abnehmen /Förster und Herrmann 1996b/. Bei Stoffen dieser Art wird analog zu anderen löslichen Stoffen (z.B. DOC, Chlorid) von einem materiallimitierten Stofftransportprozess im Oberflächenabfluss gesprochen /Förster und Herrmann 1996b, Herrmann et al. 1992/.

In den USA wurden in **Oberflächenabflüssen** 4-NP-Konzentrationen von 1 bis 19 µg/l gefunden. Allerdings konnten diese Werte nur in 4 von 15 ausgewerteten Messprogrammen in Städten nachgewiesen werden /Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA 1992/.

Im Unterschied zum Niederschlag und den Oberflächenabflüssen gibt es fast keine Daten zur Nitrophenolbelastung in **Fließgewässern** und **Kläranlagen**.

Durch ihre Herkunft sind Einträge in kommunale Kläranlagen aus industriellen Indirekteinleitungen theoretisch denkbar. Die dabei zu berücksichtigenden Branchen sind die Pharma- und Farbenindustrie, Eisen- und Stahlverarbeitung und Gießereien. In häuslichem Schmutzwasser kann 4-Nitrophenol in geringem Ausmaß von menschlichen Ausscheidungen (Metabolit s.o.) herrühren.

Bei der Auswertung der Ablaufkonzentrationen von kommunalen Kläranlagen in den USA wurden geringe Nitrophenolbelastungen festgestellt. Die Summe aus 2-NP und 4-NP lag in der Regel unter 10 µg/l /Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA 1992/.

In einer Untersuchung von Paxeus et al. /1992/ über Zu- und Ablaufbelastungen von schwedischen Kläranlagen konnten 2-Nitrophenol und 4-Nitrophenol-Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze detektiert werden.

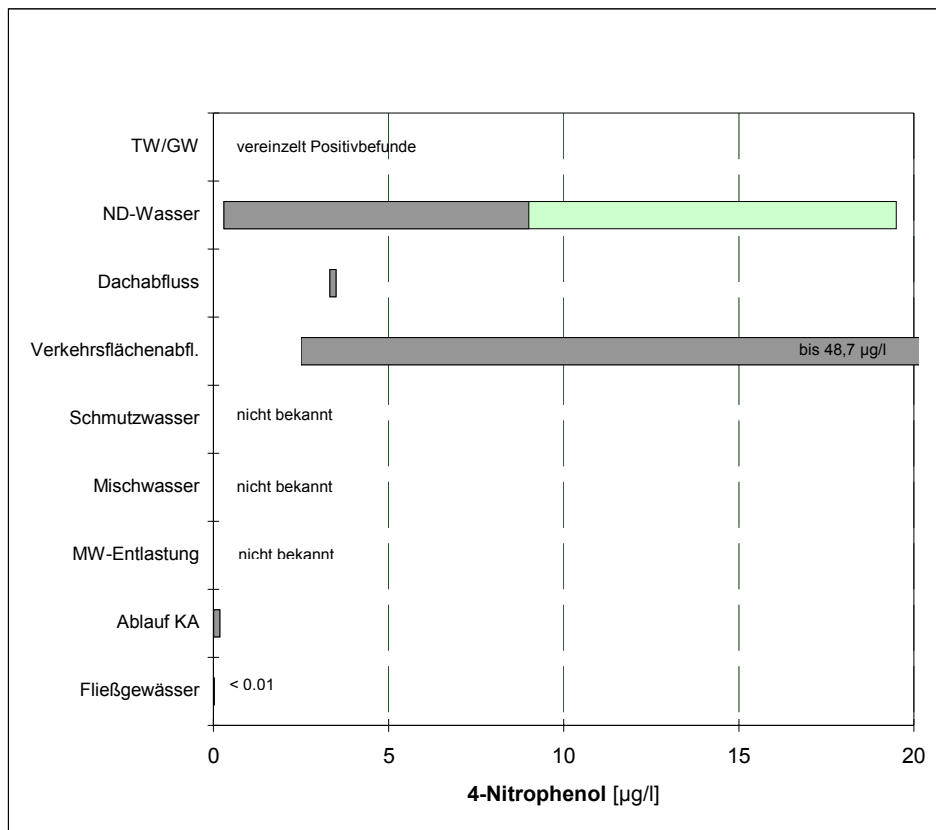


Abbildung 4-33: Aufkommen von 4-Nitrophenol in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=5), Dachabfluss (n=1); Verkehrsflächenabfluss (n=2); Ablauf KA (n=1)

Fazit

Die Nitrophenole sind eine Gruppe von organischen Verbindungen, die im Unterschied zu vielen anderen organischen Schadstoffen sehr wasserlöslich sind und damit in Wasserm Medien überwiegend mit der gelösten Fraktion transportiert werden.

Sie gelten als vorwiegend luftseitig transportierte Schadstoffe, die über die Atmosphäre auf Oberflächen gelangen und von dort bei Regenereignissen in Oberflächenabflüssen abge-

spült werden. Aber auch durch ihre Verwendung in verschiedenen industriellen Bereichen sind Einträge in das Schmutzwasser über Indirekteinleiter grundsätzlich möglich.

In Oberflächenabflüssen zeigen Nitrophenole deutlich first-flush-Effekte und analog zu anderen löslichen Verbindungen (z.B. Chlorid) einen materiallimitierten Stoffabtrag; allerdings basieren diese Aussagen auf sehr wenigen Messprogrammen.

Die Elimination von Nitrophenolen während der Regenwasserbehandlung und der Klärwerkspassage ist wegen der hohen Wasserlöslichkeit und der vermutlich niedrigen Abbaubarkeit als sehr gering einzuschätzen.

Die Beurteilung der Relevanz für Fließgewässer, ist schwer möglich, da die Konzentrationen im Oberflächenabfluss (z.B. 4-Nitrophenol: 2,5 bis 48,7 µg/l) deutlich unter den bisher beschriebenen akuten aquatischen Schadwirkungen (z.B. 4-Nitrophenol: 100 bis 5.000 µg/l) liegen /Kern et al. 1992/. Hinzu kommt, dass für Fließgewässer und Kläranlagen nahezu keine Messwerte zur Nitrophenolbelastung vorliegen.

Da Nitrophenole als sekundäre Luftschadstoffe gelten und bereits vereinzelt im Grundwasser gefunden wurden /Wiggering und Schenk 1999/, sollte diese Stoffgruppe weiter betrachtet werden. Insbesondere durch den Eintrag in Mischsysteme durch die Oberflächenabflüsse sollten auch Mischwasserabflüsse und Mischwasserentlastungen in zukünftige Untersuchungen mit einbezogen werden.

4.5.6 Arzneimittel

4.5.6.1 Humanarzneimittel

Allgemeines

Zum Aufkommen von Humanarzneimitteln im Bundesgebiet gibt es nur wenige und zudem heterogene Daten. Die Haupterhebungsorte sind Apotheken; es werden Wirkstoffe unterschieden, die frei verfügbar sind und solche, die nach Rezept ausgegeben werden. Des Weiteren sind Wirkstoffe zu berücksichtigen, die über Krankenhausapotheken verabreicht werden. In allen drei Bereichen kommen unterschiedliche Substanzgruppen zum Einsatz /Abbas et al. 2001/. Häufig werden verschiedene Wirkstoffe, z.B. Acetylsalicylsäure und Paracetamol, einer Indikationsart (Schmerzmittel) zugeordnet.

Trotz der unzureichenden Datenlage werden für einige Arzneimittel bundesweite Einsatzmengen benannt. So lag der geschätzte Verbrauch für Lipidsenker 1996 in Deutschland bei 360 t/a und für Antibiotika bei 320 t/a /ATV-DVWK 2001a/. Es werden Wirkstoffe in sehr hohen Mengen (z.B. das Analgetikum Acetylsalicylsäure 3.200 t/a) und in sehr geringen Mengen (z.B. das Cytostatikum Cyclophosphamid 0,4 t/a) eingesetzt /Kümmerer 2001b, Schrey und Wilhelm 1998, zitiert in Skark und Zullei-Seibert 2001/. Für einige Arzneimittel sind in einer neueren Zusammenstellung die Verkaufszahlen in Deutschland aufgeführt. Danach wurden 2001 ca. 87 t/a Carbamazepin, ca. 85 t/a Diclofenac und ca. 344 t/a Ibuprofen abgesetzt /BLAC 2003/.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Im Folgenden werden nur Regelungen aufgeführt, die im direkten oder indirekten Zusammenhang mit dem Aufkommen und den Auswirkungen von Humanarzneimitteln im aquatischen System wichtig sind. Hervorzuheben sind hierbei Regelungen, die die möglichen ökotoxischen Wirkungen von Arzneimitteln behandeln. Ferner müssen im Einzelfall auch die Vorschriften des Chemikalienrechtes beachtet werden.

Bei der **Neuzulassung von Arzneimitteln** werden mit der Novelle des Arzneimittelgesetzes (AMG) von 1999 im Einvernehmen mit dem Umweltbundesamt erstmals Auflagen zum Schutz der Umwelt formuliert. Allerdings fehlen nach Kümmerer /2001a/ bisher die Ausführungsbestimmungen zu den Untersuchungsbedingungen der Prüfung. Auf EU-Ebene sind erstmals im Jahr 2004 in der Verordnung 726/2004/EG konkrete Vorgaben zur Berücksichtigung des Umweltverhaltens bei der Neuzulassung von Arzneimitteln genannt worden /Kolossa-Gehring et al. 2004/. Hierin ist die Umweltprüfung ausdrücklich in die Zulassungsverfahren aufgenommen worden. Gleichzeitig enthalten sind Regelungen zur Entsorgung nicht verwendeter Arzneimittel. Von der EMEA (Europäische Arzneimittelagentur) wurde e-

benfalls im Jahr 2004 ein neuer Leitfaden zur Bewertung von Umweltauswirkungen vorgelegt. Auf der Basis eines Schwellenwertes „Trigger“ werden zwei Bewertungsverfahren unterschieden. Dieser Schwellenwert (PEC) liegt bei 0,01 µg/l. Die weiteren Bewertungsstufen erfolgen in Anlehnung an den PEC/PNEC-Ansatz /Kolossa-Gehring et al. 2004/.

Insgesamt wird von verschiedener Seite gefordert, entsprechend den Regelungen bei den Tierarzneimitteln, auch die umwelttoxischen Auswirkungen verbindlich in das Bewertungsverfahren mit aufzunehmen.

Weiterhin wird diskutiert, **Grenzwerte** für aufbereitetes **Trinkwasser** gemäß der Vorgehensweise bei den Pflanzenschutzmitteln festzulegen. Durch ihre überwiegend polare Struktur haben Humanarzneimittel das Potenzial, unter bestimmten Bedingungen auch ins Trinkwasser zu gelangen /Heberer und Stan 1998/. Im Trinkwasserbereich wird von rechtlicher Seite mit dem Argument der „Trinkwasserästhetik“ argumentiert. Auch wenn eine gesundheitliche Beeinträchtigung durch das Vorhandensein von Arzneimitteln in Trinkwasser nicht nachgewiesen werden kann, soll Trinkwasser nach den Vorgaben der DIN 2000 appetitanregend sein. Dies wäre für ein mit Arzneistoffen belastetes Trinkwasser nicht in vollem Umfang gegeben /Dieter und Schmidt 2004/.

Weitere Überlegungen zur Festsetzung von Grenz- bzw. Richtwerten in **Kläranlagenabläufen** oder **Gewässern** werden zur Zeit in Europa nicht angestellt.

Wichtige Stoffeigenschaftsgrößen

Wegen der Vielfalt der möglichen Wirkstoffe sind keine einheitlichen Aussagen möglich; viele Verbindungen werden entsprechend ihren erwünschten Wirkungen im Organismus (schnelle Ausscheidung über Urin nach Einnahme) als überwiegend wasserlösliche Komponenten synthetisiert. Darüber hinaus kann sich die Polarität durch die metabolischen Aktivitäten im menschlichen Körper (z.B. Bildung von Glucuroniden) erhöhen. Weiter metabolisiert werden Arzneimittel beim Abwasserreinigungsprozess.

Arzneimittel sollen grundsätzlich möglichst lagerstabil und pH-stabil (Passage des Magens) sein. Diese Eigenschaften können bei Eintrag in das Wassersystem wegen der möglichen Persistenz von Nachteil sein.

Wirkungen

Erwünschte therapeutische Wirkungen und unerwünschte Nebenwirkungen am **Menschen** sind, abhängig von der Einsatzform, vielfältig und sollen im Folgenden nicht vorrangig beschrieben werden. Bei Einträgen in das Trinkwasser sind die Gehalte meist unter den humantherapeutisch begründeten Wirkschwellen, aus trinkwasserhygienischer Sicht wird das Trinkwasser aber als beeinträchtigt eingestuft /Heberer und Stan 1998/.

Im Gegensatz zu humantoxischen Wirkungen sind sehr wenige Daten über mögliche **ökotoxische Wirkungen** bei Einträgen in aquatische Ökosysteme vorhanden. Im Vordergrund stehen zum einen akute bzw. chronische Wirkungen an den Gewässerorganismen und zum anderen die Bildung von Resistenzen bei vermehrtem Antibiotika-Einsatz. Ferner wird einigen Arzneimitteln eine endokrine Wirkung zugeschrieben.

Bei der Ermittlung der ökotoxikologischen Daten werden oft methodische Probleme beschrieben, die eine Bewertung und einen Vergleich der Ergebnisse erschweren. So sind z.B. Wachstumshemmtests in Kläranlagen an den eingesetzten Organismen nicht angepasst an Arzneimittel. Weiterhin wird über völlig verschiedene Untersuchungsergebnisse im Vergleich unterschiedlicher Laboratorien berichtet. Als Beispiel sind in Tabelle 4-46 die EC₅₀-Werte im Daphnien-Akutttest von zwei Laboratorien für verschiedene Pharmaka aufgeführt /Römbke et al. 1996/.

Tabelle 4-46: Wirkung verschiedener Pharmaka im Daphnien-Akutttest (alle Angaben in mg/l) von zwei Laboratorien /Römbke et al. 1996/

Substanz	Substanzklasse	Labor A: EC ₅₀	Labor B: EC ₅₀
Acetylsalicylsäure	Analgetikum	1.468	167,5
Diazepam	Psychopharmakum	4,3	13,9
Propranolol HCl	Betablocker	3,1	17,7

Eine umfassende Zusammenstellung ökotoxischer Daten von Arzneimitteln wurde 2001 von Webb vorgelegt. Im Vordergrund stehen Untersuchungen zur akuten (letalen) Wirkung auf die Organismenarten Algen, Daphnien und Fische. Die Wirkkonzentrationen liegen bei 90 % der Befunde über 1 mg/l. Untersuchungen zu chronischen Wirkungen liegen bislang kaum vor. Die chronischen Wirkkonzentrationen sind im Allgemeinen geringer, aber wichtig für die Beurteilung möglicher Beeinträchtigungen von Gewässerorganismen /Webb 2001a/.

In Brandenburg wurde eine umfassende Bewertung der ökotoxikologischen Relevanz von Humanarzneimitteln in Gewässern auf der Basis des PEC/PNEC-Ansatzes durchgeführt /LUA Brandenburg 2002b/. Das Verfahrensschema ist in Abbildung 4-34 wiedergegeben. Hierbei wurden aus Inputdaten - vorwiegend auf der Basis von Erhebungen der Verbrauchszahlen - Aufkommenskonzentrationen in Gewässern (PEC-Predicted-Environment-Concentration) berechnet. Dabei gingen der Humanmetabolismus und die Eliminierbarkeit in Kläranlagen der jeweiligen Wirkstoffe ein. Zum Vergleich wurde - soweit Daten vorhanden - die Wirkkonzentration für die empfindlichste Gewässerspezies pro Arzneimittel ermittelt und durch Division mit einem Sicherheitsfaktor eine PNEC-Konzentration (Predicted-No-Effect-Concentration) berechnet. Das gebildete PEC/PNEC Verhältnis lässt erste Aussagen zur Bewertung von Arzneimitteln in Gewässern zu und ist eine Gegenüberstellung abgeschätzter Expositionsdaten mit Prognosedaten möglicher Wirkungen. Dabei wird bei Werten über 1 von einer hohen Relevanz ausgegangen /LUA Brandenburg 2002b/.

Bei der Anwendung dieser Bewertungsmethodik werden von den Autoren vielfältige Einschränkungen und Annahmen genannt (z.B. fehlende Berücksichtigung von möglichen Kombinationswirkungen). Dennoch ist es mit diesem Ansatz möglich, eine erste orientierende Bewertung von Arzneimittel in Gewässern vorzunehmen und im Zuge zu erwartender neuer Erkenntnisse diese Ergebnisse fortzuschreiben und ggf. umzuschreiben /LUA Brandenburg 2002b/.

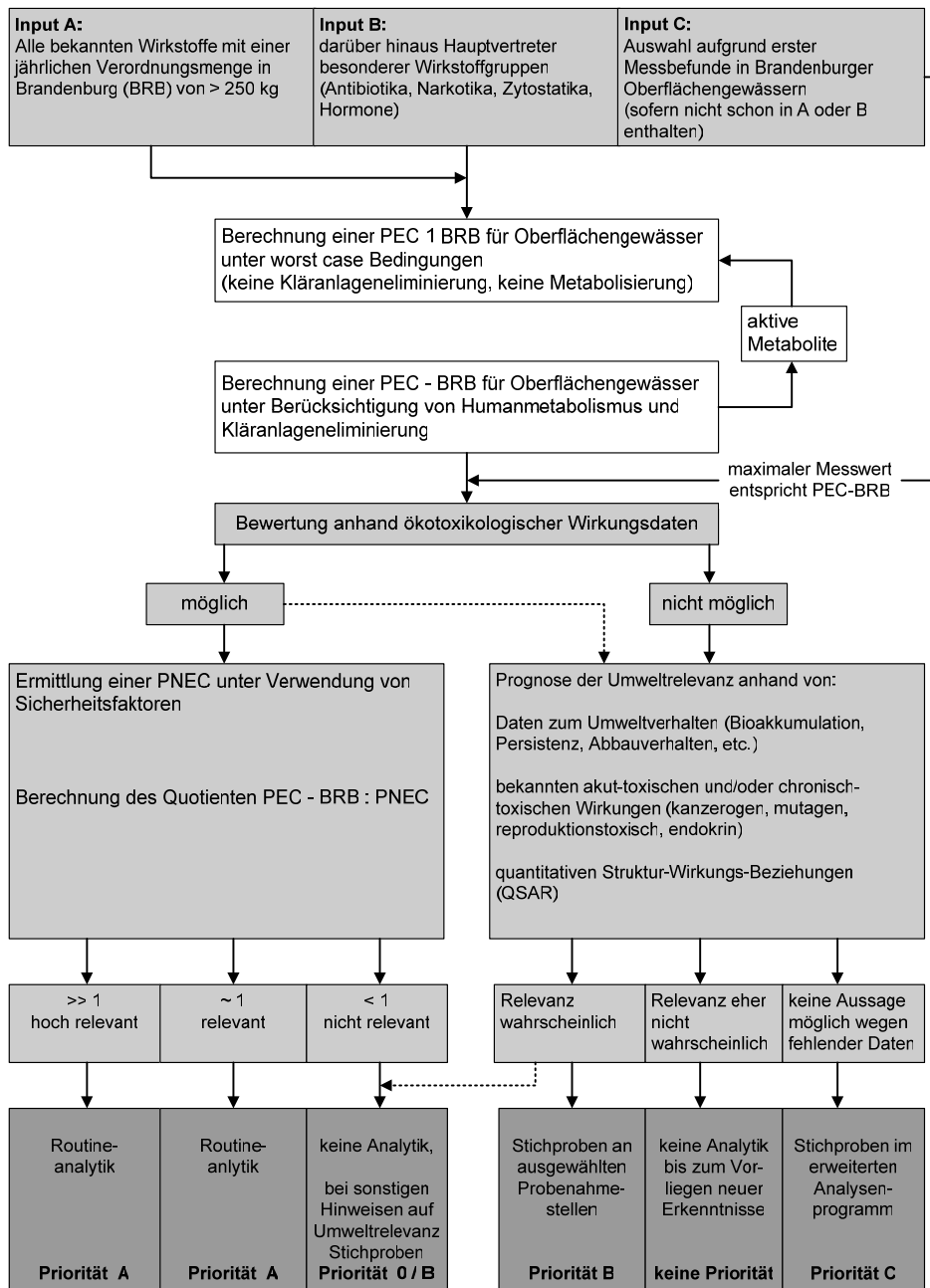


Abbildung 4-34: Verfahrensschema zur ökotoxikologischen Bewertung von Arzneimitteln /LUA Brandenburg 2002b/

Insgesamt bleibt bei der Bewertung von vielen Arzneimitteln die geringe Datenlage zu den ökotoxischen Wirkungen zu beklagen. Ferner ist sorgfältig zwischen dem humantherapeutischen Nutzen und möglichen negativen Auswirkungen auf den Menschen (Trinkwasser) und die aquatischen Lebensgemeinschaften (Gewässer) abzuwägen.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Allgemein sind die wichtigsten Quellen von Humanarzneimitteln in Gewässern die punktuellen Einträge aus Kläranlagen und im Mischsystem aus Mischwasserentlastungen. In das **Schmutzwasser** gelangen Arzneimittel vor allem durch die menschlichen Ausscheidungen. Die illegale Entsorgung von Arzneimittelrestbeständen über die Toilette spielt eine geringere Rolle.

In der **Kläranlage** sind Verbindungen zu unterscheiden, die gut (z.B. Acetylsalicylsäure), nur zum Teil (z.B. Ethinylestradiol) oder gering (z.B. Diclofenac) abbaubar sind. Weiterhin können die in menschlichen Ausscheidungen enthaltenen Konjugate (z.B. Glucoronide) wieder zu den Ursprungssubstanzen abgebaut werden.

In einer Untersuchung zum Abbau von Arzneimitteln in einer Kläranlage (300.000 EW) wurden Eliminationsleistungen zwischen 7 % bis über 90 % festgestellt, wobei viele Werte über 60 % lagen /Ternes 1998a und 2000/. Auffällig war ein deutlicher Rückgang der Eliminationsleistung der Kläranlage bei Mischwasserbelastung, bei einem Starkregenereignis über 2 d, zum Teil bis auf 0 %. Als wichtige Einflussfaktoren werden die Temperatur, die Verweilzeit und die Aktivität der Biomasse benannt.

Der Einfluss der Abwassereinleitungen auf die Gehalte an Humanarzneimitteln in **Oberflächengewässern** ist, wie ein Vergleich von Gewässern mit verschiedenem Abwasseranteil zeigt, signifikant /Heberer und Stan 1998/. Dabei weisen kleinere Gewässer mit hohem Abwasseranteil höhere Arzneimittel-Konzentrationen als größere Gewässer (z.B. Rhein, Main) auf. In größeren Gewässern können im Einzelfall Einträge durch Produktionsbetriebe, z.B. bei Störfällen und Unfällen, von Belang sein.

Bei einer potenziellen Adsorption an kommunalen **Klärschlamm** in der Kläranlage, ein Vorgang, der bei vielen wasserlöslichen Arzneiwirkstoffen nicht dominieren sollte, ist bei landwirtschaftlicher Verwertung ein Eintrag in den **Boden** und damit grundsätzlich in das **Grundwasser** möglich /Scrimshaw und Lester 2003/. In diesem Fall kann auch der Direktabtrag aus dem Boden bei Starkregenereignissen unter bestimmten Bedingungen zu einer Belastung des Gewässers führen. Untersuchungen zu solchen Verteilungswegen liegen bislang nicht vor.

Neben Einleitungen aus den Haushalten sind die **Abwässer von Krankenhäusern und Altenheimen** zu beachten. In Krankenhäusern werden häufig andere Wirkstoffe verabreicht, z.B. platinhaltige Cytostatica und Röntgenkontrastmittel. Inwieweit diese Einträge an leistungsfähige größere Kläranlagen angeschlossen werden, ist offen /Kümmerer 2001a/. So zeigte eine Untersuchung von Oberdörfer et al. /2000/ einen deutlichen Einfluss eines Indirekteinleiters (Krankenhaus) auf die Zusammensetzung des Kläranlagenzuflusses bei den Schmerzmitteln Phenacetin und Phenazon und dem Herz- und Kreislaufmittel Pentoxyfillin.

Neben den Humanarzneimitteln können **Tierarzneimittel** bzw. pharmakologische wirksame Futtermittelzusatzstoffe in die aquatischen Systeme gelangen. Die Tierarzneimittel unterscheiden sich zum einen durch das eingesetzte Wirkungsspektrum und zum anderen durch die möglichen Quellen und die Verteilungswege. In der folgenden Abbildung sind beide Arzneimitteltypen aufgeführt; die weitergehende Beschreibung der Tierarzneimittel erfolgt in Kapitel 4.5.6.2.

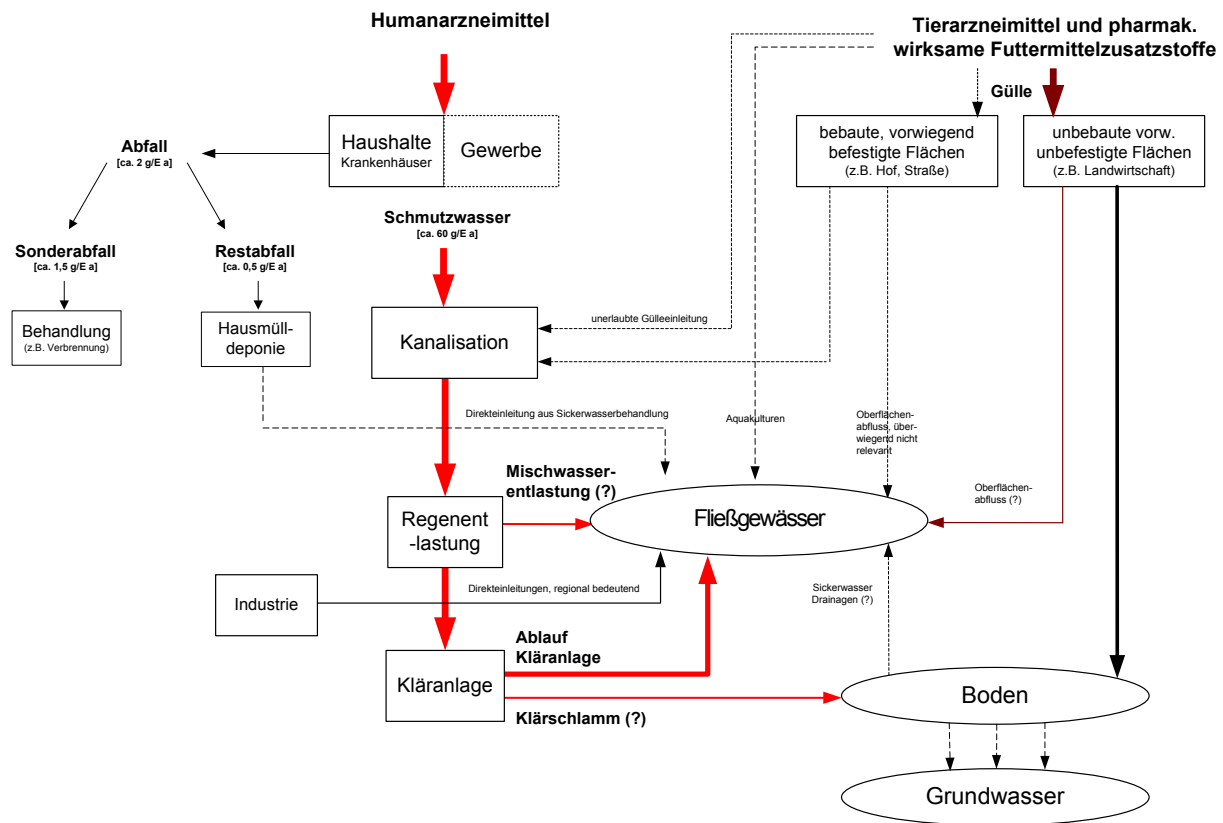


Abbildung 4-35: Quellen und Verteilung von Arzneimitteln (Human- und Tierarzneimittel) im urbanen Wasserkreislauf

Die wichtigsten Wirkstoffgruppen bzw. Metaboliten der Humanarzneimittel mit bereits positiven Befunden in kommunalem Abwasser, Abläufen von Kläranlagen, zum Teil in Oberflächengewässern und Grundwasser bzw. Trinkwasser sind:

Arzneimittelgruppe

Lipidsenker und Metabolite
 Analgetica/Antiphlogistika
 Antibiotika
 Cytostatica
 Arzneimittel mit hormoneller Wirkung
 Antiepileptica
 Betablocker
 Psychopharmaka

Wirkstoffe

(z.B. Clofibrate und Metabolit Clofibrinsäure)
 (z.B. Diclofenac, Ibuprofen, Acetylsalicylsäure)
 (z.B. Erythromycin, Chloramphenicol)
 (z.B. Cyclophosphamid)
 (z.B. Ethinylestradiol)
 (z.B. Carbamazepin)
 (z.B. Metoprolol, Betaxolol, Propanonol)
 (z.B. Diazepam)

Aus dieser Auflistung der Arzneimittelgruppen mit den verschiedensten Wirkstoffen, über deren Aufkommen und Verhalten sehr uneinheitliche Datenmengen vorliegen, ist zu ersehen, dass für die Summe der Arzneimittel nur schwer allgemein gültige Aussagen getroffen

werden können. Im Folgenden werden verschiedene Beispiele von Stoffgruppen behandelt, wobei neben Analysewerten aus Messprogrammen auch Schätzwerte, z.B. aus Modellrechnungen, unter Zugrundelegung von Verordnungszahlen, Stoffeigenschaftsgrößen und Abwasser kennwerten /Khan und Ongerth 2001/ verwendet werden.

Lipidsenker und Metaboliten (Clofibrat bzw. Clofibrinsäure, Sitosterol)

Eine wichtige Gruppe von Humanarzneimitteln sind die sogenannten Lipidsenker, z.B. Clofibrat bzw. Clofibrinsäure. 1993 wurden bundesweit 15 bis 21 t/a Clofibrat und 38 bis 57 t/a Bezafibrat verordnet /Stumpf et al. 1996a/.

Das Clofibrat bzw. der Metabolit, die **Clofibrinsäure**, ist als eine der ersten Substanzen aus der Gruppe der Humanarzneimittel in Gewässer- und Grundwasserproben im Raum Berlin entdeckt worden /Stan et al. 1994, Heberer und Stan 1996, Stan und Heberer 1997, Heberer et al. 2001/.

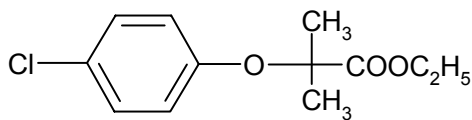


Abbildung 4-36: Chemische Struktur von Clofibrat

Zahlreiche Untersuchungen in den Matrices Schmutzwasser, Ablauf der Kläranlage, Fließgewässer und Grund- bzw. Trinkwasser zeigen sehr variierende Konzentrationen (siehe Abbildung 4-37 und Tabelle 51 in Anhang A.2).

In Kläranlagen ist der Rückhalt von Clofibrinsäure unterschiedlich in Abhängigkeit von der Temperatur, aber insgesamt eher mäßig /Metzger et al. 2004/. Die Adsorption an Klärschlamm wird als gering, das Verlagerungspotenzial in Grundwasser als eher hoch eingeschätzt /Skark und Zullei-Seibert 2001/. Untersuchungen in der Nordsee zeigen auch in flussmündungsweiten Regionen bereits Clofibrinsäuregehalte von 1 bis 2 ng/l /Buser et al. 1998b/. Die Clofibrinsäure wird daher als ubiquitär vorkommend, hoch mobil und persistent eingestuft.

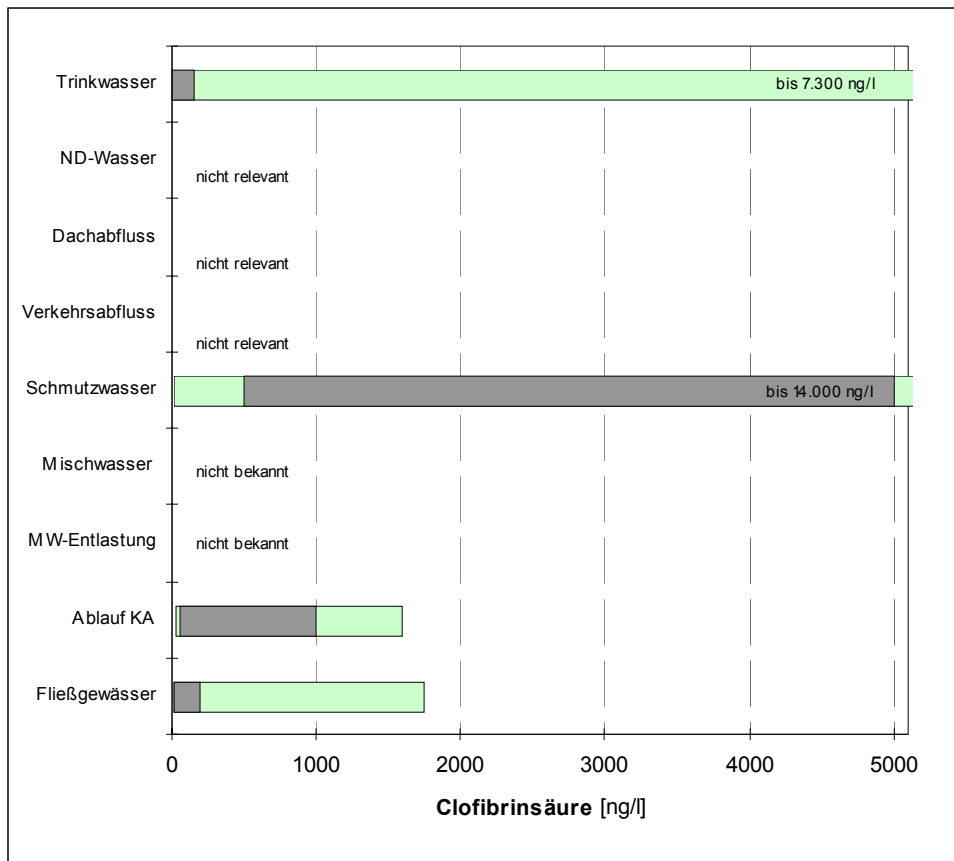


Abbildung 4-37: Aufkommen von Clofibrinsäure in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (TW) (n=8); Schmutzwasser (n=6); Ablauf Kläranlage (n=11); Fließgewässer (n=14)

Zur Bewertung der Relevanz gibt es verschiedene Ansätze in der Literatur. Sattelberger /1999/ und Römbke et al. /2001/ vergleichen ökotoxikologische Daten für verschiedene Auftretensformen des Clofibrats (z.B. Ethylester, Säure). Aus den EC_{50} -Konzentrationen von 12 bis 28,2 mg/l und chronischen Wirkkonzentrationen an Daphnien von 0,010 bis 5,4 mg/l wird ein PNEC-Wert von 0,0002 mg/l berechnet. Verglichen mit einem festgesetzten PEC-Wert (0,00175 mg/l) ergibt sich ein erhöhtes PEC/PNEC-Verhältnis von 8,75. Deshalb werden weitere notwendige Risikoanalysen vorgeschlagen /Römbke et al. 2001/.

In brandenburgischen Oberflächengewässern wurde, orientiert an der Daphnientoxizität ein PEC/PNEC-Verhältnis von 1,8 berechnet. Zusammen mit der hohen Persistenz wird die Clofibrinsäure als ein Wirkstoff mit Umweltrelevanz für Oberflächengewässer eingestuft /LUA Brandenburg 2002b/.

Bei der Ausgangsverbindung – dem Clofibrat – wird eine mögliche hormonelle Wirkung durch die Strukturanalogie zum Antiandrogen Flutamid diskutiert /Kümmerer 2001a/.

In einer Zusammenstellung der UMK-AG /1997/ zur Relevanz von Clofibrinsäure für die Klärschlammbelastung wurde die akute Säugertoxizität als mittel, die aquatische Ökotoxizität als gering (Fisch) bis hoch (Daphnien) angegeben. Die Einstufung erfolgte in Klasse III (Stoffe mit Informationsbedarf) wegen der unzureichenden Datenlage und den häufigen Positivbefunden in Gewässern /UMK-AG 1997/.

Sitosterol ist ein Phytosterin, das in vielen pflanzlichen Lebensmitteln vorkommt, aber auch als Lipidsenker in Pharmaka eingesetzt wird. So ist Sitosterol ein Inhaltsstoff von Holz, Hopfen, Mais und Kautschuk /Stumpf et al. 1996b/. Die Gruppe der Phytosterine umfasst natürliche Bestandteile von Pflanzen, die überwiegend über die Nahrung aufgenommen werden. Es können die zwei Hauptgruppen Flavanoide (z.B. Genistein, Coumestrol) und Lignane unterschieden werden.

Auf mögliche endokrine Wirkungen von Sitosterol deutet eine Vitellogeninproduktion im Fisch ab 10 µg/l hin /ATV-DVWK IG-5.4 2002/. Des Weiteren wird bei der Gabe von Sitosterol im Trinkwasser (60 µg/l) eine schwach estrogene Wirkung an Ratten induziert /Stumpf et al. 1996b/.

Für die Gruppe der Phytoestrogene gibt es Hinweise auf endokrine Wirkungen bei der Aufnahme bei Mensch und Tier /UBA 2001a/. Die estrogenen Wirkungen werden allerdings äußerst kontrovers diskutiert. Für die Risikobewertung der Phytoestrogene wichtig sind Expositionsdaten und Wirkungsdaten, die innerhalb der Stoffgruppe extrem unterschiedlich und speziesabhängig sind. Als besonders kritisch werden Risikoabschätzungen durch den direkten Vergleich von in vitro-Testsystemen gesehen /UBA 2001a/.

Metabolite können allgemein völlig andere Wirkungen als die Ausgangssubstanzen haben. So ist beispielsweise der Wirkstoff β -Sitosterol als schwach endokrin wirksam eingestuft, während bei einem Metaboliten, dem Androstra-1,4-dien-3,17-dion, eine deutlich höhere androgene Wirkung diskutiert wird. Inwieweit diese Metabolite z.B. bei biologischen Prozessen in der Kläranlage entstehen, ist gegenwärtig völlig offen /Stahlschmidt-Allner et al. 1997/.

Festgestellte Sitosterol-Konzentrationen in Kläranlagen sind vermutlich eher auf natürliche Quellen (z.B. Holz) als auf Pharmaka zurückzuführen, da die Einsatzmengen von Sitosterol als Arzneimittel relativ gering sind. In diesem Zusammenhang werden die Auswirkungen von Zellstoffabwässern auf Fischpopulationen (Maskulinisierungseffekte) diskutiert, denn diese Abwässer enthalten ein sog. „Tall-Öl“, dessen Sterolfraktion zu 85 % aus Sitosterol besteht /Römbke et al. 1996/.

Die Eliminationsleistungen in Kläranlagen liegen bei ca. 58 % /Stumpf et al. 1996b/. Es wird eine deutliche Anreicherung von Sitosterol im Klärschlamm in Kläranlagen angenommen, denn es wurde kein Hinweis auf Strippungs- und biologische Abbauprozesse gefunden. Der Rückhalt wird nahezu vollständig durch Verlagerung in den Schlamm erreicht /Nguyen et al. 1995/.

Als Ursache für positive Befunde in Trinkwasserproben werden natürliche Quellen genannt; für den Menschen wird im Vergleich zu Belastungen aus anderen Lebensmitteln von einer geringen Relevanz ausgegangen /Wilken und Ternes 2001/.

Fazit

Die Bewertung der zwei aufgeführten Lipidsenker kann auf Grund fehlender Daten nicht abschließend vorgenommen werden.

Beim **Sitosterol** werden einige Wirkungen - insbesondere schwach endokrine Wirkungen - beschrieben. Obwohl ein Vorkommen in Trinkwasser nachweisbar ist, werden diese Gehalte überwiegend natürlichen Quellen zugeordnet. Die Konzentrationen (ng-Bereich) liegen weit unter denjenigen Werten, die auf endokrine Wirkungen (μg -Bereich) hinweisen, deshalb wird das humantoxische Potenzial durch Trinkwasser als gering eingestuft. Andere Aufnahme-pfade (z.B. Sojalebensmittel) werden als bedeutender eingeschätzt. Offen bleibt die Auswirkung auf die Gewässerökologie, besonders bei Einleitung von hoch belasteten Abwässern (z.B. Zellstoffindustrie) /Stumpf et al. 1996b/.

Insgesamt fehlen weiterhin Daten zum Vorkommen und zur Wirkung von Phytoestrogenen und deren Vertreter Sitosterol in Umwelt und Nahrung. Damit ist eine Bewertung zum potenziellen Risiko von abwasserrelevanten Emissionen, gerade im Vergleich zu anderen Umweltchemikalien, gegenwärtig nicht möglich.

Die meisten Aufkommensdaten existieren zur **Clofibrinsäure** als Metabolit von mehreren Lipidsenkern (Clofibrat, Etofibrat u.a.). Die Umweltrelevanz dieser Verbindung ergibt sich vorwiegend aus der beachtlichen Toxizität gegenüber aquatischen Gewässerorganismen und aus der Persistenz. Darüber hinaus kann die Clofibrinsäure als Indikatorsubstanz für Arzneimittelbelastungen in Oberflächengewässern und Grundwässern angesehen werden.

Es ist eine deutliche Abnahme der Konzentrationen vom Schmutzwasser über den Ablauf der Kläranlage, die Fließgewässer bis hin zum Trinkwasser zu verzeichnen. In Trinkwasser werden vereinzelt signifikante Clofibrinsäurebelastungen bis 170 ng/l gemessen, was auf einen geringen Rückhalt bei der Trinkwasseraufbereitung hindeutet. Die lokal erhöhten Gehalte im Grundwasser weisen auf die geringen Rückhaltekapazitäten im Boden hin. Dies ist ein Effekt, der sich auch in halbtechnischen Säulenversuchen nachweisen lässt /Heberer 2002/.

Die humantoxische Relevanz von Clofibrinsäure im Trinkwasser wird trotz teilweise hoher Konzentrationen als gering eingeschätzt.

Analgetika, Antiphlogistika, Antirheumatika und Metaboliten

In der Gruppe der Analgetika, Antiphlogistika und Antirheumatika existieren die meisten Untersuchungen zum **Diclofenac**, zum **Ibuprofen** und zur **Acetylsalicylsäure (ASS)**. Alle Wirkstoffe werden in sehr großen Mengen verabreicht und sind in Apotheken frei verfügbar; ihr Vorkommen in Abwasser und zum Teil in Fließgewässern gilt deshalb als ubiquitär. Während 1993 noch 48 bis 72 t/a Diclofenac und 48 bis 96 t/a Ibuprofen verordnet wurden

/Stumpf et al 1996a/, stiegen die eingesetzten Mengen bis 1998 auf 60 t/a Diclofenac und 180 t/a Ibuprofen /Schrey und Wilhelm 1998, zitiert in Skark und Zullei-Seibert 2001/.

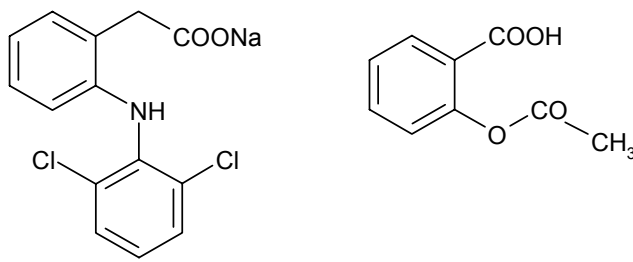


Abbildung 4-38: Chemische Struktur von Diclofenac und Acetylsalicylsäure

Am Beispiel des **Diclofenacs** sind die Aufkommensdaten in den einzelnen Matrices in Abbildung 4-39 dargestellt (siehe auch Tabelle 52 in Anhang A.2).

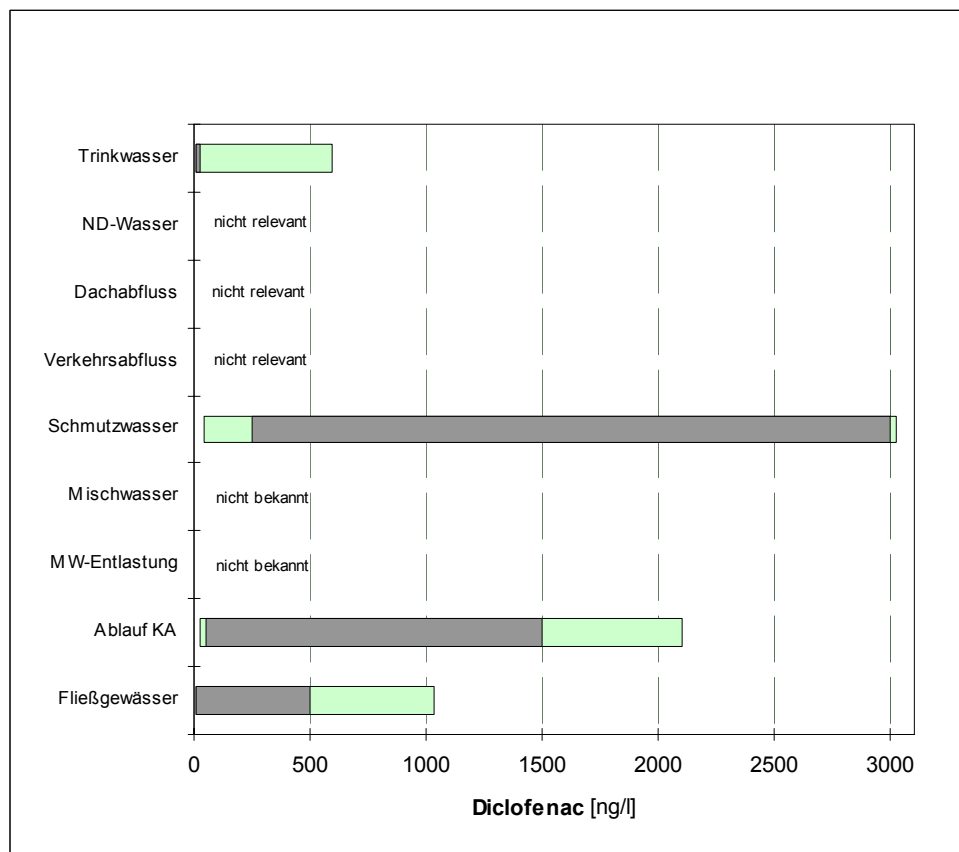


Abbildung 4-39: Aufkommen von Diclofenac in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (TW) (n=4); Schmutzwasser (n=6); Ablauf KA (n=11); Fließgewässer (n=12)

Für Diclofenac wird eine moderate aquatische Toxizität berichtet (Daphnien: EC_{50} : 37 mg/l; EC_0 : 18 mg/l; Fischen: LC_{50} 214 mg/l) /Biochemie 1999, zitiert in LUA Brandenburg 2002b/.

Über toxische Effekte an Geierpopulationen wird aus Indien berichtet. Dort wird Diclofenac als Tierarzneimittel eingesetzt. Bei der Aufnahme behandelter Tiere durch die Geier sterben diese an Nierenversagen /Oaks et al. 2004, zitiert in Kolossa et al. 2004/.

Englische Autoren leiten aus einer PEC-Konzentration von 0,8 µg/l und einem PNEC-Wert von 138,74 µg/l ein PEC/PNEC-Verhältnis von 0,01 µg/l für Diclofenac ab, das damit weit unter dem vielfach vorgeschlagenen Richtwert von 1 liegt.

In Kläranlagen wird die Abbauleistung von Diclofenac als moderat und das Adsorptionsvermögen an Klärschlamm als gering eingeschätzt /Metzger et al. 2004/. Das Aufkommen in Kläranlagen unterliegt einem deutlichen Jahrgang, da im Winter erheblich höhere Mengen Diclofenac verabreicht werden /Heberer 2002/. Das Verlagerungspotenzial in Grundwasser wird als gering bezeichnet /Skark und Zullei-Seibert 2001/.

In halbtechnischen Versuchen auf Kläranlagen wurden unterschiedliche Rückhalteleistungen für Diclofenac gefunden. Diclofenac konnte unter den gewählten Versuchsbedingungen nur zu einem geringen Anteil abgebaut werden (ca. 5 %) /Zwiener und Frimmel 2003/.

Mit Hilfe von Modellberechnungen werden in England ebenfalls sehr geringe Rückhalteleistungen von Diclofenac in Kläranlagen (1,87 %) ermittelt /Jones et al. 2002/.

Diclofenac wird in schweizerischen Oberflächengewässern in signifikanten Konzentrationen detektiert. Es wurde ein deutlicher Abbau des Diclofenacs in einem See festgestellt, was auf eine mögliche Photodegradation zurückgeführt wird /Buser et al. 1998a/.

Untersuchungen zum Verhalten von Diclofenac in der Bodenpassage deuten auf einen Rückhalt vornehmlich durch Sorption und Abbau hin. Dies wird auch als Ursache für die Tatsache gesehen, dass Diclofenac nur in geringem Ausmaß in Grundwasser gefunden wird /Heberer 2002/.

Für **Ibuprofen** wird der Abbau in Kläranlagen als hoch und das Verlagerungspotenzial in Grundwasser als gering eingeschätzt /Skark und Zullei-Seibert 2001, Metzger et al. 2004, Carballa et al. 2004/. Dies wird bestätigt durch geringe Konzentrationen an Ibuprofen im Grundwasser /Rohwedder und Friesel 2004/.

Beim Ibuprofen wird eine höhere Rückhalteleistung (ca. 40 %) in halbtechnischen Versuchen als beim Diclofenac auf Kläranlagen festgestellt /Zwiener und Frimmel 2003/. Der hohe Rückhalt von Ibuprofen ist möglicherweise auf eine Anreicherung im Klärschlamm zurückzuführen. In einer englischen Studie werden Ibuprofen-Konzentrationen im Klärschlamm von 0,1 bis 24,2 mg/kg TS angegeben, basierend auf theoretischen Annahmen zum Stoffverhalten und zu Einsatzmengen /Jones et al. 2002/. In Messungen in Klärschlämmen aus Hamburg wurden deutlich niedrigere Ibuprofen-Konzentrationen (0,029 mg/kg TS) festgestellt /BLAC 2003/.

In Oberflächengewässern werden grundsätzlich geringere Konzentrationen als in Abläufen von Kläranlagen gefunden. Hier werden neben dem Ibuprofen auch die Metaboliten (OH-Ibuprofen und Carboxy-Ibuprofen) detektiert /Gross et al. 2004/.

Zu möglichen ökotoxischen Wirkungen sind nur sehr wenige Daten vorhanden. Lediglich akute Wirkungen von Ibuprofen auf verschiedene Gewässerorganismen wurden von Webb /2001a und b/ berichtet; diese lagen bei 7,1 bis 173 mg/l. Die NOEC-Konzentration für Ibuprofen liegt bei Daphnien bei 3 mg/l, die EC₅₀ bei 9,06 bis 11 mg/l /Halling-Sorensen et al. 1997, Ternes et al. 1999, zitiert in LUA Brandenburg 2002b/. An Fischen werden LC₅₀-Werte von 173 mg/l und NOEC-Werte von 10 mg/l gefunden /Halling-Sorensen et al. 1997, zitiert in LUA Brandenburg 2002b/. Das in Brandenburg ermittelte PEC/PNEC Verhältnis beläuft sich

auf 0,0014, damit schließen die Autoren eine akut schädliche Wirkung auf aquatische Organismen aus /LUA Brandenburg 2002b/. In der gleichen Studie wird aber von einem hohen Bioakkumulationspotenzial auf Grund der log P_{ow} -Werte von 3,5 bis 4,5 ausgegangen /LUA Brandenburg 2002b/.

In halbertechnischen Batch-Versuchen zur Nachbildung der Prozesse der Abwasserreinigung konnte ein deutlicher Abbau von **Acetylsalicylsäure (ASS)** (70 % nach 24 h) nachgewiesen werden /Ternes et al. 1998b/. Die Metabolite von ASS - die Gentsinsäure und die Hippursäure - sind nicht in feststellbaren Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage zu finden. Ihre Abbaubarkeit wird noch höher eingeschätzt /LUA Brandenburg 2002b/. Auch Skark und Zullei-Seibert /2001/ schätzen den Abbau von ASS in Kläranlagen als hoch und das Verlagerungspotenzial in Grundwasser als gering ein.

An Daphnien werden EC_{50} -Werte von 61 bis 68 mg/l ermittelt /Stuer-Lauridsen et al. 2000, zitiert in LUA Brandenburg 2002b/. In Fischembryonen wird eine EC_{50} von 37 mg/l und in Bakterien eine EC_0 von 8 mg/l gefunden /Ternes et al. 1999, zitiert in LUA Brandenburg 2002b/.

Bei der Beurteilung der Relevanz von ASS nach dem PEC/PNEC Ansatz ermittelten Römbke et al. /1996 und 2001/ einen PEC-Wert von $< 0,34 \mu\text{g/l}$ und entsprechend der LC_{50} -Konzentration von 167,5 mg/l einen PNEC-Wert von $167,5 \mu\text{g/l}$. Das resultierende PEC/PNEC-Verhältnis von 0,002 gibt gegenwärtig keine Hinweise auf eine Gefährdung. Auch nach einer Studie aus England weisen niedrige PEC/PNEC-Verhältnisse (0,01) auf eine geringes ökotoxisches Potenzial von ASS in aquatischen Systemen hin /Jones et al. 2002/. Trotzdem wird wegen der hohen Einsatzmengen eine Aufnahme in Monitoringprogramme empfohlen. Als wichtig wird auch der Metabolit von ASS, die Salicylsäure, genannt, die in Kläranlagenabläufen auftritt und auch direkt als Dermatikum eingesetzt wird.

Fazit

Aufgrund eines ermittelten PEC/PNEC Verhältnisses von 0,013 und eines effizienten Humanmetabolismus wird derzeit kein Risiko für **Diclofenac** in der aquatischen Umwelt angenommen /LUA Brandenburg 2002b/.

Obwohl **Ibuprofen** niedrige PEC/PNEC Verhältnisse aufweist und damit von einer geringen akuten Schädlichkeit für Gewässerorganismen ausgegangen werden kann, ist wegen der hohen Bioakkumulationstendenz ein Erreichen kritischer Wirkschwellen nicht auszuschließen /LUA Brandenburg 2002b/.

Wegen der geringen Ausscheidung von **ASS**, der hohen Eliminationsrate in Kläranlagen und der moderaten Toxizität ist derzeit von keinen akuten Schäden in Gewässern auszugehen /LUA Brandenburg 2002b, Ternes et al. 2004/.

Insgesamt stützen sich diese Annahmen auf sehr wenige Daten zu ökotoxischen Wirkungen, weshalb wegen der sehr hohen Einsatzmengen zu fordern ist, diese Substanzen weiterhin in Monitoringprogrammen der Wassermatrizes zu beobachten.

Antibiotika und Metaboliten

Die große Gruppe der Humanantibiotika umfasst eine Vielzahl von Einzelwirkstoffen bzw. Wirkstoffgruppen. Hierbei zählen die β -Lactame (z.B. Penicilline), die Makrolide (z.B. Erythromycin), die Chinolone (z.B. Ciprofloxacin) und die Tetracycline zu den am meisten eingesetzten Wirkstoffgruppen. Alle Verbindungen unterscheiden sich hinsichtlich der Einsatzart und -menge, der Stoffeigenschaften und des Aufkommens. So gelten die β -Lactame grundsätzlich als besser abbaubar als andere Antibiotikawirkstoffe, weshalb in vielen Messprogramme überwiegend Wirkstoffe aus der Gruppe der Makrolide und der Chinolone gefunden werden. Allen gemeinsam ist die potenzielle Bildung von Resistenzen, die neben der akuten bzw. chronischen Ökotoxizität als die wichtigste Auswirkung von Antibiotika auf das aquatische System bezeichnet wird.

Zum Vorkommen von **Erythromycin** bzw. des Metaboliten Erythromycin-H₂O, der unter Wasserabspaltung des Moleküls vermutlich schon im menschlichen Magen entsteht, gibt es einige Publikationen (siehe Tabelle 53 in Anhang A.2) /Hirsch 1998/.

Akute Wirkungen von Erythromycin auf Gewässerorganismen werden bei Konzentrationen zwischen 80 und 818 mg/l festgestellt; sie liegen damit grundsätzlich weit über den gefundenen Konzentrationen in Gewässern /Webb 2001a/. Bei Fischen werden LC₅₀-Werte von 279,9 mg/l und bei Bakterien EC₅₀-Werte von 0,151 mg/l gefunden /Schürmann 2001, Alexy et al. 2001, zitiert in LUA Brandenburg 2002b/.

Eine Einschätzung von Erythromycin wird von Röbbke et al. /1996/ nach dem PEC/PNEC-Ansatz vorgenommen. Ausgehend von LC₅₀-Werten von 211 mg/l ergibt sich ein PNEC-Wert von 211 μ g/l. Das resultierende PEC/PNEC-Verhältnis deutet auf eine nur geringe Umweltgefährdung hin. Allerdings wird wegen der potenziellen Resistenzenbildung und der hohen Einsatzmengen vorgeschlagen, Erythromycin in Monitoringprogramme aufzunehmen /Röbbke et al. 1996/. Das in einer englischen Studie ermittelte PEC/PNEC-Verhältnis von 0,01 ist ebenfalls sehr gering; die PNEC-Konzentration für Erythromycin lag hier bei 74 μ g/l /Jones et al. 2002/.

Für **Roxithromycin**, das ebenfalls zu den Makroliden gehört, wird eine NOEC-Konzentration von über 1,0 mg/l in Fischen berichtet; die Eliminationsleistungen in Kläranlagen liegen bei 30 bis 50 % /LUA Brandenburg 2002b/. Mangels ausreichender Wirkdaten lässt sich eine Gefährdung für aquatische Organismen weder feststellen noch ausschließen. Das in Brandenburg ermittelte PEC/PNEC-Verhältnis ist mit 0,055 als niedrig einzustufen /LUA Brandenburg 2002b/.

Untersuchungen zum Vorkommen von **Tetracyclinen** und **Penicillinen** in Kläranlagen und Gewässern ergaben keine signifikanten Konzentrationen. Tetracycline bilden leicht Komplexe und liegen damit vermutlich als gelöste Verunreinigungen oder an das Sediment gebunden vor. Darüber hinaus sind Penicilline durch ihre chemische Struktur leicht durch Hydrolysen angreifbar und werden damit in geringerem Umfang detektiert /Hirsch 1998 und Hirsch et al. 1999/.

Einzelbefunde zu **Chloramphenicol** in Kläranlagen und Gewässern sind vermutlich nur durch den unsachgemäßen Einsatz als Tierantibiotika in der Mast bedingt. Der Einsatz als Humanantibiotikum ist wegen vermuteter humantoxischer Wirkungen (Mutagenität) zurückgehend /Hirsch 1998/.

Zum **Ciprofloxacin** aus der Gruppe der Chinolone liegen einige Daten zu Abwasser und Oberflächengewässern vor (siehe Tabelle 53 in Anhang A.2). Die Eliminationsrate in Kläranlagen beträgt ca. 60 %. In Krankenhausabwässern konnte eine positive Korrelation von Ciprofloxacin-Gehalten und einer mutagenen Wirkung bei Bakterien im umu-Test festgestellt werden. Diese Ergebnisse konnten allerdings in einem weiteren Mutagenitätstest (Ames-Test) nicht bestätigt werden /Hartmann et al. 1998, Kümmerer 2001b, Skark und Zullei-Seibert 2001/. Eine hohe Bakterientoxizität wird durch einen niedrigen EC₅₀-Wert zur Hemmung der Belebtschlammorganismen in Kläranlagen angezeigt /LUA Brandenburg 2002b/. Für brandenburgische Gewässer wurde ein hohes Gefährdungspotenzial aufgrund des relativ hohen PEC/PNEC-Verhältnisses ermittelt /LUA Brandenburg 2002b/.

Fazit

Es gibt deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Antibiotika bei den Einsatzmengen (global und national), den Stoffeigenschaften (Adsorptionsneigung, biologische Abbaubarkeit) und dem Aufkommen in Abläufen der Kläranlage, Oberflächengewässern und Grundwässern.

Grundsätzlich wird über bestimmungstechnische Probleme infolge der Metabolitenbildung (z.B. Glucoronide) und dem Transport über Komplexe (z.B. Tetracyclin) berichtet.

Die Aufkommensdaten zeigen signifikante Gehalte in Abwässern und Oberflächengewässern. Das Grundwasser weist demgegenüber nur wenige Positivbefunde auf. Die möglichen Auswirkungen auf die Funktionstüchtigkeit der Kläranlage werden unterschiedlich bewertet. Je nach Testbedingungen und eingesetzten Organismen wird über hemmende und fördernde Wirkungen von Antibiotika auf die Nitrifikationsleistung berichtet. In jedem Fall ist mit einer schlecht prognostizierbaren Veränderung der Schlammaktivität zu rechnen /Kümmerer 2001c/.

Die ökotoxische Relevanz ist derzeit schwer abzuschätzen, da wenige Daten über ökotoxische Wirkungen und noch weniger Erkenntnisse über die Metaboliten vorliegen.

Resistenzerscheinungen wurden vor allem in Gewässerabschnitten nach Kläranlageneinleitungen gefunden oder in der Nähe von Fischfarmen. Inzwischen wird aber davon ausgegangen, dass Resistenzen ubiquitär vorkommen /Römbke et al 1996/. Offen ist bislang, inwieweit mögliche Resistenzenbildungen durch Übertragung der Resistenzgene in der Kläranlage und im Gewässer vollzogen werden. Auch ist gegenwärtig unklar, ob dieser Effekt im Zusammenhang mit der Zunahme von Resistenzen in Krankenhäusern gesehen werden kann /Kohnen et al. 2004/. Es ist ferner zu klären, ob eine Beeinträchtigung der Biozönose in der Kläranlage durch den Antibiotikaeintrag zu befürchten ist.

Bis neuere Erkenntnisse über mögliche Wirkungen verfügbar sind, sollten Antibiotika daher in Monitoringprogrammen erfasst werden.

Antikrebsmittel (Cytostatica wie Cyclophosphamid und Ifosfamid)

Aus der Gruppe der Antikrebsmittel, den sog. Cytostatica, werden häufig das **Ifosfamid** (ca. 250 kg/a) und das **Cyclophosphamid** (ca. 400 kg/a) eingesetzt /Kümmerer 2001b/. Diese Einsatzmengen sind im Vergleich zu anderen Humanarzneimitteln sehr gering (s.o.). Durch die überwiegende Verabreichung in Krankenhäusern fallen Cytostatica öfter in Krankenhausabwässern an und gelangen von dort in die Kläranlage. Zu betonen ist hierbei, dass das eingesetzte Wirkungsspektrum in diesem Bereich großen Schwankungen unterliegt. So sind zur Zeit ca. 90 verschiedene Cytostaticawirkstoffe zugelassen, die extreme Unterschiede in physikalischen und chemischen Eigenschaften aufweisen.

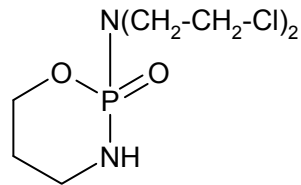


Abbildung 4-40: Chemische Struktur von Cyclophosphamid

In kommunalen Kläranlagen ist die Eliminationsleistung äußerst gering /Steger-Hartmann et al. 1996, Kümmerer 2001b und c/. Dies liegt zum einen an der geringen Adsorptionsneigung der Cytostatica an den Klärschlamm - es sind vorwiegend gelöste Verbindungen - und zum anderen an ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit. Trotz dieses Sachverhalts zeigt der Vergleich von Zu- und Ablaufkonzentrationen in einigen Messprogrammen eine deutliche Abnahme der Cyclophosphamidbelastungen (siehe Tabelle 54 in Anhang A.2) /Metzger et al. 2004/. Dies könnte daran liegen, dass im Zulauf häufig höher belastete Krankenhausabwässer oder kommunales Abwasser mit Krankenausschluss gemessen werden, während die Messwerte der Kläranlagenabläufe aus der Gesamtheit aller kommunalen Kläranlagen stammen.

Messungen aus der Schweiz belegen die grundsätzlich schlechte Rückhaltleistung in kommunalen Kläranlagen. Hier wurde im Zulauf der Kläranlage im Zeitraum der Anwendung von Cyclophosphamid eine Konzentration von 11 ng/l gefunden; die Ablaufkonzentration betrug 10 ng/l //Studer 2002/. Auch in Laborkläranlagen fanden Götze und Kiffmeyer /1997/ nur sehr geringe Abbauraten für Cyclophosphamid.

Akute Wirkungen bei aquatischen Organismen werden bei relativ hohen Konzentrationen beobachtet (Cyclophosphamid: NOEC an Fischen > 984 mg/l; NOEC an Daphnien > 987 mg/l) /ASTA-MEDICA 2001, zitiert in LUA Brandenburg 2002b/. Demgegenüber sind die humantoxischen und vermutlich auch chronischen ökotoxischen Wirkungen im Vergleich zu anderen Arzneimitteln als hoch einzuschätzen. Die vorliegenden Mutagenitätsprüfungen sind oft adaptiert an humanrelevante Belange; hierbei wirken Cyclophosphamid und Ifosfamid

carcinogen und reproduktionstoxisch in Säugerorganismen /Römbke et al. 1996, LUA Brandenburg 2002b/.

Fazit

Wegen des schlechten Abbaus von Cyclophosphamid muss von geringeren Eliminationsleistungen in den Kläranlagen ausgegangen werden /Steger-Hartmann et al. 1996/. Bei der Beurteilung der Relevanz im urbanen Wasserkreislauf muss berücksichtigt werden, dass nur kleine Mengen verabreicht und damit nur geringe Gehalte in Abwässern und Oberflächengewässern gemessen werden. Des Weiteren ist der große humantherapeutische Nutzen bei der Behandlung von schweren Krankheiten in die Bewertung mit aufzunehmen. Wegen der schlechten Abbaubarkeit und der möglichen chronisch-toxischen Wirkungen sollten Cytostatica trotzdem weiter im urbanen Wasserkreislauf beobachtet und Maßnahmen – soweit möglich – zur Minimierung getroffen werden.

Antiepileptika und Psychopharmaka

Wichtige Antiepileptika und Psychopharmaka, die in bedeutsamen Mengen in Oberflächengewässern gefunden werden, sind das Carbamazepin und das Diazepam.

Der geschätzte **Carbamazepinverbrauch** liegt bundesweit bei ca. 120 t/a; Carbamazepin gilt als ubiquitär vorkommend und der mögliche Abbau in Kläranlagen wird als gering eingestuft /Schrey und Wilhelm 1998, zitiert in Skark und Zullei-Seibert 2001, Jones et al. 2002/.

Carbamazepin wird zu einem hohen Anteil als Glucuronid ausgeschieden; eine mögliche biologische Bildung der Ausgangsubstanzen in der Kläranlage wird diskutiert. Messungen in Kläranlagen aus Baden-Württemberg zeigen unterschiedliche Rückhalteleistungen für Carbamazepin /Metzger et al. 2004/.

Über die Wirkungen von Carbamazepin sind die Angaben widersprüchlich, insbesondere zur antiestrogenen bzw. estrogenen Wirkung. Über moderate ökotoxische Effekte bei Gewässerorganismen im Bereich von 74 bis 138 mg/l wird berichtet /Pfluger und Dietrich 2001/.

Im Unterschied zu Kläranlagenabläufen, Fließgewässern und Uferfiltrat wird Carbamazepin in aufbereitetem Trinkwasser nicht nachgewiesen /Sacher et al. 1998/ (siehe Tabelle 55 in Anhang A.2). Allerdings wird es teilweise in Grundwasserproben nachgewiesen und gilt deshalb als ubiquitär vorkommend /Rohwedder und Friesel 2004/.

Wegen seiner geringen Abbaubarkeit und seiner Neigung, in der gelösten Phase transportiert zu werden, gilt Carbamazepin als Abwasserindikator mit Tracereigenschaften /Adam und Heberer 2004/.

Fazit

Eine Beurteilung von **Diazepam** wurde von Römbke et al. /1996/ vorgenommen. Bei der Festsetzung eines PEC-Wertes von 0,01 µg/l und eines PNEC-Wertes von 4,3 µg/l (Basis: LC₅₀ Daphnien: 4,3 mg/l) ergibt sich ein PEC/PNEC Verhältnis, das gegenwärtig nicht auf eine Gefährdung hinweist.

Für **Carbamazepin** werden EC₅₀-Werte in Algen von 85 mg/l und in Daphnien von 157 mg/l angegeben /Cluevers 2001, zitiert in LUA Brandenburg 2002b/. Das in Brandenburg berechnete PEC/PNEC-Verhältnis von 0,039 gibt keinen Hinweis auf ein wirkseitig begründetes Risiko. Englische Autoren kommen zu einem PEC/PNEC-Verhältnis von 0,19, das ebenfalls weit unter dem als kritisch geltenden Wert von 1 liegt /Jones et al. 2002/.

Trotzdem wird wegen der schlechten Abbaubarkeit und der möglichen reproduktionstoxischen Wirkungen am Säuger eine weitere Berücksichtigung von Carbamazepin in Monitoringprogrammen empfohlen /LUA Brandenburg 2002b/.

Betablocker und Metaboliten (Metoprolol, Betaxolol, Propanol)

Die Arzneimittelwirkstoffe **Metoprolol**, **Betaxolol** und **Propanolol** werden als sogenannte Betablocker in großen Mengen verabreicht; das Metoprolol hat die größten Verschreibungsmengen (1998: 55 t/a) /Schrey und Wilhelm 1998, zitiert in Skark und Zullei-Seibert 2001/.

Für Propanolol-HCL wird ein LC₅₀-Wert für Daphnien von 3,1 bis 17,7 mg/l angegeben /Halling-Sorensen et al. 1998/. An Daphnien werden EC₅₀-Werte von 7,5 mg/l und an Fischen LC₅₀-Werte von 89,7 mg/l gefunden /Cluevers 2001, Schürmann 2001, zitiert in LUA Brandenburg 2002b/. Die Daten zu Propanolol sind unzureichend, weshalb eine mögliche Gefährdung nicht exakt zu beurteilen ist /LUA Brandenburg 2002b/.

In Kläranlagen beläuft sich die Elimination von Propanolol auf 96 %, von Betaxolol auf 80 % und von Metoprolol auf 70 % /Hirsch et al. 1996/. Für Metoprolol und Propanolol werden in Kläranlagen in Baden-Württemberg sehr unterschiedliche Rückhalteleistungen beobachtet /Metzger et al. 2004/. In Trinkwasser sind Betablocker nicht nachweisbar, in Oberflächengewässern ist ihr Auftreten abhängig vom Abwasseranteil /Hirsch et al. 1996/ (siehe Tabelle 56 in Anhang A.2).

Fazit

Es ist eine deutliche Abnahme der Konzentrationen von Betablockern vom Schmutzwasser über den Ablauf der Kläranlagen und die Fließgewässer bis zum Trinkwasser zu erkennen. Wegen der geringen Gehalte im Trinkwasser (oft unter der Nachweisgrenze) ist die human-toxische Relevanz im Trinkwasser vermutlich niedrig. Offen bleibt die Bewertung der möglichen ökotoxikologischen Wirkungen, da hier nur wenige Daten zur Verfügung stehen. Wegen eines effizienten Humanmetabolismus, einer geringen Neigung zur Akkumulation und

signifikanter Eliminationsleistungen in Kläranlagen gibt es derzeit wenige Hinweise auf eine Gefährdung der aquatischen Organismen in Gewässern.

Arzneimittel mit hormoneller Wirkung (z.B. Ethinylestradiol) und Estradiol

Eine in letzter Zeit häufig erörterte Wirkung von Arzneimitteln sind die sogenannten endokrinen Effekte, die einen Eingriff in das Hormonsystem von Organismen darstellen. Eine besondere Bedeutung - gemessen an allen hormonellen Wirkungen - wird den estrogen wirksamen Substanzen beigemessen, die Wirkungen analog zum natürlichen weiblichen Geschlechtshormon 17- β -Estradiol (E2) auslösen können. Die wichtigste Substanz neben dem Estradiol selbst und dem Hauptmetabolit Estron ist das künstlich hergestellte Ethinylestradiol. Es wird bei Kontrazeptiva und Hormonersatztherapeutika eingesetzt; der geschätzte bundesweite Verbrauch liegt bei ca. 50 kg/a /UBA 2001a/.

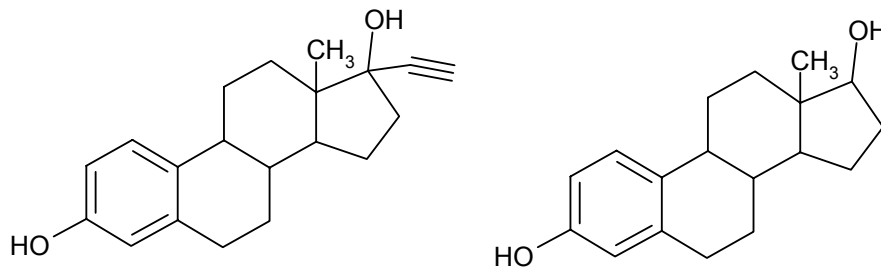


Abbildung 4-41: Chemische Struktur von Ethinylestradiol und Estradiol

Daneben gibt es weitere estrogen wirksame Arzneimittelwirkstoffe wie das Menanstron, das im Menschen zum Ethinylestradiol metabolisiert wird und in geringerem Umfang in Messprogrammen erfasst wird. Eine andere Substanz mit estrogenem Potenzial ist das Phytohormon Sitosterol, welches als Lipidsenker eingesetzt wird (siehe Kapitel Lipidsenker). Allerdings wird Sitosterol vom Menschen überwiegend durch die Nahrung, z.B. durch Sojaprodukte, und nicht durch Arzneimittel aufgenommen. Auch weitere Phytohormone, wie das Daidzein und das Genistein, werden in menschlichen Ausscheidungen gefunden /Birkett 2003a, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

Wichtige Stoffeigenschaften

Estradiol und Ethinylestradiol haben die chemische Grundstruktur von Steroiden. Die Löslichkeit in Wasser ist für Estradiol (12,96 mg/l) und Ethinylestradiol (4,83 mg/l) gering. Die log K_{OW} -Werte beider Verbindungen von 3,94 bis 4,15 zeigen ihre Lipophilie an /Langford und Lester 2003, zitiert in Birkett und Lester 2003/. Estradiol neigt zur starken Metabolisierung und zur Bildung von Konjugaten, vornehmlich als Sulfate und Glucuronide /Birkett 2003a, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

Wirkungen

Allgemein können Hormone oder hormonell aktive Substanzen entweder endogen im Organismus gebildet oder als Arzneimittel von außen gegeben werden. Neben der geschlechtsspezifisch erwünschten Wirkung kann es - wie bei jedem Medikament - zu unerwünschten hormonellen Wirkungen kommen, die sowohl beim Menschen, durch Trinkwasserbelastungen, aber auch bei Wildtierpopulationen, resultierend aus Gewässerbelastungen, auftreten. Geschlechtshormonelle Effekte werden grundsätzlich in estrogene, antiestrogene, androgene und antiandrogene Wirkungen unterschieden; die häufigsten Untersuchungen existieren zu den Estrogenen bzw. estrogen wirksamen Substanzen.

Zu den potentesten estrogen wirksamen Substanzen gehören das Estradiol (E2), der Hauptmetabolit Estron und das Ethinylestradiol. Weitere - vor allem organische - Schadstoffe mit estrogenem Potenzial (z.B. Nonylphenol) zeigen in der Regel geringere Wirkungen.

Ein häufig verwendeter Test, mit dem das estrogene Potenzial in Gewässerorganismen detektiert wird, ist die Synthese des Eiweißes Vitellogenin bei Fischen. Normalerweise lässt sich eine solche Eiweißsynthese nur bei weiblichen Fischen induzieren, bei männlichen Fischen unter dem Einfluss eines Estrogens. Im Zusammenhang mit diesem und anderen Tests wird versucht, eine NOEC (No Effect Concentration) zu berechnen, die im Vergleich mit Aufkommensdaten, z.B. im Gewässer, eine erste Einschätzung zur hormonellen Relevanz erlaubt.

Wie schon mehrfach erwähnt, zeigen die ökotoxikologischen Daten von Arzneimitteln große Lücken und Ergebnisunterschiede, die u.a. in der verwandten Untersuchungsmethodik begründet sind. In Tabelle 4-47 sind verschiedene Relevanzkonzentrationen für Estradiol, Estron und Ethinylestradiol aufgeführt. Beim Estradiol und beim Estron werden die unterschiedlichen Wirkkonzentrationen bei Anwendung einer Bestimmungsmethode, der Vitellogeninsynthese am Fisch, erkennbar.

Tabelle 4-47: Wirkung verschiedener Estrogene an aquatischen Organismen

Substanz	Wirkungstest bzw. Festlegung NOEC/PNEC Werte	Literatur
Estradiol	Vitellogeninsynthese am Fisch: 25 ng/l	/Sattelberger 1999/
	Vitellogeninsynthese am Fisch: 1-10 ng/l	/Bätscher et al. 1999/
	PNEC: 1 ng/l	/ARCEM 2003/
Estron	Vitellogeninsynthese am Fisch: 25-50 ng/l	/Bätscher et al. 1999/
	Vitellogeninsynthese am Fisch: bis 500 ng/l keine Effekte bei Gabe von Estradiol und Estron	/Sattelberger 1999/
Ethinylestradiol	Vitellogeninsynthese am Fisch: 0,1-0,5 ng/l	/Purdom 1994, zitiert in Sattelberger 1999 und Bätscher et al. 1999/
	Vitellogeninsynthese am Fisch: 0,1 ng/l	/Kümmerer 2001b/
	Verzögerung Spermienreifung am Fisch: ab 2 ng/l	/Jobling et al. 1996, zitiert in Bätscher et al. 1999/
	NOEC: 0,3 ng/l	/UBA 2001a/
	PNEC: < 1 ng/l	/ATV-DVWK IG-5.4 2002/
	PNEC: 0,1 ng/l	/ARCEM 2003/
	PNEC: 0,1 ng/l	/ARCEM 2003/

Das ermittelte PEC/PNEC-Verhältnis von Ethinylestradiol lag in einer brandenburgischen Studie bei 55,5; bei diesem Wert wird von einem erheblichen Potenzial zur Umweltschädlichkeit ausgegangen /LUA Brandenburg 2002b/.

In einer Zusammenstellung der UMK-AG /1997/ zur Einschätzung der Relevanz von Ethinylestradiol in Klärschlämmen wurde die aquatische Ökotoxizität als hoch beurteilt. Die Einstufung erfolgte in Klasse III (Stoffe mit Informationsbedarf) wegen der unzureichenden Datenlage und des Verdachts auf ein erhöhtes Bioakkumulationspotenzial /UMK-AG 1997/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Gemäß ihrer Verwendung bzw. Entstehung finden sich Estradiol und Ethinylestradiol vor allem im Schmutzwasserabfluss wieder. Im Niederschlagswasser und in den Oberflächenabflüssen sind in der Regel keine Estrogene zu finden. In Abbildung 4-42 und Abbildung 4-43 ist das Aufkommen von Estradiol und Ethinylestradiol im Kläranlagenablauf, in den Fließgewässern und im Trinkwasser dargestellt (siehe auch Tabelle 57 in Anhang A.2).

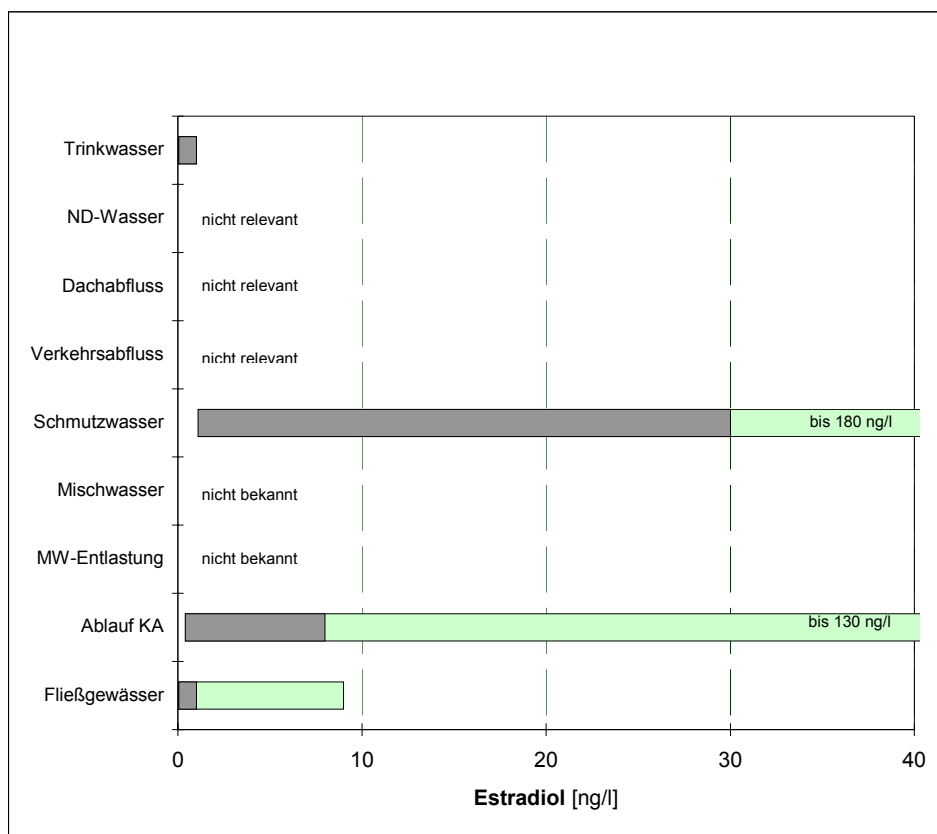


Abbildung 4-42: Aufkommen von Estradiol in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (TW) (n=5); Schmutzwasser (n=14); Ablauf KA (n=16); Fließgewässer (n=9)

Aus beiden Abbildungen wird die äußerst heterogene Datenlage (gesamter weißer Balken) deutlich. Trotzdem ist ein Rückgang der Konzentrationen in beiden Fällen vom Ablauf der Kläranlagen bis zu den Fließgewässern zu erkennen, wobei die Reduktion beim Ethiny-

lestradiol geringer ist. Auch die Fließgewässerkonzentrationen von Ethinylestradiol sind merklich höher als beim Estradiol, was auf geringere Abbauleistungen hindeutet (s.u.). Im Trinkwasser sind bei beiden Verbindungen die geringsten Konzentrationen zu verzeichnen.

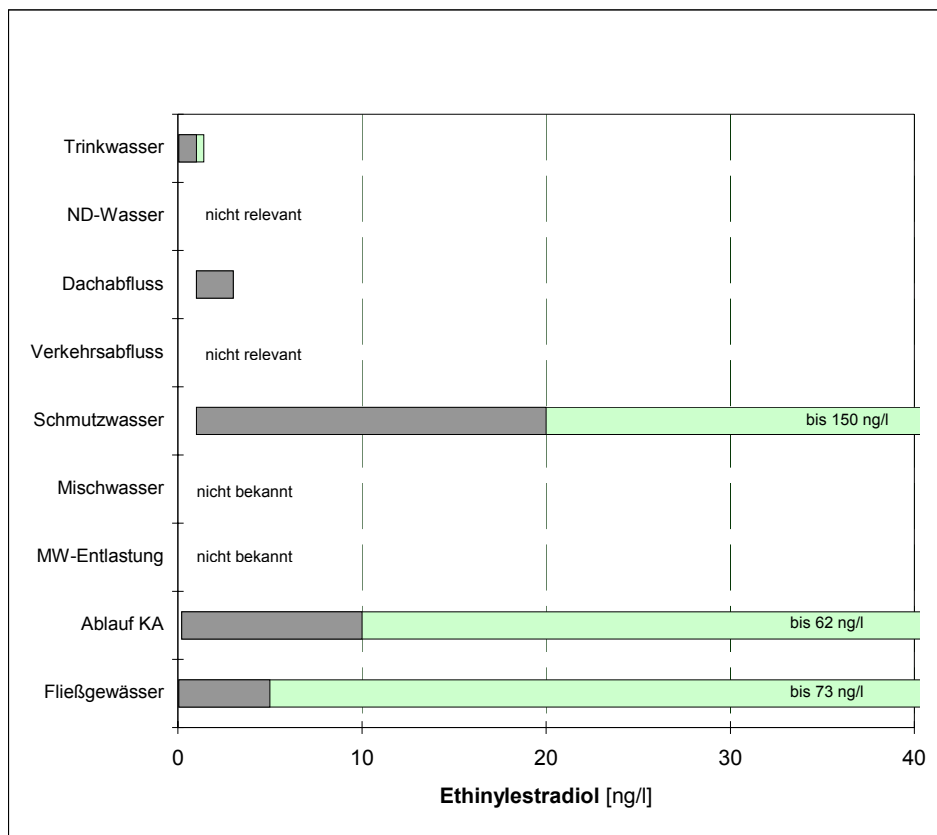


Abbildung 4-43: Aufkommen von Ethinylestradiol in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (TW) (n=4); Dachabfluss (n=1); Schmutzwasser (n=10); Ablauf KA (n=18); Fließgewässer (n=9)

Allgemein sind viele Estrogene leicht metabolisierbar, deshalb finden sich insbesondere die Metaboliten des Estradiols (z.B. Estron) im urbanen Wasserkreislauf. In menschlichen Ausscheidungen liegen sie als sogenannte Konjugate vor, z.B. als Glucuronid, die unter bestimmten Bedingungen im Kanalnetz und der Kläranlage wieder zu den Ausgangsverbindungen metabolisiert werden können /Helmreich 2001, Alcock et al. 1999, zitiert in Langford und Lester 2003, Johnson et al. 2000, zitiert in Langford und Lester 2003/. Diese Metabolisierung wird nach den Ergebnissen der Batchversuche von Wegener et al. /1999/ sehr schnell, innerhalb von Stunden, vollzogen.

Im Urin werden ca. 1,72 µg/l Ges-Estradiol bei Männern und 3,89 µg/l Ges-Estradiol bei Frauen gefunden; davon liegen 70 % als Glucuronidkonjugate vor. Untersuchungen in Schmutzwasser zeigen, das Estradiol hier zu ca. 70 % in der Form sulfatierter Konjugate vorkommt /Matsuda et al. 2001/.

In Laborversuchen wurde der Metabolismus von Estradiol und Ethinylestradiol mit Belebtschlamm und hohen Substanzkonzentrationen (2,5 mg/l) in einem Batchansatz untersucht /ATV-DVWK IG 5.4 2002/. Unter aeroben Bedingungen wurde das Estradiol sehr

schnell zum Estron metabolisiert; dieses wurde nach vier Tagen weiter abgebaut. Demgegenüber war die Abbaurate des Ethinylestradiols wesentlich geringer.

In der Feststoffphase wurden 30 % des Estradiols, 50 % des Estrons und 60-66 % des Ethinylestradiols gefunden. In den gleichen Batchversuchen unter anaeroben Bedingungen konnte kein Abbau des Estradiols und des Ethinylestradiols ermittelt werden. Weitere Untersuchungen zum Verhalten der Estrogene unter anaeroben bzw. aeroben Bedingungen in realen Konzentrationsbereichen finden zur Zeit statt /ATV-DVWK IG 5.4 2002/.

In den letzten Jahren sind verstärkt Messprogramme an **Kläranlagen** durchgeführt worden, die vorwiegend den Rückhalt des **Estradiols**, des **Estrons** und des **Ethinylestradiols** durch Vergleich der Zu- und Ablaufbelastungen untersuchen.

Eine Bilanz in einer Kläranlage mit 200.000 EW ergab für das Estradiol, dass 25 % der eingetragenen Fracht auf dem Wasserpfad in den Ablauf und ca. 20 % in den Klärschlamm transportiert werden. Dies wird als Indiz für den hohen Anteil an biologischem Abbau in der Belebung gesehen /Kuribashi et al. 1999, zitiert in Schiewer et al. 2001/.

Auch verschiedene Untersuchungen auf Kläranlagen in Japan und Deutschland zeigen eine beträchtliche Eliminationsleistung für Estradiol (64 % bis über 90 %) und Estron (über 90 %) beim Vergleich der Zu- und Ablaufkonzentrationen /Nasu et al. 2001, Stumpf et al. 1996b, Schullerer et al. 2001/.

Die Ergebnisse für das synthetische **Ethinylestradiol** sind uneinheitlich. Während Stumpf et al. /1996b/ über einen Ethinylestradiol-Rückhalt von 89 % in einer Kläranlage berichten, werden in anderen Messprogrammen deutlich geringere Eliminationsleistungen ermittelt. In einer Tropfkörperanlage wird das Ethinylestradiol nur zu 36 % zurückgehalten /Schullerer et al. 2001/; in Batchversuchen wird ebenfalls nur ein geringer Abbau von Ethinylestradiol festgestellt /Wegener et al. 1999/. Die meisten Autoren gehen deshalb von einer geringeren Abbaubarkeit von Ethinylestradiol im Vergleich zu Estradiol bzw. Estron aus.

Neben dem gesamten Rückhalt von Estrogenen in Kläranlagen wurde auch die Bedeutung des **Kläranlagentyps** und der einzelnen Behandlungsstufen untersucht /Ternes et al. 1999b, zitiert in Langford und Lester 2003/. Dabei scheint sich abzuzeichnen, dass die Tropfkörperanlagen im Vergleich zu Belebungsanlagen in der Tendenz geringere Eliminationsleistungen aufweisen bzw. instabiler auf Belastungsstöße reagieren, vermutlich wegen der geringeren Aufenthaltszeit /Schullerer et al. 2001, Hegemann et al. 2002/. Anlagen mit Aktivkohlefiltern und Membrananlagen weisen sehr gute Estrogen-Reinigungsleistungen auf /Schullerer et al. 2001/.

Bei den Studien zu der Bedeutung einzelner Behandlungsstufen der Kläranlage zeigen sich unterschiedliche Resultate. Während Hegemann et al. /2002/ von einer guten Elimination von Estrogenen schon nach der Vorklämung berichten, konnte Ternes /2000/ eine Zunahme der Konzentration von Estradiol nach der Vorklämung feststellen. Er erklärt dies mit einer hohen Glucuronidaseaktivität im Schlamm, die zu einer Freisetzung von Estradiol aus dem ausgedehnten Glucuronid-Derivat des Estradiols führt.

In **Klärschlämmen** wurden Estradiolgehalte von 31 bis 56 µg/kg TS und Ethinylestradiolgehalte von 83 bis 136 µg/kg TS gefunden /Gehring et al. 2004/. Klein und Hund-Rinke /2004/

finden in Klärschlämmen Estradiolkonzentrationen bis ca. 10 µg/kg TS. In der Schlammbehandlung wird Estradiol, insbesondere unter aeroben thermophilen Bedingungen, sehr gut abgebaut /Gehring et al. 2004/.

In mit kommunalem Klärschlamm beaufschlagten Bodenlysimetern wurden die mögliche Anreicherung im **Boden** und eine mögliche Verlagerung in das Sicker- bzw. Grundwasser untersucht. In verschiedenen Bodenprofilen konnten kein Estradiol und max. Ethinylestradiolwerte von 93 µg/kg TS gemessen werden. In Bodeneluaten wurden keine nennenswerten Mengen nachgewiesen, weiterhin war kein wesentlicher Austrag aus den Lydimetern nach 730 d zu verzeichnen /Weltin und Bilitewski 2001/.

Eine Möglichkeit, nicht alle estrogen wirksamen Substanzen als Einzelstoffe nachzuweisen, sondern als eine Art Summenparameter, ist die Bestimmung der estrogenen Aktivität (Estradiol-Äquivalente: EEQ-Werte). Die **EEQ-Werte** sind das Ergebnis eines biochemischen Verfahrens, in dem die endokrine Wirkung von allen potenziell in der Probe vorkommenden estrogenen Substanzen erfasst und auf die Aktivität des wirksamsten Estrogens - das 17-β-Estradiol - bezogen wird.

Untersuchungen zu den Änderungen der EEQ-Werte beim Durchlauf des Wassers durch die **Kläranlage** zeigen einen deutlichen Rückgang, insbesondere in der ersten mechanischen Stufe der Vorklärung /Metzger et al. 2001, Bolz et al. 2002/. Das bestätigen auch neuere Untersuchungen aus Schweden /Svenson et al. 2003/. Die EEQ-Werte werden, das zeigen die Ablaufwerte, nahezu vollständig eliminiert vor allem bei der Zwischenschaltung einer Aktivkohlestufe. Die Abnahme der EEQ-Werte korreliert gut mit den Ergebnissen der estrogenen Substanzen aus der Einzelstoffanalytik. Für die Verringerung der EEQ-Werte wurde keine Abhängigkeit von der Größe der Anlage festgestellt; das Tropfkörperverfahren scheint etwas instabiler als das Belebungsverfahren zu reagieren. 13 % der EEQ werden in Kläranlagen an Partikeln transportiert, was auf einen überwiegend gelösten Anteil von estrogenen Substanzen hinweist. Geringe Werte im Klärschlamm und eine vorläufig durchgeführte Bilanz führen zu dem Schluss, dass estrogen wirksame Substanzen beim Durchlaufen der Kläranlage vorwiegend abgebaut werden oder in estrogen inaktive Substanzen überführt werden /Bolz et al. 2002/.

EEQ-Werte in baden-württembergischen **Fließgewässern** entsprechen dem vermuteten Anteil an eingeleitetem Abwasser aus Kläranlagen /Tribskorn et al. 2002a/. Nach Regenfällen werden höhere EEQ-Werte in Fließgewässern gemessen, was auf potenzielle Einträge aus der Mischwasserkanalisation zurückgeführt wird /Tribskorn et al. 2002a/. Ähnlich wie bei den Kläranlagen korrelieren die EEQ-Werte sehr gut mit den Befunden aus der Einzelstoffanalytik.

Fazit

Allgemein kann für Estradiol, Estron und Ethinylestradiol eine deutliche Abnahme der Konzentrationen vom Zulauf der Kläranlage über den Ablauf der Kläranlage, die Fließgewässer bis zum Trinkwasser festgestellt werden. In Trinkwasserproben ist lediglich das synthetische Hormon Ethinylestradiol nachweisbar.

In der Kläranlage werden natürliche Estrogene (Estradiol und der Metabolit Estron) unter aeroben Bedingungen schnell abgebaut, beim Ethinylestradiol wird eine geringere Abbaubarkeit beschrieben. Der Klärschlamm stellt eine Senke für nicht abgebaute Estrogene dar, allerdings liegen die rechnerisch möglichen Aufkommenskonzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenzen der heute zur Verfügung stehenden Detektionsmethoden.

Die estrogene Aktivität der Kläranlagenabläufe kann zu über 90 % den natürlichen und synthetischen Estrogenen zugeordnet werden. Einige Konzentrationen im Ablauf von Kläranlagen liegen im Bereich der Wirkkonzentrationen. Deshalb muss eine Bewertung der ökotoxischen Belastung der Fließgewässerorganismen durch das Abwassersystem offen bleiben.

Insbesondere besteht weiterer Forschungsbedarf in der Untersuchung von Kombinationswirkungen von verschiedenen Estrogenen und in der Einbeziehung weiterer hormoneller Wirkmechanismen, z.B. der androgenen Wirkung oder den Beeinträchtigungen der Schilddrüsenfunktion.

Wie bei den anderen Arzneimitteln sollte eine Prüfung von Maßnahmen zur Verminderung (z.B. Verabreichungsform, Dosierungen) als erster Schritt im Vordergrund stehen. Dabei ist aber eine Versagung einer Zulassung im Vergleich zu möglichen ökotoxischen Wirkungen sorgfältig abzuwägen.

Unabhängig von Verringerungsmöglichkeiten an der Quelle haben verschiedene Untersuchungen gezeigt, dass in der Kläranlage mit bestimmten Techniken (Membrananlagen, Aktivkohlefilter u.a.) gute Eliminationsraten für Estradiol, Estron und Ethinylestradiol zu erzielen sind. Damit bleiben die Fortentwicklung und der Einsatz moderner Abwasserreinigungstechnologien in der Regenwasserbehandlung und in der Kläranlage wichtige Aufgaben in der Zukunft.

Fazit für die Gruppe der Humanarzneimittel

Die Auswertung von Aufkommensdaten von Arzneimittelsubstanzen wird erschwert durch die Vielfalt der verwendeten Wirkstoffe und Defizite bei Informationen über verwendete Mengen. Die Verordnungszahlen (Mengen) lassen nur begrenzte Aussagen über das Vorkommen in den aquatischen Systemen zu. Des Weiteren sind bei einigen Wirkstoffen die analytischen Bestimmungsmethoden nicht einheitlich und nicht vollständig dokumentiert. Ferner wird es durch den raschen Wechsel bei eingesetzten Wirkstoffen problematisch, mit Monitoringprogrammen vollständig die maßgeblichen Arzneimittelsubstanzen zu erfassen. Die im Folgenden aufgeführten Messwerte können also immer nur eine Momentaufnahme der gerade auftretenden und erfassten Stoffe liefern.

Im **Kläranlagensystem** sind insgesamt wenige Messungen über das Arzneimittelaufkommen durchgeführt worden. Metzger et al. /2004/ finden in Zuläufen zu Kläranlagen aus Baden-Württemberg ein sich wiederholendes Muster an bestimmten Einzelwirkstoffen, ausgedrückt im Verhältnis der Substanzen Bezafibrat, Diclofenac und Ibuprofen. Nach diesen Untersuchungen kommen diese Substanzen im Zulauf von Kläranlagen häufig in Konzentrationen über 1.000 ng/l vor; im Ablauf sind häufiger die Verbindungen Carbamazepin, Diclofenac und Bezafibrat in Konzentrationen über 500 ng/l zu finden. Hier wurde weiterhin gezeigt, dass Regenwetterbedingungen die Rückhalteleistungen in der Kläranlage für einige Verbindungen, wie das Diclofenac, verringern /Metzger et al. 2004/.

In **Oberflächengewässern** sind viele Wirkstoffe von Arzneimitteln mit hohen Einsatzmengen (z.B. Lipidsenker, Betablocker, Analgetika) in Konzentrationsbereichen von ca. 1.000 ng/l zu finden /Berthold et al. 1998/.

In Oberflächengewässern aus Baden-Württemberg weisen die Wirkstoffe Metoprolol, Carbamazepin, Clofibrinsäure, Bezafibrat, Diclofenac und Ibuprofen die häufigsten Positivbefunde auf /Sacher 2002/.

Untersuchungen von Oberflächengewässern in Nordrhein-Westfalen zeigen deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen Gewässern, mit einer Tendenz zu geringeren Gehalten in den Sommermonaten. Hohe Konzentrationen wurden hier beim Sulfamethoxazol, bei einem Metabolit von Erythromycin, Metoprolol, Carbamazepin, Clofibrinsäure, Bezafibrat und Diclofenac gemessen /Stock 2002/.

In vielen Gewässern ist eine deutliche Korrelation zwischen den Aufkommenskonzentrationen und dem Abwasseranteil im Gewässer vorhanden. Dies wird sichtbar durch den Vergleich der Arzneimittelkonzentrationen in Gewässern mit den Gehalten an Bor, das als Indikator für Abwasser gilt. Für viele Substanzen ist hier eine eindeutige Korrelation zu erkennen /BLAC 2003/.

Vereinzelt werden in **Grundwasserproben** in Deutschland extrem hohe Arzneimittelbelastungen gefunden. So werden bis heute in Berlin im Grundwasser Spitzenkonzentration an AMDOPH, einem Metaboliten des Dimethylaminophenazons, von bis zu 1.900 ng/l gefun-

den. Diese Belastung stammt aus einer punktuellen Quelle eines Altstandortes eines Arzneimittelproduzenten /Adam und Heberer 2004/.

Abgesehen von verschiedenen begründbaren Einzelfällen liegen die Gehalte insgesamt in deutschen Grundwässern oft unterhalb der Bestimmungsgrenze bzw. deutlich niedriger als 1.000 ng/l. Bei den Substanzgruppen sind die Lipidsenker (z.B. Clofibrinsäure) und die Analgetika (z.B. Diclofenac) dominant; Antibiotika wurden in keinem Grundwasser gefunden /Berthold et al. 1998/. Grundwasserproben in einem Messprogramm in Nordrhein-Westfalen waren mit Ausnahme des Nachweises von Carbamazepin unauffällig /Stock 2002/.

Ein möglicher Eintragsweg in aquatische Systeme wird deutlich bei Untersuchungen in **Sickerwässern** von Deponien in Nordrhein-Westfalen. Hierbei wurden extrem hohe Gehalte in ungereinigtem Sickerwasser gefunden (Clofibrinsäure bis max. 10.000 ng/l, Ibuprofen bis max. 9.500 ng/l und Carbamazepin bis max. 5.200 ng/l). Diese Konzentrationen konnten insgesamt gut, aber in unterschiedlichem Ausmaß zurückgehalten werden durch eine Sickerwasserbehandlung (Aktivkohle und Membranverfahren) /Stock 2002/. Die Durchgängigkeit dieses Belastungspfades zeigt sich in Grundwasserproben im Deponieabstrombereich. Hier wurden mittlere Konzentrationen von 1.420 ng/l an Carbamazepin und 1.040 ng/l an Clofibrinsäure gefunden /BLAC 2003/.

In den verschiedenen Studien zum Aufkommen von Pharmaka in aquatischen Systemen und deren Bewertung werden variierende Verbindungen als Leitsubstanzen genannt. Häufig aufgeführt werden **Clofibrinsäure, Diclofenac, Ethinylestradiol, Metoprolol, Carbamazepin, Cytostatika** und **Antibiotika** (Human- und Tierantibiotika) /Römbke et al. 1996/. In anderen Risikobewertungen auf der Grundlage der PEC/PNEC-Methodik wird nicht ausgeschlossen, dass einige Wirkstoffe wie **Acetylsalicylsäure, Ibuprofen** und **Ethinylestradiol** relevante Verbindungen sind /Stuer-Lauridsen et al. 2000, zitiert in LUA Brandenburg 2002b/.

Insbesondere wegen der möglichen Resistenzenbildung stellen die **Antibiotika** eine wichtige Substanzgruppe dar. Grundsätzlich bestehen analytische Probleme bei der Bestimmung wegen der Metabolitenbildung, z.B. bei Glucoroniden, und dem Transport über Komplexe, z.B. bei Tetracyclin. Es sind große Unterschiede bei den Einsatzmengen, von Land zu Land, den Stoffeigenschaften, der Adsorptionsneigung und der biologischen Abbaubarkeit sowie dem Aufkommen im Ablauf der Kläranlage, Oberflächengewässern und Grundwasser zu verzeichnen. Insgesamt gibt es in Grundwässern wenige Positivbefunde. Die Bewertung der Relevanz für alle Antibiotika bleibt schwer abzuschätzen, auch bedingt durch die wenigen Daten über die ökotoxischen Wirkungen der Ausgangsgangsubstanzen und der Metaboliten.

Daraus ergibt sich die Forderung nach der Einführung einer Umweltverträglichkeitsprüfung auch für Humanarzneimittel bei der Neuzulassung analog der Vorgehensweise bei den Tierarzneimitteln.

Über die humantoxischen Wirkungen von Humanarzneimitteln ist viel bekannt, insbesondere im Hochdosisbereich und bei geringer Wirkdauer. Defizite existieren aber bei der Beurteilung der humantoxischen Relevanz von geringen Dosen über lange Zeiträume. Dieser Fall tritt bei möglichen Belastungen des Trinkwassers ein. Ein besonderes Augenmerk sollte hierbei auf die Substanzgruppen Antibiotika, Cytostatica, Barbiturate und Diagnostika gelegt werden.

Ein deutliches Defizit ist bei den Daten zur ökotoxischen Wirkung von Humanarzneimitteln, insbesondere den längerfristigen, festzustellen. Ferner liegen kaum Erkenntnisse über mögliche synergistische bzw. antagonistische Kombinationswirkungen von Substanzgemischen vor.

Obwohl schon einige Messprogramme durchgeführt wurden, ist weiterhin eine systematische Erfassung der Emissionsquellen (z.B. Sickerwasser aus Mülldeponien, Kanalleckagen, Mischwasserentlastungen) notwendig. Insbesondere in Kläranlagen sollten Bilanzen durchgeführt werden, unter Einbeziehung der Metaboliten. Diese Metaboliten können sowohl geringere als auch höhere Wirkungen als die Ausgangsverbindungen haben. Im Vergleich zu vielen anderen Xenobiotika ist eher davon auszugehen, dass die Metaboliten von vielen Arzneimittelwirkstoffen inaktiv sind. Wichtig bleibt die Beachtung der ausgeschiedenen Konjugate, da aus ihnen im aquatischen System die aktiven Ausgangsverbindungen zurückgebildet werden können.

Beim Vergleich von Arzneimitteln mit Pflanzenschutzmitteln ergeben sich in etwa gleiche Konzentrationen in den verschiedenen Wassermatrizes, allerdings treten Pflanzenschutzmittel häufig saisonal auf, dies bedeutet, die eingetragenen jährlichen Frachten sind bei Arzneimitteln wesentlich höher.

Insgesamt bleibt die Forderung nach einer sorgfältigen Abwägung zwischen humantherapeutischem Nutzen eines Medikaments und möglichen Wirkungen auf die Organismen des aquatischen Systems bestehen.

Maßnahmen

Neben der Verbesserung der Datenlage (insbesondere der Daten zur chronischen Wirkung im aquatischen System) sollten Maßnahmen zur Vermeidung einiger Arzneimittel bzw. zur generellen Verringerung der eingesetzten Arzneimittel (z.B. Reduktion der Wirkstoffvielfalt) überdacht werden. Dies betrifft insbesondere den sorgsamen Einsatz von Antibiotika wegen der möglichen Bildung und Weitergabe von Resistenzen auch in der Kläranlage. Nach Kümmerer /2001a/ wird das Reduktionspotenzial beim Einsatz von Antibiotika auf 50 % geschätzt.

Ergänzend sollte über neue Formen der angepassten Einnahme von Medikamenten und die Entwicklung neuer galenischer Formen („drug targeting“) nachgedacht werden /Kümmerer 2001a/. Ein wichtiger Aspekt sind hierbei Vorgaben zur sicheren Entsorgung von Arzneimitteln.

Insgesamt wird es auch in Zukunft wegen des unabdingbaren humantherapeutischen Nutzens von Arzneimitteln zu Belastungen in Abwässern, Oberflächengewässern und vereinzelt Grundwässern kommen. Deshalb sollte der Weiterentwicklung von Maßnahmen zur Behandlung von Matrizes des aquatischen Systems (Kläranlage, Mischwasser, Trinkwasser) eine besondere Bedeutung zukommen. Diese könnten bei der Separation und Behandlung von belasteten Teilströmen am „point of use“ (z.B. Klinikabwässer) ansetzen /Merkel et al. 2004/. Ferner sind erste Ergebnisse zum Rückhalt von Arzneimitteln im Abwassersystem aus dem Bereich der Membrantechnik (z.B. Nanofiltration) und der physikalisch/chemischen Methoden (z.B. Ozon, UV) viel versprechend /Duget et al. 2004/.

4.5.6.2 Tierarzneimittel und pharmakologisch wirksame Futterzusatzstoffe

Grundsätzlich lassen sich die in der Tiermast eingesetzten Substanzen in Tierarzneimittel und pharmakologisch wirksame Futtermittelzusatzstoffe unterscheiden. Während Tierarzneimittel durch den Veterinär verschrieben werden und dem Arzneimittelrecht unterliegen, gelten für pharmakologisch wirksame Futtermittelzusatzstoffe lediglich die futtermittelrechtlichen Regelungen. Antibiotika gehören zu den am meisten in der Tiermast verwendeten Stoffen, sie werden sowohl als Tierarzneimittel als auch als pharmakologisch wirksame Futtermittelzusatzstoffe eingesetzt.

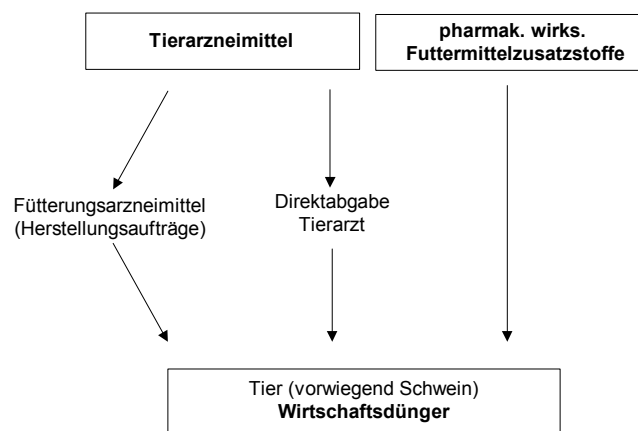


Abbildung 4-44: Verteilung von Tierarzneimitteln und pharmakologisch wirksamen Futtermittelzusatzstoffen

Tierarzneimittel werden zum Einsatz in Therapie und Prophylaxe von Tierkrankheiten in Deutschland eingesetzt und zu einem großen Teil als sog. Fütterungsarzneimittel über Herstellungsaufträge vom Tierarzt verschrieben. Dieser Weg wird durch Veterinärbehörden erfasst und erlaubt damit eine relativ vollständige Datenerhebung. Die zweite Möglichkeit besteht in der Direktabgabe des Tierarztes an den Tierhalter zur Applikation, z.B. durch Tränken oder Spritzen. Diese Form des Medikamenteneinsatzes wird nicht behördlich erfasst und ist damit schwerer zu quantifizieren. Die wichtigsten Gruppen an Tierarzneimittel sind:

Antibiotika	(z.B. Tetracycline)
Antiparasitika	(z.B. Ivermectin)
Kokzidiostatika	(z.B. Monesin-Na)
andere Wirkstoffgruppen	(z.B. Beruhigungsmittel)

Daten zum Einsatz dieser Wirkstoffe sind bundesweit nicht zu erhalten, es existieren zwei Untersuchungen im landwirtschaftlich intensiv genutzten Gebiet der Region Weser-Ems und aus Brandenburg (siehe Tabelle 4-48). Darüber hinaus sind Daten aus Skandinavien und für Europa zum Vergleich angegeben.

Tabelle 4-48: Übersicht zu eingesetzten Wirkstoffmengen (Tierarzneimittel)

[t/a]	Wirkstoffmenge Gesamt	Wirkstoffmenge Antibiotika	Wirkstoffmenge Tetracycline	Literatur
Europa 1997	-	5.093 incl. Futtermittel	2.294	/Winckler und Grafe 2000/
Europa 1999	-	4.700	-	/Hamscher 2002/
Dänemark 1995	-	ca. 110	-	/Halling-Sorensen et al. 1998/
D, Abschätzung	ca. 2.000 (incl. Futtermittelzu- satzstoffe)	ca. 1.040	ca. 541	/Höper et al. 2002/
D, Weser-Ems 1997	ca. 150-200	-	ca. 78-104	/Winckler und Grafe 2000/
D, Brandenburg 1998/1999	ca. 9,5	-	ca. 4,5	/LUA Brandenburg 2001/

Aus den Daten wird deutlich, dass extrem unterschiedliche Mengen europaweit verabreicht werden. So werden in der Region Weser-Emsland wesentlich mehr Tierarzneimittel verabreicht als in ganz Dänemark, wobei in dieser Region, bezogen auf die Bundesrepublik ca. 20 % der Schweine- und ca. 40 % der Geflügelmast betrieben werden. In der Literatur wird allerdings ein deutlicher Rückgang der eingesetzten Mittel seit Mitte der 90er prognostiziert, was sich in der Tendenz schon in der Erhebung von 1998/99 in Brandenburg zeigt. Von allen eingesetzten Wirkstoffgruppen hat die Antibiotikawirkstoffgruppe der Tetracycline die größte Bedeutung.

Pharmakologisch wirksame Futtermittelzusatzstoffe werden aus Gründen der Leistungssteigerung in der Tiermast verwendet. Sie werden eingesetzt, um eine effektivere Umwandlung von Nährstoffen in tierische Produkte zu ermöglichen. Die Mengen sind einer Datenerfassung nur schwer zugänglich. Schätzungen im Weser-Ems-Gebiet (1997) durch Befragungen der Futtermittelhersteller gehen von Wirkstoffmengen in der Größenordnung von ca. 112 t/a aus; im Vergleich dazu waren im gleichen Zeitraum ca. 150 bis 200 t/a Tierarzneimittel verabreicht worden.

Europaweit verteilt sich die gesamte verwendete Antibiotikamenge (ca. 5.100 t/a) auf ca. 3.500 t bei den Tierarzneimitteln und ca. 1.600 t bei den Futtermittelzusatzstoffen /Winckler und Grafe 2000/.

Die wichtigsten verwendeten Futtermittelzusatzstoffe sind

Antibiotika (z.B. Monesin-Na, Tylosin, Zink-Bacitracin, zum Teil nicht mehr zugelassen)

Leistungsförderer, z.B. Carbodox, das seit 1999 nicht mehr zugelassen ist.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Für die Zulassung von **Tierarzneimitteln** bedeutsam sind verschiedene Bundesvorschriften (Arzneimittelgesetz) und EU-Regelungen. Zur ökotoxischen Wirkung hat die Europäische Arzneimittelagentur (EMA) erstmals 1998 einen Vorschlag für ein Prüfverfahren vorgelegt. Hierzu werden zunächst diejenigen Kriterien genannt, nach denen Tierarzneimittel bewertet werden sollen. Ein Kriterium ist die mögliche Belastung des Grundwassers ($< 0,1 \mu\text{g/l}$), berechnet aus Modellrechnungen. Ein weiteres Kriterium ist die mögliche Konzentration im Boden. Ist eine weitergehende Prüfung notwendig, werden u.a. Untersuchungen zur Abbaubarkeit, zum Ausbreitungsverhalten und zur Toxizität gefordert /Gottmanns-Wittig 1998/. Weiterhin offen ist die Frage des Umgangs mit "Altpräparaten", die vor 1992 eingesetzt wurden.

Für **pharmakologisch wirksame Futterzusatzstoffe**, die rechtlich nicht als Arzneimittel eingestuft werden, gibt es ebenfalls diverse Bundesregelungen, z.B. das Futtermittelgesetz und die darauf fußende Verordnung, und EU-Regelungen. Nach EU-Recht ist zur Zulassung eines Futtermittelzusatzstoffes eine Umweltverträglichkeitsprüfung (UVP) notwendig. Seit 1997 wurde etlichen Wirkstoffen aus Gründen des vorsorgenden Verbraucherschutzes die Zulassung entzogen, z.B. dem Avoparcin wegen Kreuzresistenzen mit Humanantibiotika. Bis zum Jahr 2006 soll nach neuen futtermittelrechtlichen Regelungen der EU für weitere Antibiotika die Zulassung zur Verwendung in Futtermitteln zurückgezogen werden. Lediglich die Kokzidiostatika (Mittel zur Verhütung bzw. Behandlung der Kokzidiose bei Geflügel) sollen hiervon ausgenommen werden /Europäisches Parlament 2002/. Dies dürfte in den nächsten Jahren zu einer deutlichen Verschiebung des eingesetzten Stoffspektrums führen, mit Auswirkungen auf die Vergleichbarkeit von alten und neuen Messprogrammen. Weiterhin wird damit gerechnet, dass der Einsatz an Antibiotika als Futtermittelzusatzstoff stark zurückgehen wird. Umgekehrt wird beim Antibiotikaeinsatz in der Prophylaxe mit einer Erhöhung der Einsatzmenge gerechnet.

Im Folgenden werden wichtige Wirkstoffgruppen wie die Antibiotika und die Antiparasitika näher beschrieben. **Antibiotika** werden eingesetzt zur Therapie, Prophylaxe und Leistungsförderung. Es existiert eine Vielzahl von Wirkstoffgruppen (z.B. Sulfonamide, Erythromycin, Tylosin), die zum Teil auch als Humanantibiotika eingesetzt werden. Die wichtigste Gruppe sind die **Tetracycline**.

Antiparasitika werden in Endoparasitenbekämpfungsmittel (Anthelminthika gegen Würmer und Nematoden u.a.) und Ektoparasitenbekämpfungsmittel (Weidestechfliegen, Bremsen u.a.) unterschieden. Von den verschiedenen Wirkstoffen (z.B. Pyrethroide, Carbamate u.a.) wird im Folgenden das **Ivermectin** eingehend beschrieben.

Wichtige Stoffeigenschaftsgrößen

Tetracycline haben, bedingt durch einen hohen K_{oc} -Wert, eine starke Adsorptionsneigung an Partikel. Allerdings belegen das nur sehr wenige Daten /Winckler und Grafe 2000/.

Ivermectin weist eine schlechte Wasserlöslichkeit auf, ist nicht flüchtig und hat auf Grund eines hohen K_{oc} -wertes von 12.660 bis 15.700 ebenfalls eine starke Adsorptionsneigung. Das Verlagerungspotenzial in das Grundwasser wird deshalb als eher gering eingeschätzt /Römbke et al. 1996/.

Wirkungen

Grundsätzlich können Tierarzneimittel ein analoges Wirkspektrum wie Humanarzneimittel aufweisen (siehe Kapitel 4.5.6.1). Darüber hinaus sind veterinärtoxische Effekte und durch die besondere Auftretensform, z.B. in der Gülle, auch bodenorganismen- und pflanzentoxische Effekte bedeutsam.

Abgesehen von der Relevanz von **Tetracyclinen** wegen möglicher Resistenzenbildung ist die Einschätzung von akuten Wirkungen je nach Messparameter sehr unterschiedlich. Ein EC_{50} von über 100 mg/l für den Messparameter Biolumineszenz lässt die Tetracycline praktisch ungiftig erscheinen, wohingegen bei einem EC_{50} von 0,095 mg/l für den Messparameter Wachstum eine sehr viel höhere Toxizität angenommen werden muss /Römbke et al. 1996/. Dieses Beispiel zeigt einmal mehr, wie schwierig eindeutige Aussagen zur ökotoxischen Wirkung von Stoffen zu treffen sind. Bodentiere gelten als relativ tolerant gegenüber Tetracyclinen; Bodenmikroorganismen reagieren vermutlich erst bei Konzentrationen, die weit über gemessenen Bodenwerten liegen /Höper et al. 2002/.

Beim **Ivermectin** sind zwei Arten von ökotoxischen Wirkungen zu unterscheiden: Zum einem werden in der Literatur Störungen der Dungbiozönose und eine Verhinderung des Dungabbaus mit Auswirkungen auf den Boden kontrovers diskutiert /Römbke et al 1996/. Zum anderen wirkt Ivermectin ausgeprägt toxisch auf aquatische Organismen. Die LC_{50} für aquatische Organismen (Invertebraten/Fische) liegt bei 0,022 bis 153 $\mu\text{g/l}$, die NOEC für aquatische Organismen (Invertebraten/Fische) bei Werten von weniger als 0,31 bis 5,8 $\mu\text{g/l}$ /Campell 1989, zitiert in Römbke et al. 1996/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

In Kanalsysteme bzw. Kläranlagen gelangen Tierarzneimittel im Gegensatz zu Humanarzneimitteln in wesentlich geringerem Umfang. Die Haupteintragswege sind eine unsachgemäße Entsorgung von Wirtschaftsdüngern oder Hofabläufe (siehe auch Abbildung 4-45). Mögliche Belastungen von Oberflächengewässern entstehen vorwiegend durch die Wirtschaftsdüngeraufbringung auf landwirtschaftliche Flächen. Insbesondere bei ungenügender Einarbeitung in den Boden sind Einträge durch Direktabfluss bei Starkregenereignissen denkbar /Ingerslev et al. 2001/.

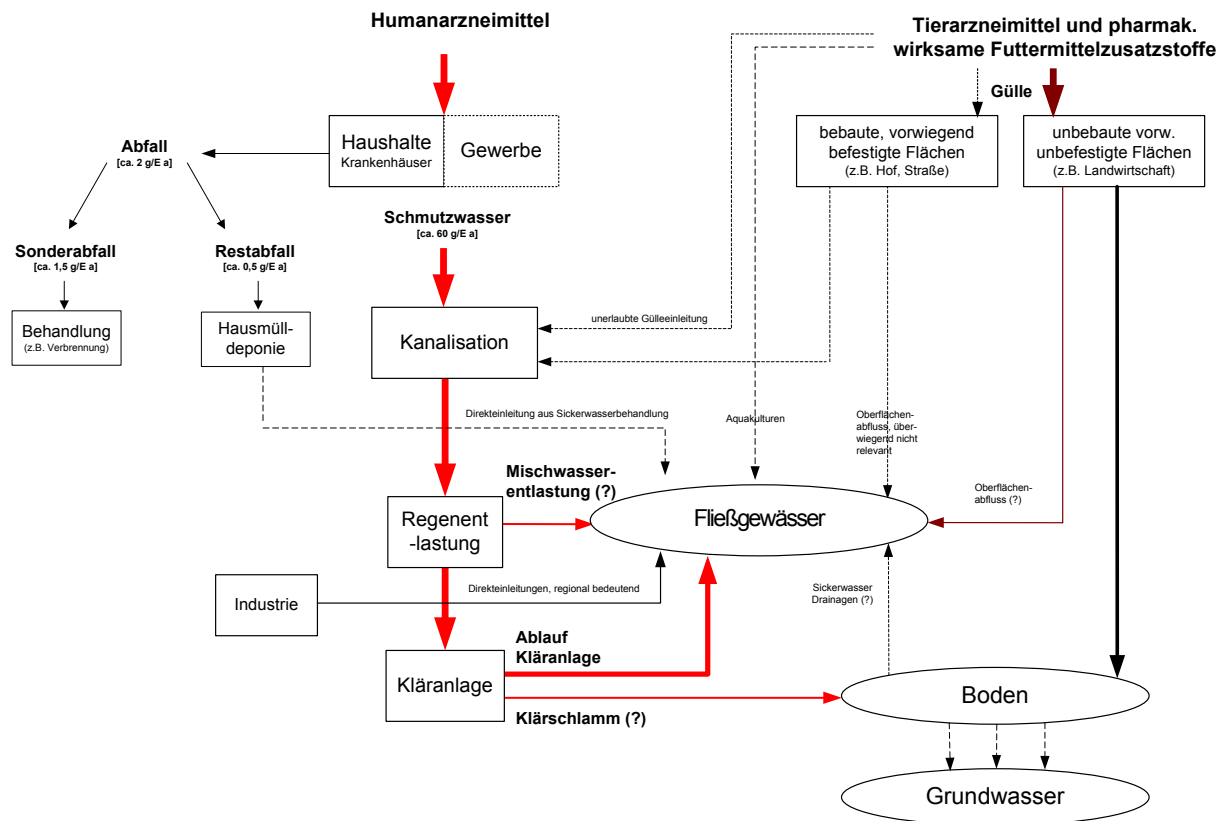


Abbildung 4-45: Quellen und Verteilung von Arzneimitteln (Human- und Tierarzneimittel) im urbanen Wasserkreislauf

Im Folgenden wird an Hand ausgewählter Einzelsubstanzen das Vorkommen im aquatischen System beschrieben.

Mögliche Belastungen von Gewässern durch **Tetracycline** können durch die Wirtschaftsdüngeranbringung auf landwirtschaftliche Flächen entstehen. Neuere Messungen in Gülleproben zeigen extrem hohe Gehalte von Chlortetracyclin 90 bis 100 µg/kg und von Tetracyclin 3.200 bis 4.000 µg/kg. Der Boden von mit Gülle beaufschlagten Flächen weist Chlortetracyclin-Konzentrationen von 4,7 bis 6,3 µg/kg auf; diese Gehalte erhöhen sich deutlich nach erfolgter Gülleaufbringung. Im weiteren Verlauf fallen diese Bodengehalte nicht signifikant ab, was als Hinweis auf eine mögliche Akkumulation von Tetracyclinen im Boden gewertet wird. Messungen im Sicker- und Grundwasser des anstehenden Bodens ergeben Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze (< 0,05 µg/l), dies deutet auf die geringe Verlagerungstendenz von Tetracyclinen vom Boden in tiefere Schichten hin /Hamscher 2002, Höper et al. 2002/. Die Wirkungen von Tetracyclin auf die mikrobielle Bodenbiozönose werden gegenwärtig als gering eingeschätzt /Klein und Hund-Rinke 2004/.

Die wenigen bisher durchgeführten Messungen in Fließgewässern zeigen sehr geringe Werte, vermutlich bedingt durch die Komplezierungsneigung von Tetracyclin und durch Photodegradationsprozesse. Die möglichen Belastungen des Grundwasser und der Oberflächengewässer werden als sehr gering eingeschätzt, da den Tetracyclinen eine hohe Adsorptionsfähigkeit an Bodenpartikel beigemessen wird. Unabhängig davon wird die Persistenz von Oxytetracyclin bei Abbaubersuchen in Gewässerproben als moderat eingeschätzt /Ingerslev et al. 2001/.

Die Relevanz von Tetracyclin schätzen Römbke et al. /1996 und 2001/ auf der Basis des PEC/PNEC-Verhältnisses ein. Die Festsetzung des PEC-Wertes von 1,0 µg/l und des PNEC-Wertes von 0,095 µg/l (Basis: LC₅₀ Wert) ergibt ein Verhältnis von 10,5. Die Autoren raten zu weiteren Tests, insbesondere wegen der möglichen Resistenzenbildung.

Ein Beispiel für mögliche Beeinträchtigungen im Gewässersystem liefert das Tierarzneimittel **Bromocyclen**, das zur Bekämpfung von Ektoparasiten, hauptsächlich mit Hilfe von Bädern, eingesetzt wird. Vermutlich gelangte dieser Stoff über die Kanalisation und die Kläranlagen in die Gewässer, wo er sich in Aalen so stark anreicherte, dass ein Verkauf der Fische aus lebensmittelrechtlicher Sicht verboten werden musste /Seel 1998/. Diese Entwicklung führte zu einer freiwilligen Rücknahme des Präparats vom Markt. Bromocyclen weist Strukturana-loga zu den seit längerem verbotenen Pflanzenschutzmitteln Aldrin, Dieldrin und Heptachlor auf und reichert sich im Fettgewebe von Mensch und Tier an /Seel 1998/. Heutige Funde in Oberflächengewässern sind verursacht durch Behandlung von Heim- und Hobbytieren und anschließender Ableitung der Restmengen in Kanal und Kläranlage. Einträge aus der Industrie können heute weitgehend ausgeschlossen werden, da die großtechnische Produktion eingestellt wurde.

Weitere Substanzgruppen sind die **Phosphorsäureester (Diazinon)** und das mutagene **Malathion**, die gegen Ektoparasiten in der Landwirtschaft eingesetzt werden und damit in umweltrelevanten Mengen auftreten können /Römbke et al. 1996/. Insbesondere der umweltof-fene Einsatz bei Bädern, z.B. durch das sog. „Schafdipping“, kann bei unsachgemäßer Ent-sorgung zu einer Beeinträchtigung der Oberflächengewässer führen /Sattelberger 1999/.

Die Antibiotikawirkstoffe **Sulfonamide** und **Chloramphenicol** werden in Oberflächengewäs-ern oft in Gehalten unter der Nachweisgrenze detektiert /Pietsch et al. 1999/. Im Gegensatz dazu wurde in Dänemark von extremen Konzentrationen an **Sulfonamiden** (bis mehrere tausend µg/l) und anderen Pharmaka im Sickerwasser einer Deponie ohne Dichtungssystem berichtet. Inwieweit dieser Eintragspfad für eine flächendeckende Beeinträchtigung des Grundwassers in Deutschland von Bedeutung sein kann, ist gegenwärtig völlig offen /Holm et al. 1995/.

Auch in Gülle wurde hohe Konzentrationen an Sulfadimidin (1 bis 2 mg/kg) gefunden. Böden, die mit belasteter Gülle beaufschlagt wurden, wiesen stabil hohe Sulfidimidinkonzentrationen auf /Christian et al. 2003/.

In der Nähe von Abwasserverrieselungsanlagen sind erhöhte Konzentration an **Sulfametho-xazol** (0,4 µg/l) und **Sulfonamid** (0,04 µg/l) in Grundwässern gefunden worden. Sonstige Antibiotika wurden nicht in signifikanten Konzentrationen (< 0.02 µg/l) ermittelt /Hirsch 1998/.

Die beiden Tierarzneimittel **Meclofenamicsäure** und **Tolfenamicsäure** konnten weder in Kläranlagenabläufen noch in Fließgewässerproben nachgewiesen werden. **Naproxen**, ein-gesetzt als Tier- und Humanarzneimittel, wurde in Abläufen von Kläranlagen und in Gewäs-ern in Gehalten bis zu 0,4 µg/l gefunden /Ternes 1998b/.

Fazit

Auch bei den Tierarzneimitteln ist eine große Vielfalt der verwendeten Wirkstoffe, ihres Aufkommens und ihrer Wirkungen festzustellen. Es gibt Defizite bei Informationen über die verwendeten Mengen, die Wirkungen, insbesondere die Ökotoxizität, und die Bestimmungsmethoden.

Das Wirkspektrum ist im Vergleich zu den Humanpharmaka grundsätzlich erweitert. Beispielsweise wird beim Ivermectin eine Diskussion über die Wirkung auf den Dungabbau im Wiesenökosystem geführt.

Im Vergleich zu Humanarzneimitteln treten Tierarzneimittel in geringerem Umfang in den Abwasserentsorgungssystemen auf. Die Belastungsschwerpunkte liegen vorwiegend im Gülle-Boden-Grundwasser-System.

Reduktionsmaßnahmen können bei der Vermeidung und Verringerung der eingesetzten Arzneimittel ansetzen, insbesondere beim Antibiotikaeinsatz zur Leistungssteigerung.

Allgemein ist zu fordern, Antibiotika immer sorgsam einzusetzen, denn es besteht das Problem der Bildung und Weitergabe von Resistenzen. Der Einsatz sollte in erster Linie auf die Therapie und die Prophylaxe beschränkt bleiben. Ergänzend muss über Maßnahmen zur sicheren Entsorgung von Tierarzneimitteln nachgedacht werden.

Eine wichtige Gruppe der Tierarzneimittel, die auch im humanen Bereich eingesetzt werden, sind die Tetracycline. Sie gelten unter Feldbedingungen (Gülleaufbringung) als persistent im Boden und es gibt auch Hinweise auf deren Akkumulation. Vorläufig wird die Gefahr für das Grundwasser gering eingeschätzt, da die Gehalte im Bodensickerwasser sehr niedrig sind. Offen sind aber derzeit noch mögliche Transportvorgänge über Makroporen.

Insgesamt sollte die systematische Erfassung der Emissionsquellen von Tierarzneimitteln unter Berücksichtigung der wichtigsten Aufkommenskompartimente (z.B. Abwasser, Gülle, Boden) weiter verfolgt werden.

4.5.7 Alkylphenoethoxylate (AP_nEO)/ Alkylphenole (AP)

Alkylphenoethoxylate (AP_nEO) wurden in der Vergangenheit vorwiegend als Komponenten für Waschmittel, aber auch als Hilfsstoffe in vielen Industriezweigen (Textilverarbeitung u.a.) eingesetzt. Besondere Bedeutung dabei haben die Nonyl- (NP_nEO) und die Octylphenoethoxylate (OP_nEO). In den Mittelpunkt des Interesses als potenzielle Schadstoffe sind sie durch die aus den Ausgangsverbindungen entstehenden Metaboliten Nonylphenol (NP) und Octylphenol (OP) gerückt. Vor allem das Nonylphenol weist eine ausgeprägte Ökotoxizität auf und wird im Kanalnetz und in der Kläranlage über mehrere Zwischenstufen gebildet. Dem Octylphenol und dem Nonylphenol wird das höchste endokrine Wirkpotenzial unter den Xenobiotika zugesprochen. Da vielfältige Untersuchungen zu Aufkommen und Wirkung von Nonylphenoethoxylaten und dem Nonylphenol vorliegen, wird im Folgenden an Hand dieser Substanzgruppe der Kenntnisstand beschrieben.

Als amphoterer Tensid haben die NP_nEO-Verbindungen einen hydrophoben Teil (Nonylphenolrest) und einen hydrophilen Teil (Ethylenoxid-Einheiten). NP_nEO werden im Abwasserentsorgungssystem, im Kanalnetz wie in der Kläranlage, über mehrere Zwischenprodukte (NP₁EO, NP₂EO u.a.) zum Nonylphenol abgebaut (siehe Abbildung 4-46) /Lee und Peart 1998, zitiert in Langford und Lester 2003/. Dabei nimmt die Lipophilität vom NP_nEO zum NP deutlich zu, was eine Anreicherung im Klärschlamm oder anderen Feststoffen zur Folge hat. Nonylphenol zeigt trotz der lipophilen Eigenschaften (log K_{ow} 3,28-4,48) eine vergleichsweise geringe Bioakkumulationstendenz (BCF 280) /Fent 1998/. Im Gegensatz zum Nonylphenol, das vorwiegend unter anaeroben Bedingungen und dadurch vermehrt in der Schlammfäulung gebildet wird, entstehen die Carboxylverbindungen NP₁EC und NP₂EC sowie die doppelt carboxylierten Verbindungen (CNP_{1,2}EC) meist unter aeroben Bedingungen während der Passage durch die Kläranlage. Sie haben in der Regel eine höhere Wasserlöslichkeit und eine geringere Sorptionsneigung /Montgomery-Brown und Reinhard 2003/. Des Weiteren stellen sie auch die Hauptkomponenten im Kläranlagenablauf dar (s.u.) /Gross et al. 2004/.

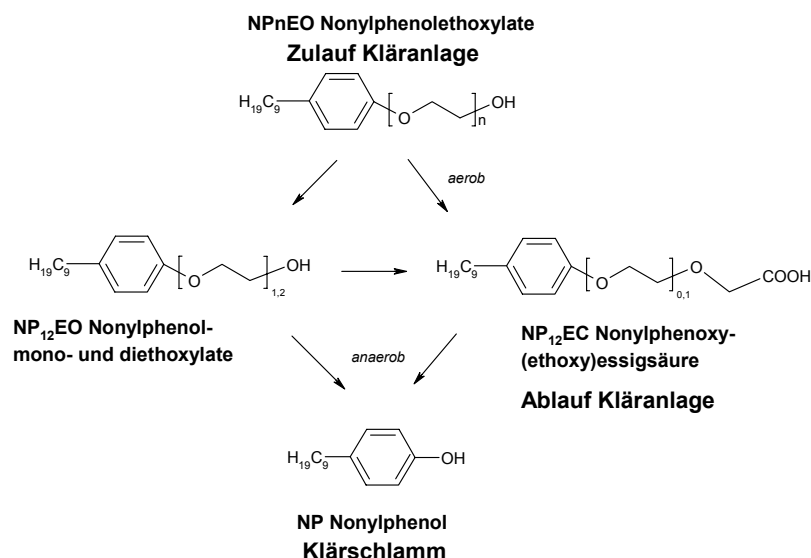


Abbildung 4-46: Abbau von nonylphenolischen Verbindungen im Abwasserentsorgungssystem (Metabolismusbeschreibung)

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Aufgrund der Daten zur möglichen Toxizität wurden das 4-tert-Octylphenol als „zu überprüfender prioritärer Stoff“ und das 4-Nonylphenol als „prioritärer gefährlicher Stoff“ eingestuft und in die Liste der prioritären Stoffe der EG-Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen /EU Kommission 2001a/. Im nationalen Wasserrecht wird das Nonylphenol in Wassergefährdungsklasse (WGK 3) eingestuft /wVws 1999/.

Von einem Arbeitskreis in Österreich (AK CHÜZ Arbeitskreis Chemie Überwachung Ziele) zur Umsetzung der EG-WRRL wird für Oberflächengewässer eine Umweltqualitätsnorm von 0,3 µg/l für die Summe der Nonylphenole und von 1,0 µg/l für das p-tert-Octylphenol vorgeschlagen /AK CHÜZ 2003/.

Die kürzlich publizierten AA EQS Werte (annual average environmental quality standard for inland waters) liegen für das 4-Nonylphenol bei 0,3 µg/l und für das t-Octylphenol bei 0,06 µg/l; im Maximum werden für das 4-Nonylphenol 2,1 µg/l und für das t-Octylphenol 0,13 µg/l toleriert /RL-EC/QS 2004/.

Nonylphenol ist in die von der EU verfassten Liste für Stoffe mit Beweismaterial für endokrine oder potenziell endokrine Wirkungen aufgenommen worden /EU Kommission 1999/.

In Dänemark wird für Klärschlamm ein Richtwert für Nonylphenol einschließlich NP_nEO festgesetzt (< 30 mg/kg, ab 2002: < 10 mg/kg TS) /Danish EPA 2000, zitiert in La Guardia et al. 2001/. Auch in Schweden existiert ein Limit für Nonylphenol in Klärschlämmen von 50 mg/kg TS /Bennie 1999/. Im „Working Document on Sludge“ für die Verwertung von Klärschlamm der EU wird ebenfalls ein Richtwert von 50 mg/kg TS (Summe NP, NP₁EO und NP₂EO) aufgelistet /EU 2000a/.

Das ubiquitäre Vorkommen von AP_nEO bzw. den AP in Kläranlagenabläufen, Klärschlämmen und Gewässern wurde in den 80er Jahren in Europa und Nordamerika in vielfältigen Messprogrammen dokumentiert (s.u.). Diese Aufkommensdaten zusammen mit Erkenntnissen zur ökotoxischen Wirkung führten in Deutschland zu einem freiwilligen Verzicht des Einsatzes ab Ende der 80er Jahre von Seiten der Waschmittelindustrie /Bundesumweltministerium 1999/. Der Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V. stellte den Einsatz von Alkylphenoethoxylaten (AP_nEO) bis zum 31.12.2001 ein /TEGEWA e.V. 1998/. Weiterhin sagte die Industrie zu, bis zum Jahr 2001 den Einsatz von AP_nEO in Polyacrylamid-Emulsionspolymeren zur Abwasser- und Klärschlammbehandlung auszuschließen /Oberdörfer et al. 2000/. Seit 2004 existiert in Deutschland ein umfassendes Verbot des Einsatzes von nonylphenolischen Verbindungen /GefStoffV 2004/. Diese Schritte haben sich deutlich auf die Aufkommenszahlen im aquatischen System ausgewirkt (s.u.); bei einer Bewertung ist aber zu berücksichtigen, dass weiterhin messbare Konzentrationen in Gewässern gefunden werden.

Wirkungen

Die meisten Untersuchungsergebnisse über Wirkungen sind für das Nonylphenol und das Octylphenol vorhanden. Generell kann gesagt werden, dass **Nonylphenol** ca. hundertmal toxischer als die Ausgangsverbindungen NP_nEO ist.

Die akute LC_{50} am Fisch liegt bei 0,135 bis 1,3 mg/l /URömp 1993/, die NOEC an Daphnien bei 0,024 mg/l /Fent 1998/. Die niedrigsten NOEC für aquatische Lebensgemeinschaften betragen 0,001 bis 0,0039 mg/l /URömp 1993/; eine PNEC-Konzentration für Gewässerorganismen liegt nach einem OECD-Vorschlag bei 0,00074 mg/l /Bätscher et al. 1999/. Eine weitere PNEC-Konzentration für Nonylphenol wird unter Berücksichtigung der endokrinen und ökotoxischen Wirkungen mit 0,00033 mg/l angegeben /ATV-DVWK IG-5.4 2002/.

Um mögliche Wirkungen im Boden bei Applikation von nonylphenolhaltigem Klärschlamm zu verhindern, wurde eine PNEC-Konzentration von 0,069 mg/kg TS festgelegt /Bennie 1999/. Umweltbehörden in Kanada schreiben auf der Basis von Regenwurmtoxizitätsstudien einen Bodenrichtwert (ENEV: Estimated No Effect Value) von 0,34 mg/kg TS vor /Environment Canada 2000, zitiert in La Guardia et al. 2001/.

Für andere Metaboliten der NP_nEO -Verbindungen sind nur sehr wenige Toxizitätsdaten verfügbar; für die Carboxylverbindungen **NPEC** wird eine LC_{50} von 2,0 bis 8,9 mg/l angegeben /Fent 1998/. Andere Autoren nennen LC_{50} -Werte für NP_1EC (Fisch) von 9,6 bis 20 mg/l und für NP_2EC (Fisch) von 8,9 mg/l. Hinsichtlich der Wachstumshemmung am Fisch gibt es widersprüchliche Aussagen /Bennie 1999/.

Akute Wirkdaten für **t-Octylphenol** werden für Daphnien (LC_{50} 0,27 mg/l) und für Fische (LC_{50} 0,12 bis 0,25 mg/l) genannt /Bennie 1999/.

Neben der ökotoxischen Wirkung wird bei einigen Verbindungen eine endokrine Wirkung nachgewiesen /Sheahan et al. 2002, zitiert in Birkett und Lester 2003/. Die Vitellogeninbildung in der Forelle wurde beim Octylphenol ab 0,005 mg/l, beim Nonylphenol ab 0,020 mg/l und bei den Metaboliten NP_1EO und NP_2EO ab 0,030 mg/l induziert /UBA 2001a/. Die estrogenische Aktivität von NP_1EC liegt in der gleichen Größenordnung wie beim NP_2EO /Bennie 1999/.

Diese Werte zeigen zwar nur eine geringe estrogenische Wirkung im Vergleich zu natürlichen Hormonen (z.B. Estradiol) an, weisen aber im Vergleich zu anderen Xenoestrogenen (z.B. Bisphenol A) die höchste Wirkung auf /Helmreich 2001/. Im Unterschied zu anderen potenziell endokrinen Xenobiotika (z.B. Phthalaten), bei denen widersprüchliche Resultate vorliegen oder Wirkungen unklar sind, wird den Metaboliten der Nonylphenolethoxylate eine eindeutige estrogenische Wirkung zugesprochen /Bätscher et al. 1999/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

AP_nEO wurden vorwiegend als nichtionische Tenside eingesetzt (Produktionskapazität in Deutschland für 1997 ca. 35.000 t); heute sind diese Einsatzmengen wegen der Selbstverpflichtung der Industrie stark rückläufig /Kalbfus 1997b/. Im Vergleich zu den 80er Jahren ist der bundesweite Verbrauch um etwa 90 % zurückgegangen /UBA 2001a/.

Die nonylphenolischen Verbindungen werden auch in der metallverarbeitenden Industrie und der Textil- und Lederindustrie eingesetzt. Weitere Verwendung finden sie als Zusatzstoffe für Farben, in Flotationsmitteln und als Kunststoffadditive (Antioxidantien) /Kalbfus 1997b/. In geringeren Mengen werden AP_nEO auch als Zusatz (Formulierungshilfsmittel) in Pflanzenschutzmitteln eingesetzt /Bätscher et al. 1999/. Inwieweit auch für diese Einsatzgebiete Maßnahmen zur Substitution greifen, muss abgewartet werden.

Es gab Hinweise, dass AP_nEO-Verbindungen als Flockungshilfsmittel in Kläranlagen eingesetzt wurden; ab dem Jahr 2001 wurde auf diese Wirkstoffgruppe in Deutschland weitgehend verzichtet /Weltin und Bilitewski 2001/.

In einer Studie aus der Schweiz /Radvanszky et al. 2000/ wurden die wesentlichen Verbrauchszahlen von NPEO-Verbindungen, aufgeteilt nach Branchen, für das Bezugsjahr 1999 für die Schweiz ermittelt. Bei einem deutlich reduzierten Gesamtverbrauch von 420 t/a werden 120 t/a in der chemischen Industrie, 90 t/a in der Leder- und Textilindustrie und 140 t/a bei industriellen Reinigern verwendet. Als abwasserrelevant werden, bezogen auf den Gesamtverbrauch in der Schweiz, 238 t/a angegeben. Diese Mengen stammen überwiegend aus Reinigungsprozessen der Industrie (140 t/a), aus vorwiegend indirekten Einträgen aus Textil- und Lederprodukten (80 t/a) und aus Flockungshilfsmitteln (20 t/a). Bei der Annahme von Zulauffrachten an nonylphenolischen Verbindungen von 238 t/a werden in den Ablauf aller Schweizer Kläranlagen 9 t/a und in den Klärschlamm 4,5 t/a verfrachtet /Radvanszky et al. 2000/.

Die wichtigsten Eintragungspfade von nonylphenolischen Verbindungen in den urbanen Wasserkreislauf sind in Abbildung 4-47 dargestellt. Neben den lokal bedeutsamen Einträgen aus der Industrie ist der Schmutzwasserpfad mit den Austrägen aus der Kläranlage (Ablauf und Klärschlamm) dominant.

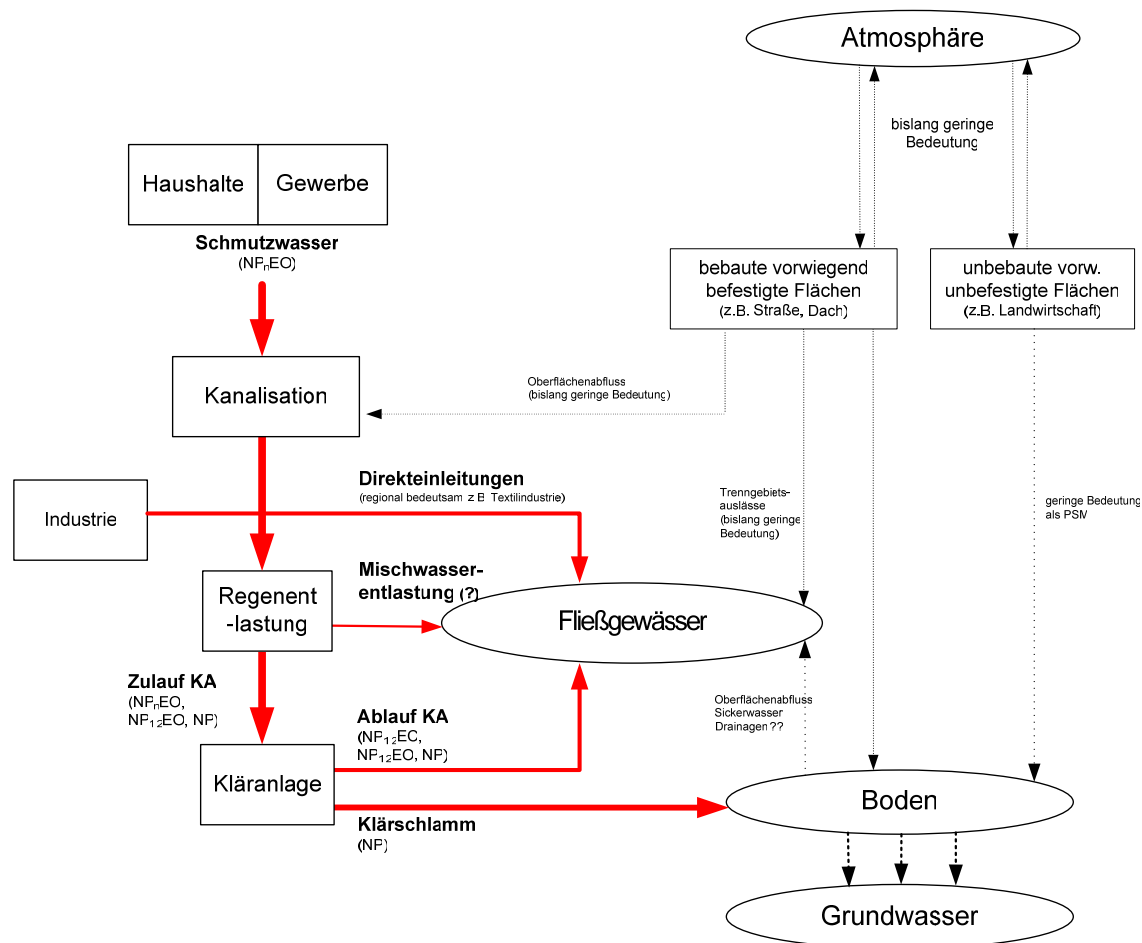


Abbildung 4-47: Quellen und Verteilung von nonylphenolischen Verbindungen im urbanen Wasserkreislauf; PSM: Pflanzenschutzmittel

In Abbildung 4-48 und Abbildung 4-49 sind die Konzentrationen des Metaboliten Nonylphenol und der Summe aus NP₁EO und NP₂EO in den wichtigsten Wassermedien sowie dem Klärschlamm angegeben (siehe auch Tabelle 59 in Anhang A.2). Analog zu der Situation bei den Arzneimitteln sind die Gehalte im Schmutzwasser signifikant im Vergleich zu den Oberflächenabflüssen.

Trotzdem zeigen vereinzelte Positivfunde in Regen und in Dachabflüssen, dass Nonylphenol - bedingt durch seine moderate Flüchtigkeit - auch in die Atmosphäre verfrachtet und von dort auf Oberflächen deponiert wird. Bei weiter sinkenden Konzentrationen im Schmutzwasserabfluss muss diese Emissionsquelle ebenfalls berücksichtigt werden /Fries und Püttmann 2004/. Allerdings liegen hierzu bislang äußerst wenige Messungen vor.

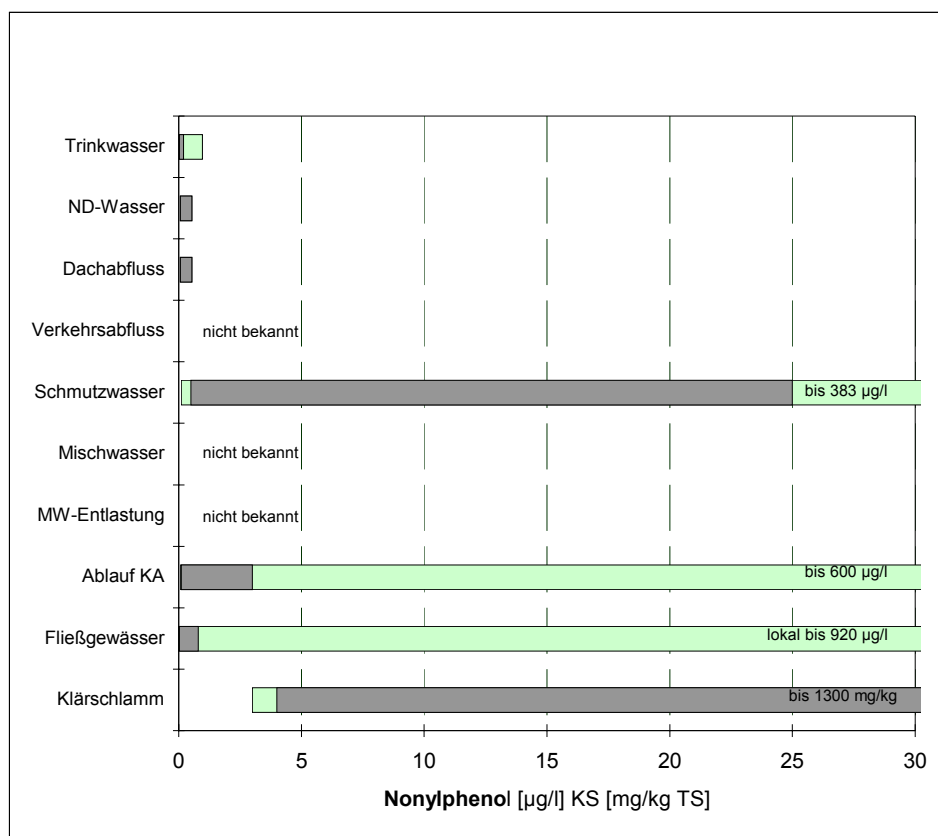


Abbildung 4-48: Aufkommen von Nonylphenol in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (n=6); ND-Wasser (Niederschlag) (n=1); Dachabfluss (n=1); Schmutzwasser (n=18); Ablauf KA (n=32); Fließgewässer (n=22); Klärschlamm (KS) (n=23)

Die Nonylphenolkonzentrationen nehmen deutlich vom Schmutzwasser bis zum Ablauf der Kläranlagen ab. Dies ist vor allem durch die Verlagerung in den Klärschlamm zu erklären (s.u.). Eine weitere Verdünnung ergibt sich bei der Einleitung in die Fließgewässer.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung der Metaboliten NP₁EO und NP₂EO. Es werden - das gilt gleichermaßen für den Metaboliten Nonylphenol - zum Teil extrem hohe Konzentrationen im Schmutzwasser, im Ablauf der Kläranlage und in den Fließgewässern

gemessen. Diese Daten stammen allerdings vorwiegend aus dem Zeitraum vor den verschiedenen Verzichtserklärungen der Industrie. Trotzdem werden auch heute noch lokal signifikante Fließgewässerkonzentrationen an Nonylphenol prognostiziert, was zu deutlichen Beeinträchtigungen an aquatischen Lebensgemeinschaften führen kann /Bätscher et al. 1999/.

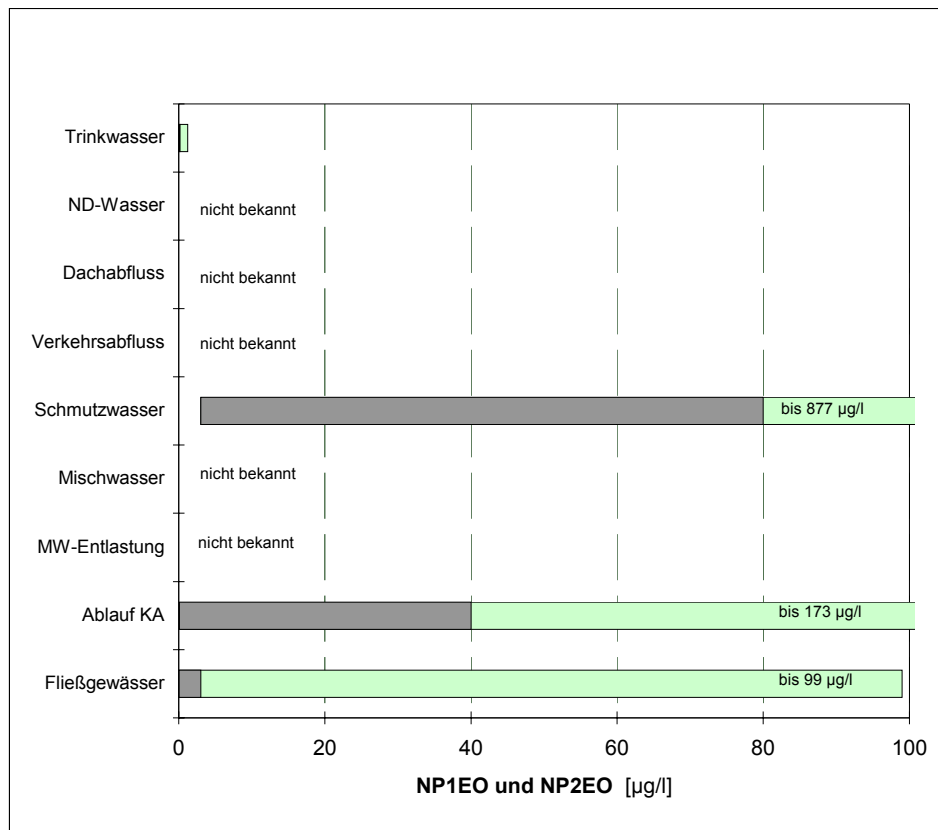


Abbildung 4-49: Aufkommen von NP₁EO und NP₂EO in verschiedenen Matrices. Trinkwasser (n=3); Schmutzwasser (n=8); Ablauf KA (n=19); Fließgewässer (n=13)

Zu Aufkommen und Verteilung von AP_nEO bzw. deren Metaboliten in **Kläranlagen** wurden Untersuchungen in der Schweiz, Deutschland, Kanada und Japan durchgeführt /Lee et al. 1998, zitiert in Langford und Lester 2003/.

Eine ältere Schweizer Studie stammt von /Ahel et al. 1994a/ und wurde vor den Maßnahmen zur Verringerung der AP_nEO durchgeführt. Zunächst wird die Modellvorstellung zum biologischen Abbau von Nonylpenolethoxylaten (NP_nEO) in Kläranlagen beschrieben. Dabei sollen die längerkettigen (NP_nEO) zu kürzeren NP₁EO und NP₂EO abgebaut werden, die wesentlich lipophiler als ihre Ausgangsprodukte und damit allgemein schwerer abbaubar sind. Danach entstehen unter aeroben Bedingungen, z.B. in der Belebung der Kläranlage, die Carboxylverbindungen (NP₁EC und NP₂EC), unter anaeroben Bedingungen, z.B. in der Schlammfäulung, das Nonylphenol (siehe Abbildung 4-46).

Die Eliminationsleistungen für die einzelnen Verbindungen sind unterschiedlich und hängen im Wesentlichen vom biologischen Abbau und dem Feststoffentzug während der Schlammbehandlung ab. Als weitere Einflussfaktoren werden die Temperatur, die Belastung

(Schlammbelastung) und die Nitrifikationskapazität der Anlage genannt. Der Rückhalt der Ausgangsverbindungen NP_nEO in 11 schweizerischen Kläranlagen im Sinne eines Verschwindens, auch „disappearance“-Ansatz genannt, kann als sehr gut betrachtet werden, allerdings entstehen die Carboxylverbindungen (NPEC) in Nettoproduktion und das Nonylphenol (NP) reichert sich im Klärschlamm an /Ahel et al. 1994a/.

Die Metabolitenfraktionen im **Ablauf der Vorklärung** verteilen sich auf 82 % NP_nEO, 12 % NP₁EO und NP₂EO und Spuren an NP und NP₁EC. Im **Ablauf der Nachklärung** liegen 28 % als NP_nEO, 22 % als NP₁EO und NP₂EO und 46 % als NP₁EC und NP₂EC vor, bei insgesamt sinkenden Absolutgehalten und sehr geringen NP-Konzentrationen. In die Gewässer gelangen über Kläranlagenabläufe also vorwiegend die Metaboliten NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC und NP₂EC .

Im **Klärschlamm** finden sich 95 % NP und 5 % NP₁EO und NP₂EO. Das im Klärschlamm enthaltene Nonylphenol kann bei landwirtschaftlicher Verwertung unter bestimmten Bedingungen über den Boden in das Grundwasser gelangen /Ahel et al. 1994a/.

Die grundsätzlich vorhandene Mobilität von Nonylphenol wird belegt durch hohe Gehalte in Eluaten aus Klärschlämmen aus den USA. In unter Laborbedingungen (Schüttelversuch mit worst-case-Bedingungen) hergestellten Extrakten wurden NP-Konzentrationen von 9,4 bis 309 µg/l gefunden; diese Werte liegen im Bereich der Wirkkonzentrationen (s.o.) /La Guardia et al. 2001/.

Neuere Untersuchungen in Deutschland, Spanien und den USA kommen zu ähnlichen Ergebnissen zur metabolischen Umsetzung von NP_nEO in die Einzelverbindungen /Bolz et al. 2001, Metzger et al. 2001, Schiewer et al. 2001, Planas et al. 2002, Schröder 2002, Gross et al. 2004/. Allerdings sind die gefundenen Konzentrationen erheblich geringer als in älteren Studien. Der Erfolg der Maßnahmen zur Verringerung des Einsatzes von NP_nEO konnte somit belegt werden.

Messungen zur Elimination von Nonylphenol in Kläranlagen zeigen, dass 53 % biologisch abgebaut werden, 35 % im Schlamm verbleiben und 12 % in den Ablauf gelangen. Octylphenol wird zu 24 % biologisch abgebaut, 14 % verbleiben im Schlamm und 62 % gelangen über den Ablauf in das Gewässer. Die Gesamtelimination in zwei Kläranlagen wurde für Nonylphenol mit 44 bis 91 % und für Octylphenol mit 7 bis 64 % angegeben. Die unterschiedlichen Abbauraten werden erklärt durch die endogene Nonylphenol-Bildung aus den Ausgangsverbindungen oder aus den schon im Kanal gebildeten kürzerkettigen NP_{1,2}EO Verbindungen /Bolz et al. 2001, Metzger et al. 2001/.

Bessere Abbauleistungen von Nonylphenol wurden von Prechtl und Bischof /1998/ unter halbtechnischen Bedingungen bei der aerob-thermophilen Schlammbehandlung (ATS) erzielt.

Ebenfalls höhere Eliminationsleistungen für NP_nEO und seine Metaboliten wurden bei Untersuchungen in 27 japanischen Kläranlagen erreicht. Der Rückhalt von NP_nEO (n=5) und Nonylphenol liegt bei 94 bis 99 % bzw. 76 bis 99 % /Nasu et al. 2001/. Dabei wurde festgestellt, dass die Reduktionen der Stoffe in der Nachklärung größer waren als in der Vorklärung. Die Autoren gehen deshalb von einem großen Einfluss der Feststoffentnahme in der Nachklärung aus /Nasu et al. 2001/.

Der Einfluss von verschiedenen Abwasserreinigungstechniken wurde von Spengler et al. /2002/ untersucht. Dabei scheinen Tropfkörperanlagen gegenüber Belebungsanlagen etwas schlechtere Eliminationsleistungen für Nonylphenol aufzuweisen. Die Untersuchungen über das Verhalten von nonylphenolischen Verbindungen in Teich- und Pflanzenkläranlagen ergaben, dass die Pflanzenkläranlagen in Bezug auf Nonylphenol tendenziell eine höhere Rückhalteleistung (72 %) aufweisen als die Teichkläranlagen (58 %). Weiterhin wurde eine Korrelation zwischen Nitrifikationsfähigkeit und dem Abbau von Nonylphenol festgestellt /Kuschik et al. 2003/.

In deutschen Kläranlagen werden Nonylphenol zu 65 % und Octylphenol nur zu 18 % partikulär gebunden transportiert; diese Ergebnisse waren gerade bezogen auf das Octylphenol auf Grund der Oktanol-Wasser-Koeffizienten der Substanzen überraschend /Bolz et al. 2001, Metzger et al. 2001/. Als wichtige Einflussfaktoren werden der pH-Wert (Aufreten als Phenolation) /Schröder 2002/ und der Feststoffgehalt in der Probe genannt. So beobachteten Brunner et al. /1998/, dass der partikuläre Transport von Nonylphenol bei hohen Feststoffanteilen (Belebschlamm) wesentlich höher als bei niedrigen Feststoffgehalten (Ablauf der Nachklärung) ist.

Neben den Absolutkonzentrationen der NP_nEO und der Metaboliten in den Teilströmen Zulauf, Ablauf und Schlamm der Kläranlagen kann analog zu den natürlichen Hormonen die estrogene Aktivität der Wassermatrizes gemessen werden (vgl. auch Kapitel 4.5.6.1). Mit Hilfe des sog. E-Screen-Assay wurde dabei eine deutliche Reduktion der estrogenen Wirkung vom Zulauf zum Ablauf von Kläranlagen ermittelt /Bolz et al. 2002, Metzger et al. 2001/. Bei diesen Untersuchungen konnte im Klärschlamm ein relativ geringes estrogenes Potenzial gemessen werden, obwohl sich Nonylphenol und andere potenziell estrogenen Substanzen (z.B. Bisphenol A) deutlich in ihm anreichern.

Untersuchungen von NP_nEO und seinen Metaboliten in **Gewässern** wurden von Ahel et al. /1994b und 2000/ in der Schweiz durchgeführt. Analog zu den Ergebnissen aus Kläranlagen wurde ein deutlicher Rückgang der Belastungen in schweizerischen Gewässern von Anfang der 90er Jahre bis 1997/1998 durch die schon genannten Maßnahmen beobachtet. Trotzdem werden auch heute noch in Gewässern, in die Abwässer aus der Textilmittelproduktion eingeleitet werden, erhöhte Werte detektiert; vereinzelt wird der PNEC-Wert für Nonylphenol von 0,33 µg/l erreicht /Ahel et al. 2000/.

In den am Anfang der 90er Jahre durchgeführten Gewässermessprogrammen stellten die nonylphenolischen Verbindungen den Hauptteil der organischen Schadstoffbelastung vor den chlorierten Hydrocarbonen und den chlorierten Phenolen dar. Die Gehalte waren im Sommer signifikant geringer - insbesondere bei NP₁EO; als Ursachen werden der verminderte Eintrag bzw. der bessere Abbau im Gewässer diskutiert. Die Gesamtelimination der Summe an nonylphenolischen Verbindungen im Gewässer liegt bei 24 %; sie ist insbesondere verringert durch die Nettoproduktion der Carboxylverbindungen (NP₁EC und NP₂EC). Ansonsten werden ähnliche Transformationsvorgänge wie in Kläranlagen vermutet; unter aeroben Verhältnissen besteht die Hauptreaktion im Abbau von NP_nEO zu NPEC. Es gibt Hinweise auf eine potenzielle Bildung von Nonylphenol aus Precursoren im Sediment unter anaeroben Bedingungen (viele Ergebnisse über 1 µg/l) /Ahel et al. 1994b/.

Auch heute noch sind die Gehalte an nonylphenolischen Verbindungen in den Gewässern dort signifikant, wo der Anteil der Abwassereinleitungen aus kommunalen und industriellen Kläranlagen dominant ist /Bennie 1999/. Weiterhin ist zu beobachten, dass keine Verringerung der Konzentration bei erhöhten Abflüssen im Gewässer auftritt. Ob dies ein Hinweis für den Eintrag aus Mischwassereinleitungen ist, muss bislang offen bleiben. Der Winter wird als die kritische Jahreszeit gesehen, da in dieser Phase eine Anreicherung der Verbindungen infolge des verminderten Abbaus stattfindet /Ahel et al. 2000/.

Auch in deutschen Gewässern konnte ein deutlicher Rückgang der Belastung verzeichnet werden. Die Gewässerkonzentrationen der Verbindungen Octylphenol und NP₂EO liegen meist unter den Wirkkonzentrationen /UBA 2001a/.

Die potenzielle Anreicherung von Nonylphenol und Octylphenol in verschiedenen Bodenprofilen wurde von Weltin und Bilitewski /2001/ mit Hilfe von Lysimetern untersucht. Im **Boden** wurden bei Applikation von kommunalem Klärschlamm eine Verlagerung in tiefere Schichten beobachtet und maximale Konzentrationen von 0,22 mg/kg TS beim Octylphenol und von 0,31 mg/kg TS beim Nonylphenol gefunden. In Bodeneluaten waren keine nennenswerten Mengen nachweisbar, es fand kein wesentlicher Austrag aus den Lysimetern nach 730 Tagen statt. Im Unterschied dazu ist der Abfluss von unbefestigten Oberflächen höher belastet. Das zeigen die Ergebnisse halbtechnischer Versuche; sie deuten auf eine mögliche Relevanz dieses Eintragsweges in Gewässer bei Starkregenereignissen hin /Weltin und Bilitewski 2001/.

Ein wichtiger Einflussfaktor ist die zeitliche Verfügbarkeit von Nonylphenol im Boden. Allgemein wird über eine schnelle Mineralisierung von Nonylphenol im Boden unter aeroben Bedingungen berichtet /ATV-DVWK IG-5.4 2002, Hesselsoe et al. 2001, zitiert in Scrimshaw und Lester 2003/. In einem mit Klärschlamm applizierten Boden wurden 2,72 mg/kg TS Nonylphenol detektiert. Nach 90 d konnte lediglich eine Konzentration von < 0,18 mg/kg TS Nonylphenol nachgewiesen werden /Bennie 1999/. Berechnete Konzentrationen in mit Klärschlamm beaufschlagten Böden aus den USA liegen zwischen 0,02 und 2,46 mg/kg TS und überschreiten damit häufig den in Kanada geltenden Richtwert für Böden von 0,34 mg/kg TS /La Guardia et al. 2001/.

Eine Studie in Arizona (USA) beschäftigt sich mit dem Rückhalt von nonylphenolischen Verbindungen beim Durchgang durch die Bodenpassage. In diesem Fall wurden die Abläufe von Kläranlagen durch eine Boden geleitet, um das Grundwasservorkommen anzureichern. Durch ein Verteilungssystem auf mehrere Filterbecken war es möglich, sowohl aerobe als auch anoxische Zustände entsprechend der Befüllungs- und Entleerungsphasen zu erzeugen. Nonylphenolische Verbindungen wurden insbesondere in den aeroben Phasen deutlich zurückgehalten. Auch die carboxylierten Verbindungen, die Hauptmetaboliten in Kläranlagen, sind unter diesen Bedingungen eliminierbar. Demgegenüber wurde in den nicht belüfteten Phasen die Entstehung von Nonylphenol beobachtet. Inwieweit sich dieses beim Wechsel der Milieubedingungen abbauen lässt oder in tiefere Grundwasserschichten penetriert ist Gegenstand weiterer Untersuchungen /Montgomery-Brown et al. 2003/.

Kästner et al. /2004/ untersuchten den Rückhalt von Nonylphenol in durchströmten Bodenfiltern mit radioaktiv markierten Verbindungen. Die Autoren stellten signifikante Unterschiede im Rückhalteverhalten zwischen dem technischen Nonylphenol und dem chemisch reinen 4-

n-Nonylphenol fest. So wird das lineare 4-n-Nonylphenol zu ca. 90 % eliminiert, während das technische Nonylphenol, das ein Gemisch aus mehreren Isomeren darstellt, Rückhaltewerte von < 25 % aufweist. Dieser Effekt wird als mögliche Ursache für die unterschiedlichen Untersuchungsergebnisse in Bezug auf das Stoffverhalten von Nonylphenol in verschiedenen Umweltmatrices diskutiert /Kästner et al. 2004/.

Beim Übergang vom Oberflächengewässer in das **Grundwasser** findet nach Messungen von Ahel et al. /1996/ eine deutliche Elimination von NP_nEO statt. Die carboxylierten Verbindungen (NP_{1,2}EC) spielen auch im Grundwasser eine entscheidende Rolle. Sie sind einerseits die Hauptmetaboliten der Grundsubstanzen NP_nEO, andererseits weisen sie eine hohe Mobilität bei gleichzeitig schlechterer Abbaubarkeit auf. Eine Verlagerung dieser Substanzen ins Grundwasser ist dadurch grundsätzlich begünstigt.

Beobachtet wurden weiterhin ungewöhnliche Spitzenbelastungen an Nonylphenol im Grundwasser; die Bildung durch anaerobe Prozesse wird als mögliche Ursache angesehen. Deswegen kann die Gefahr nicht ausgeschlossen werden, dass unter bestimmten Bedingungen Nonylphenol in das Grundwasser eingetragen wird. Generell wird von einem überwiegend biologischen Abbau, darauf weist der Einflussfaktor Temperatur hin, auch in der Grundwasserphase ausgegangen /Ahel et al. 1996/.

Neuere Daten zu Grundwasserbelastungen liegen aus Baden-Württemberg vor /LfU Baden-Württemberg 2000/. Die Positivbefunde von Iso-Nonylphenol nehmen zu. Als Belastungspfad werden undichte Kanäle und Flussuferfiltrate vermutet.

Fazit

Am Beispiel der NP_nEO und deren teilweise toxischen Metaboliten (NP) konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass die alleinige Betrachtung des Aufkommens und des Verbleibs der Ausgangsverbindungen in den Abwasserentsorgungssystemen nicht ausreicht, um eine gesamtheitliche Risikobewertung einer Substanzgruppe vorzunehmen. Erst die Berichte über die erheblichen toxischen Wirkungen des Metaboliten Nonylphenol führten zu Messprogrammen zur Entstehung, dem Verbleib und ggf. dem Abbau dieser Substanzgruppe in den Komponenten des urbanen Wasserkreislaufs. Die Gruppe der NP_nEO und deren Metaboliten gehören deshalb zu den vergleichsweise gut untersuchten Verbindungen, eine Entwicklung, die auch bei anderen organischen Verbindungsklassen fortgesetzt werden sollte.

Trotz dieses Sachverhaltes verbleiben auch für die nonylphenolischen Verbindungen Datenlücken. Dabei sind zunächst mehr ökotoxische Daten zu erheben, insbesondere für die Carboxylmetabolite; diese sind ebenfalls estrogen aktiv und stellen heute einen bedeutenden Anteil der Metaboliten im Gewässer, da sie in der Kläranlage gebildet werden /Ahel et al. 2000/. Weiterhin sind bislang mögliche Kombinationswirkungen von NP_nEO und Metaboliten nicht untersucht worden.

Die freiwillige Selbstverpflichtung zum Einsatzverzicht betraf bislang nur die Verwendung in Waschmitteln, nicht aber alle weiteren Einsatzbereiche. Durch das 2004 erlassene Anwendungsverbot werden die bislang verringerten Gehalte in den Wassermedien weiter sinken.

Kürzlich publizierte erhöhte 4-Nonylphenol-Konzentrationen in verschiedenen Lebensmitteln zeigen allerdings bis auf Weiteres die weitere Relevanz dieser Verbindungen an /Guenther et al. 2002, zitiert in Birkett und Lester 2003/. Insgesamt werden, bedingt durch die Verringerungsmaßnahmen in der Industrie, zukünftig überwiegend diffuse Quellen im Vordergrund stehen /UBA 2001a/.

Von Mitte der 80er Jahre bis heute ist ein deutlicher Rückgang der Belastungen in Abläufen von Kläranlagen, Klärschlämmen und Gewässern (siehe Daten aus Schweiz) zu verzeichnen. Dennoch sind lokal estrogene Wirkungen auf aquatische Lebensgemeinschaften in Gewässern nicht auszuschließen, insbesondere bei Gewässern mit hohem Abwasseranteil oder Einleitungen aus Kläranlagen, die Abwässer aus Textilbetrieben behandeln /Bätscher et al. 1999, Bennie 1999/. Völlig ungeklärt ist in diesem Zusammenhang die Bedeutung der Mischwasserentlastungen.

In Großbritannien soll eine Risikominderungsstrategie zur Bewertung der Relevanz von AP-_nEO und Alkylphenolen zur Verwendung in Europa entwickelt werden. Gegenwärtig wird die Mitbetrachtung der Metabolite NP₁EO und NP₂EO gefordert. Weiterhin offen ist die Einschätzung der kürzerkettigen Alkylphenole (Butylphenol bis Heptylphenol) und des längerkettigen Decylphenol. Diese Einbeziehung soll zu einem stoffgruppenbezogenen Bewertungsansatz im Gegensatz zur derzeitigen Einzelstoffbetrachtung führen /UBA 2001a/.

4.5.8 Komplexbildner EDTA und NTA

Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Nitrilotriacetat (NTA) gehören zu den synthetischen organischen Komplexbildnern, die in großen Mengen produziert und vielfältig angewandt werden. In oberirdische Gewässer gelangen sie vorwiegend über das Schmutzwasser.

Als Komplex wird eine chemische Verbindung aus einem Zentralatom (häufig ein ionisiertes Schwermetallion) und den Liganden (z.B. ein Anion oder ein neutrales organisches Molekül) bezeichnet, die eine gewisse Stabilität hat. In dieser chelatisierten Form werden verschiedene Stoffe in Wassermedien transportiert, z.B. liegt Kupfer im Vergleich zur freien Form zu einem großen Anteil als Komplex vor (siehe Kapitel 4.4). Wegen des hohen Aufkommens in oberirdischen Gewässern und der möglichen Freisetzung von Schwermetallen aus den Sedimenten sind die Komplexbildner in den letzten Jahren in den Blickpunkt geraten, insbesondere das EDTA, da es eine geringe Abbaubarkeit aufweist.

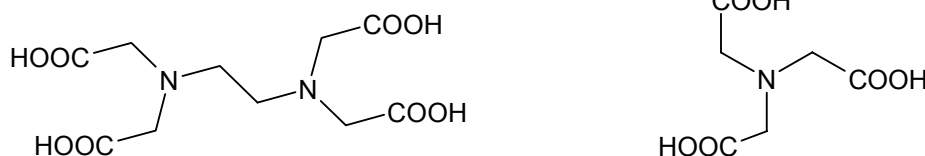


Abbildung 4-50: Struktur der Verbindungen EDTA und NTA

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

In einer gemeinsamen Erklärung des Bundesministeriums für Umwelt und der Industrie (1991, Fortführung 2001) wird als Ziel die Reduktion der EDTA-Frachten in oberirdischen Gewässern um 50 % innerhalb von 5 Jahren festgeschrieben /Kühne 2002/.

Im vom Umweltbundesamt vorgelegten „Maßnahmeplan nachhaltige Wasserwirtschaft“ wird als eine Maßnahme empfohlen, zukünftig Anwendungsbeschränkungen bzw. Kennzeichnungspflichten für schwer abbaubare organische Komplexbildner (z.B. EDTA) auszusprechen /N.N. 1999a/.

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) definiert Zielvorgaben für **Gewässer**, und zwar für das Schutzgut Trinkwasserversorgung, für EDTA < 10 µg/l und für NTA < 10 µg/l /UBA 2001b/. Die Zielvorgaben der Internationalen Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE) liegen für EDTA bei < 10 µg/l und für NTA bei < 10 µg/l /UBA 2001b/. Nach dem Wasserhaushaltsgesetz sind EDTA und NTA in die Wassergefährdungsklasse WGK 1 eingestuft /VwVwS 1999/.

Von einem Arbeitskreis in Österreich (AK CHÜZ Arbeitskreis Chemie Überwachung Ziele) zur Umsetzung der EG-WRRL wird für Oberflächengewässer eine Umweltqualitätsnorm von 10 µg/l für EDTA und von 50 µg/l für NTA vorgeschlagen /AK CHÜZ 2003/.

Die Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (AWWR) hat für **Rohwasser zur Trinkwasseraufbereitung** Grenzwerte für EDTA von 10 µg/l und NTA von 25 µg/l festgelegt /Hamm 1996/. Vom Umweltbundesamt wurde eine akzeptable Konzentration in **Trinkwasser** für EDTA von < 10 µg/l festgeschrieben; das Toleranzkriterium für NTA liegt bei 3 µg/l /Brauer 1996/.

Wirkungen

Es herrschen uneinheitliche Auffassungen über die toxikologische Relevanz von NTA und EDTA. Aus **humantoxischer Sicht** ist mit einem nur geringen Potenzial zu rechnen, obwohl für NTA ein Verdacht auf eine teratogene Wirkung geäußert wurde /Hamm 1996/. Die **akuten aquatischen Wirkdaten** liegen für EDTA zwischen 159 und 1.033 mg/l (Daphnien und Fische) und damit weit über den auftretenden Konzentrationen in Oberflächengewässern /Rüffer 1989/. Unter bestimmten Bedingungen kann EDTA das Algenwachstum und damit die Eutrophierung in Gewässern fördern.

Ein weiterer Aspekt ist die potenzielle Rücklösung von Schwermetallen entweder in Kläranlagen aus dem Klärschlamm oder aus Gewässersedimenten. Dabei wirken EDTA und NTA als Chelatisierungsmittel für Schwermetalle, eine stoffliche Eigenschaft, die beim Einsatz in der Schwermetallentgiftung am Menschen erwünscht ist. Die Relevanz von EDTA und NTA in Gewässern wird wegen der Verhinderung der Ausfällung, entspricht der Inaktivierung gelöster Metalle, und der Remobilisierung aus dem Sediment diskutiert. Einschränkend muss allerdings gesagt werden, dass Metalle in chelatisierter Form biologisch nicht so aktiv wie die freien Formen sind. Andere Autoren schätzen die Wiederherauslösung von Schwermetallen aus Gewässersedimenten nicht so hoch ein. Als Grund wird angeführt, dass die Schwermetallkonzentration in Gewässern wesentlich geringer als die eines anderen chelatisierbaren Elementes, des Calcium, ist. Daher sollte das Calcium nicht aus seinen Bindungsstellen mit dem EDTA durch Schwermetalle verdrängt werden /Brauer 1996/.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Remobilisierung von verschiedenen Schwermetallen sowohl aus Klärschlämmen als auch aus Gewässersedimenten unter bestimmten Versuchsbedingungen nachgewiesen wurde (s.u.); eine abschließende Bewertung dieses Phänomens ist derzeit nicht möglich.

Eine weitere Stoffeigenschaft beider Verbindungen EDTA und NTA ist die hohe Wasserlöslichkeit, die eine hohe Verlagerungsfähigkeit vom Boden in das Grundwasser fördert. Darüber hinaus gilt das EDTA im Unterschied zum NTA als äußerst persistent. Konzentrationen an EDTA in Rohwässern aus Uferfiltrat, die in den gleichen Größenordnungen wie Fließgewässerkonzentrationen liegen, bestätigen diese Vermutung /Brauer 1996/.

In einer Zusammenstellung der UMK-AG /1997/ zur Relevanz von EDTA im Klärschlamm wurde die akute Säugertoxizität als mittel, die Ökotoxizität (aquatisch) als gering bis mittel angegeben. Die Verbindung wurde in Klasse III (Stoffe mit Informationsbedarf) eingestuft, und zwar wegen der unzureichende Datenlage und auf Grund der Eigenschaft, möglicherweise Schwermetalle in Lösung zu bringen /UMK-AG 1997/.

Insgesamt bleibt festzustellen, dass EDTA und NTA in aquatischen Systemen in weitaus höheren Konzentrationen vorkommen als viele andere organische Verbindungen, deshalb wird eine Begrenzung der Emissionen rein aus Vorsorgegründen gefordert.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

EDTA und NTA wurden in Deutschland bis 1990 vorwiegend in Waschmitteln eingesetzt. Beide Substanzen verhindern die frühzeitige Zersetzung von Perborat als Bleichmittel; heute werden andere Formulierungen verwendet /Hamm 1996/. Gegenwärtig werden sie in der Metallverarbeitung (Eisenbeizereien, Galvaniktechnik), in der Textilindustrie und in der Zellstoff/Papierindustrie angewandt. 1992 wurden in Deutschland ca. 4.500 t/a EDTA und 2.300 t/a NTA verwendet /Hamm 1996/. In einer bundesweiten Studie wurden industrielle Direktleiter nach ihrer Bedeutung für den Eintrag an EDTA und NTA bewertet. Beim EDTA dominieren die chemische Industrie und die Fotoindustrie, beim NTA steht die chemische Industrie an erster Stelle /Kühne 2002/.

NTA wurde in Schweizer **Kläranlagen** zu 95 % aerob biologisch abgebaut. Lediglich 5 % der eingetragenen NTA-Menge (ca. 100 bis 1.000 µg/l im Zulauf) gelangt in den Ablauf /Alder et al. 1997/. In weiteren Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass der Abbau von der Temperatur - im Winter gehen die Eliminationsleistungen auf ca. 20 % zurück - und von weiteren Einflussfaktoren, wie dem Schlammalter und der Zulaufkonzentration an NTA, abhängig ist /Hamm 1996, Hunter et al. 1984, zitiert in Langford und Lester 2003; Langford und Lester 2003/.

Im Gegensatz zum NTA ist der Abbau von **EDTA** im Klärwerk sehr gering, 100 % der EDTA-Konzentrationen im Zulauf (ca. 10 bis 500 µg/l) finden sich im Ablauf wieder. Eine Remobilisierung von Schwermetallen aus Klärschlamm ist nach Meinung der Autoren prinzipiell möglich /Alder et al. 1997/.

Diese potenzielle Remobilisierung wurde in Laborversuchen mit Schlämmen aus einer kommunalen Kläranlage und verschiedenen Konzentrationen an Schwermetallen und EDTA untersucht. Es zeigte sich, dass mit steigender EDTA-Konzentration die Sorption von Schwermetallen an die Feststoffmatrix der Schlämme verhindert wird, unter bestimmten Bedingungen werden sogar bereits adsorbierte Schwermetalle wieder desorbiert /Meißner et al. 1997/. In weiteren Laborversuchen wurde die Remobilisierung von Zink bei hohen EDTA-Zugaben nachgewiesen. Insgesamt prognostizieren die Autoren aber sinkende Gehalte an EDTA und ordnen damit auch die Relevanz zunehmend geringer ein /Twachtman et al. 1998/.

In Bayern und Schleswig-Holstein wurden im Jahr 2001 Messprogramme zur EDTA- und NTA-Konzentration in **Kläranlagenabläufen** durchgeführt. In Schleswig-Holstein lagen die Ablaufwerte (5 Kläranlagen) für EDTA zwischen 53 und 114 µg/l und für NTA zwischen 4,1 und 14 µg/l. In bayerischen Kläranlagen (4 Kläranlagen) wurden Ablaufwerte für EDTA von 35,7 bis 180 µg/l und für NTA von 3,7 bis 35 µg/l gemessen /Kühne 2002/. Im Ruhrverband wurden 1993 im Ablauf von Kläranlagen EDTA-Gehalte von 13 µg/l und NTA-Gehalte von 11 µg/l gefunden /Koppe und Stozek 1998/. In einer Literaturzusammenstellung von Jekel /1998/ zur Belastung von Komplexbildnern in Abläufen von Kläranlagen werden Werte für EDTA von 140 µg/l und für NTA von 2 µg/l genannt. Im Ablauf einer dänischen Kläranlage wurden deutlich höhere EDTA-Konzentrationen von 670 µg/l detektiert (Zulaufkonzentration 890 µg/l) /Jacobsen und Guildal 2000/.

In einem umfassenden Messprogramm aus Nordrhein-Westfalen wurden über 1.200 Ablaufproben von Kläranlagen auf EDTA und NTA hin untersucht. Hier lagen die 90 %-Perzentilwerte bei 253 µg/l (13.000 µg/l max.) für das EDTA und bei 13 µg/l (3.190 µg/l max.) für das NTA /LUA NRW 2003/.

Im Zulauf der KA Düsseldorf wurden im Jahr 2000 bereits deutlich erhöhte Konzentrationen an einem Ersatzkomplexbildner - dem DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure) - gefunden. Auch für diese Verbindungen wurde in Düsseldorf nur eine geringe Elimination (23,4 %) in der Kläranlage nachgewiesen. Demgegenüber reduziert sich die NTA-Konzentration vom Zulauf (135 µg/l) zum Ablauf (11 µg/l) signifikant /MUNLV 2004/.

Die Konzentrationen für EDTA und NTA in Abläufen von Kläranlagen in Sachsen liegen in ähnlichen Größenordnungen. Hier wurden für den Zeitraum von 2002 bis 2004 in mehreren Kläranlagen EDTA-Konzentrationen von 33 µg/l und NTA-Konzentrationen von 3,6 µg/l detektiert /LAWA 2005/.

Eine Literaturzusammenstellung zur EDTA-Belastung in **Fließgewässern** nennt Konzentrationen von 2 bis 50 µg/l /Jekel 1998/. Überschreitungen der LAWA-Zielvorgabe für EDTA wurden bundesweit 1999 an 60 %, 2000 an 40 % und 2001 an 33 % der Gewässergütemessstellen gefunden /UBA 2003a/.

Im Rhein wurden 1993 EDTA-Konzentrationen von 5,9 bis 31,5 µg/l und NTA-Konzentrationen von 0,7 bis 5,7 µg/l gemessen /Hamm 1996/. Im Gewässergütebericht des Landesumweltamtes in Nordrhein-Westfalen werden für die EDTA-Belastungen des Rheins (3-Messstellen) für 1991 16,4 bis 20,2 µg/l und für 1999 6,6 bis 9,0 µg/l angegeben. Für NTA-Konzentrationen werden 1993 4,0 bis 5,3 µg/l und 1999 1,1 bis 1,2 µg/l genannt /LUA NRW 2002/. Ebenfalls in Nordrhein-Westfalen wurden 2003 über 2.300 Gewässerproben aus das Vorkommen von EDTA untersucht. Die 90 %-Perzentilwerte lagen bei 29 µg/l bei Maximalwerten von 980 µg/l /LUA NRW 2003/.

Auch in Fließgewässern wird der Remobilisierung von Schwermetallen aus dem Sediment große Bedeutung beigemessen. Viele Schwermetalle (Pb, Zn, Cd, Fe, Cu, Zn) konnten ab NTA-Konzentrationen von 500 µg/l aus dem Sediment remobilisiert werden /Klöpffer 1996/. In einer weiteren Untersuchung unter praxisnahen Bedingungen wurde ab einer NTA-Konzentration von 50 µg/l vorwiegend Zink aus dem Gewässersediment rückgelöst /Hamm 1996/.

In **Grundwässern** sind bereits EDTA-Konzentrationen von 10 bis 45 µg/l gefunden worden. Ruffer geht daher nur von einem geringen Abbau von EDTA in der Bodenpassage aus /1989/.

Die Konzentrationsbereiche von EDTA und NTA in den wichtigsten aquatischen Matrices zeigen Abbildung 4-51 und 4-52. Dabei ist zu berücksichtigen, dass äußerst wenige Messungen zur Verfügung stehen.

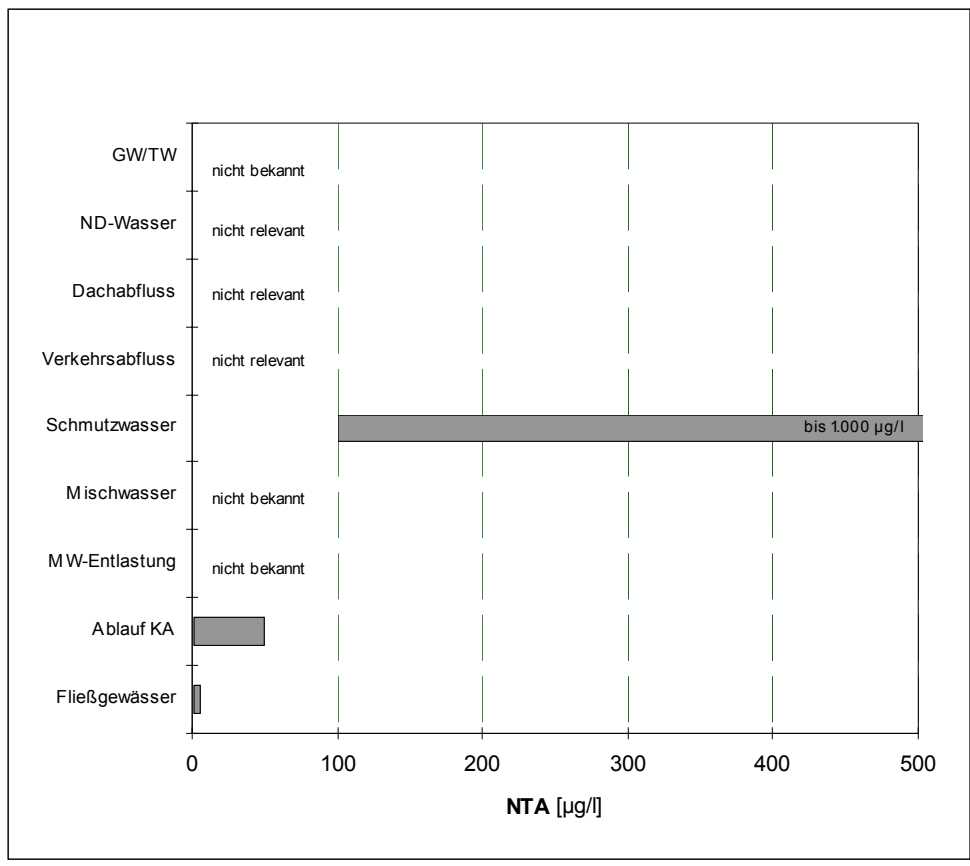


Abbildung 4-51: Aufkommen von NTA in verschiedenen Matrices. Schmutzwasser (n=2); Ablauf KA (n=7); Fließgewässer (n=3)

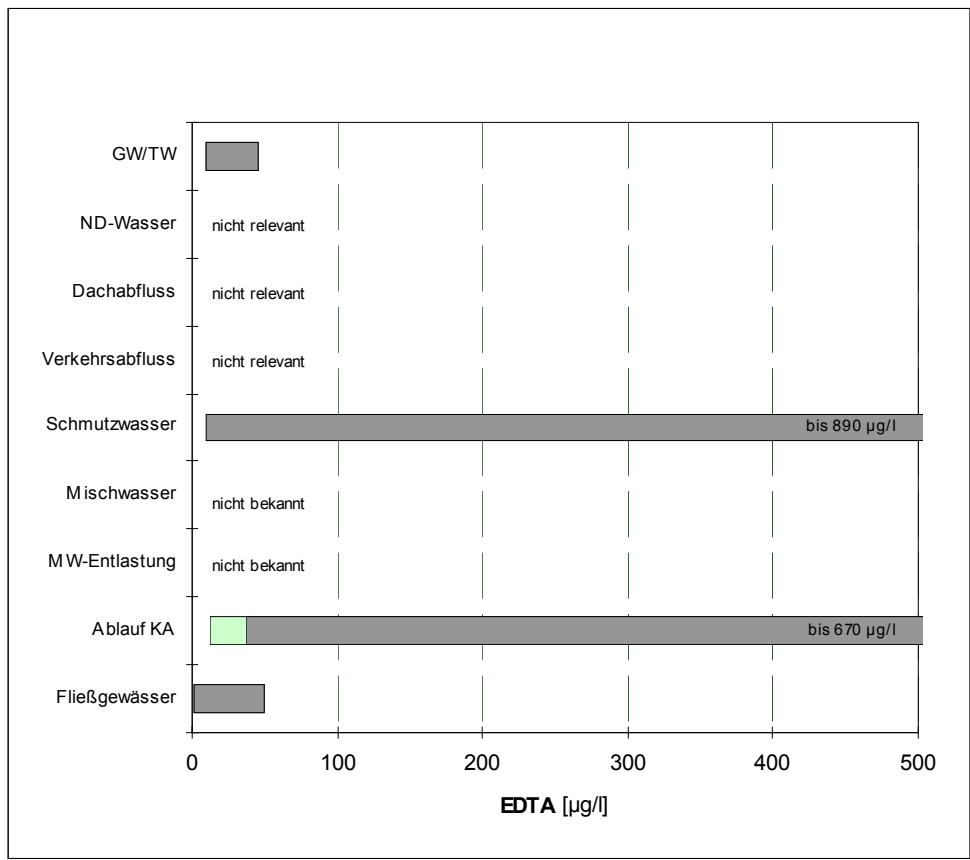


Abbildung 4-52: Aufkommen von EDTA in verschiedenen Matrices. Grundwasser (n=1); Schmutzwasser (n=2); Ablauf KA (n=7); Fließgewässer (n=4)

Fazit

Die Komplexbildner EDTA und NTA kommen im Vergleich zu anderen organischen Stoffen in relativ hohen Konzentrationen in Oberflächengewässern vor. Die Bedeutung von EDTA und NTA in Gewässern wird in der Verhinderung der Ausfällung und damit Inaktivierung gelöster Metalle und der Remobilisierung bereits gebundener Schwermetalle aus dem Sediment gesehen. Die Abbaubarkeit von Komplexbildnern in Kläranlagen und anderen Systemen (Gewässer, Bodenpassage u.a.) ist sehr unterschiedlich; EDTA ist nicht abbaubar, NTA dagegen gut abbaubar.

Auf Grund der guten Wasserlöslichkeit beider Verbindungen und - das gilt nur für EDTA - wegen der geringen Abbaubarkeit ist von einem hohen Verlagerungspotenzial in das Grundwasser auszugehen.

Analog zu vielen anderen organischen Schadstoffen ist die Relevanz der potenziell gebildeten Metaboliten (z. B. Ketopiperazinacetat aus Fe-EDTA) bislang völlig offen.

Durch Verzichtserklärungen der Industrie wird mit zurückgehenden Gehalten gerechnet; als Substitute werden andere Komplexmierungsmittel (DTPA: Diethylentriaminpentaessigsäure; DPTA: Diethylnitrilopentaacetat; ADA: Alanindiessigsäure) eingesetzt, die ebenfalls als schwer abbaubar gelten und deren Wirkungen weitgehend unbekannt sind /Hamm 1996/.

Aufgrund ihrer Einsatzorte sind EDTA und NTA, aber auch andere Komplexbildner, typische Inhaltsstoffe von Schmutzwasser und Kläranlagenabläufen; allerdings fehlen weitere Messprogramme in diesem Bereich. Die Tragweite des Eintrages der Komplexbildner durch Mischwasserentlastungen ist derzeit ungeklärt.

4.5.9 Anionische Tenside: Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) und sekundäre Alkansulfonate (SAS)

Die linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS) und die sekundären Alkansulfonate (SAS) gehören neben den Fettalkohol- (FAS) bzw. Fettalkoholethersulfonaten (FAES) zu den wichtigsten anionischen Tensiden. 1997 wurden bundesweit 128.000 t/a anionische Tenside verbraucht, davon allein 39.000 t/a als LAS-Verbindungen /ATV-DVWK 2002/. Die Gruppe der anionischen Tenside stellt mengenmäßig die bedeutendste Substanzgruppe innerhalb aller Tenside dar. Im Vergleich hierzu lagen die eingesetzten Mengen in Wasch- und Reinigungsmitteln an kationischen Tensiden bei 8.500 t/a und die an nichtionischen Tensiden bei 53.000 t/a /Nitschke 1996/.

Chemisch bestehen LAS-Substanzen aus einem hydrophoben Alkylgruppenrest und einem hydrophilen Sulfonatende. Sie lassen sich nach ihren unterschiedlichen Alkylgruppenkettenlängen spezifizieren. Bei den LAS-Verbindungen liegen diese zwischen C₁₀ bis C₁₅, SAS-Substanzen weisen Alkylgruppenkettenlängen von C₁₃ bis C₁₇ auf.

Die LAS-Verbindungen, auf die insbesondere eingegangen wird, sind sehr gut wasserlöslich (ca. 400 g/l); der log P_{ow} liegt bei ca. 2 /ATV-DVWK 2002/. Wie alle Tenside haben LAS-Verbindungen die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers herabzusetzen, eine Eigenschaft die wichtig für den Waschvorgang ist. Die Verringerung der Oberflächenspannung führt zu einer besseren Benetzbarkeit des Gewebes. Anschließend kann, je nach Eigenschaft des Schmutzteilchens (hydrophil bzw. hydrophob), die hydrophile bzw. hydrophobe Baugruppe des Tensids das Schmutzteilchen umschließen und in die Wasserphase emulgieren. Danach erfolgt der Abtransport des Tensid-Schmutzteilchen-Gemisches in das Washwasser.

Bevor die Analytik der einzelnen Tensidstoffgruppen möglich war, wurde die Summe an anionischen Tensiden mit Hilfe der DEV-Methode DIN 38409-H23 nachgewiesen (Bestimmung der methylenblauaktiven (MBAS) und der bismutaktiven (BiAS) Substanzen). Ein Problem bei dieser Bestimmung war, dass auch biogene Substanzen mit erfasst und damit oft zu hohe Werte gefunden wurden /Hütter 1992/.

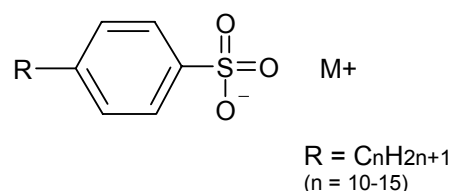


Abbildung 4-53: Struktur von LAS (Lineare Alkylbenzolsulfonate)

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Für alle Tenside ist das Wasch- und Reinigungsmittelgesetz /WRMG 1987/ maßgebend. Es zielt auf eine Verringerung der Gewässerbelastung ab und fordert von den Produzenten den Nachweis der Umweltverträglichkeit der eingesetzten Wirkstoffe. Die Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und grenzflächenaktiver Stoffe (Tensidverordnung) /TensV 1977/

verlangt darüber hinaus den Nachweis der Abbaubarkeit mit Hilfe eines festgelegten Prüfverfahrens (s.u.).

Für LAS-Verbindungen existieren bislang keine rechtlich verbindlichen Grenzwerte. Die Anforderungen der Trinkwasserverordnung für die gesamten anionischen Tenside ($< 200 \mu\text{g/l}$) sind in der Novelle der Trinkwasserverordnung von 2001 entfallen. Gemäß der Verwaltungsvorschrift für wassergefährdende Stoffe sind die LAS-Verbindungen in WGK 2 eingeordnet /VwVwS 1999/.

Von einem Arbeitskreis in Österreich (AK CHÜZ Arbeitskreis Chemie Überwachung Ziele) zur Umsetzung der EG-WRRL wird für Oberflächengewässer eine Umweltqualitätsnorm von $150 \mu\text{g/l}$ für LAS vorgeschlagen /AK CHÜZ 2003/. Der PNEC-Wert der EU liegt bei $270 \mu\text{g/l}$ /EU RA 2004/.

Einen Vorschlag für einen Grenzwert ($2,5 \text{ g/kg TS}$) in Klärschlamm enthält das „Working Document on Sludge“ der EU /EU 2000a/. Diese Vorgabe ist nahezu identisch mit der Regelung in Dänemark. Hier wird in kommunalem Klärschlamm seit 1997 ein Grenzwert von $2,6 \text{ g/kg TS}$ und ab 2000 ein Grenzwert von $1,3 \text{ g/kg TS}$ gefordert /Ministry of Environment and Energy, Danish Environmental Protection Agency 1997/.

Wirkungen

Die Toxizität von LAS gegenüber **Menschen und Säugern** wird durchweg als gering eingeschätzt; es gibt keine Hinweise auf mutagene oder carcinogene Wirkungen /ATV-DVWK IG-4.2 2002/.

Akute **aquatische Effekte** von LAS werden am Fisch ab 1 bis 10 mg/l beobachtet /Nitschke 1996, ATV-DVWK IG-4.2 2002/. Die NOEC-Levels (chronische Wirkungen) liegen bei verschiedenen Süß- und Salzwasserorganismen bei $0,1$ bis 10 mg/l /ATV-DVWK IG-4.2 2002/. Daraus wird ein PNEC-Wert von $0,25 \text{ mg/l}$ abgeleitet /Fahlenkamp et al. 2004/. Grundsätzlich gelten die LAS-Substanzen mit längeren C-Ketten als die stärker toxischen Verbindungen /Nitschke 1996/. Es bleibt weiterhin zu betonen, dass viele Versuchsergebnisse im Labormaßstab erzeugt wurden; im Freiland ist wegen der geringen Verfügbarkeit von LAS, z.B. durch Partikeladsorption, mit verringerten Wirkungen zu rechnen.

Die UMK-AG bewertet die Relevanz von LAS in **Klärschlämmen** wie folgt: Die akute Säugertoxizität wird als mittel, die aquatische Ökotoxizität als mittel bis hoch (WGK 2) eingeschätzt. Deshalb werden die LAS-Verbindungen in Klasse I (Stoffe mit vorrangiger Relevanz) eingestuft wegen hoher Wasserlöslichkeit und hoher Gehalte /UMK-AG 1997/.

In **Böden** konnte bei Konzentrationen bis 100 mg/kg keine Schädigung an Pflanzen oder bei Bodenlebewesen, z.B. Regenwürmern, festgestellt werden /ATV-DVWK IG-4.2 2002/. Zu beachten ist allerdings, dass LAS-Verbindungen das Potenzial zur Erhöhung der Mobilität anderer organischer Schadstoffe im Boden aufweisen. Inwieweit diese bei Verlagerungsprozessen in das Grundwasser relevant sind, ist ungeklärt.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

In Deutschland wurden 1996 ca. 39.000 t/a LAS in Waschmitteln und Waschmittelerzeugnissen eingesetzt, das entspricht einem Verbrauch von ca. 488 g/E a /Schröder et al. 2002/.

LAS-Verbindungen werden weiterhin in der Industrie verwendet, hierbei dominieren die chemische Industrie, die Papier- und Textilindustrie und die Metallverarbeitung. Deshalb sind LAS-Belastungen sowohl in gewerblichen als auch in häuslichen Abwässern denkbar (siehe Tabelle 60 in Anhang A.2). Ein geringer Teil wird als Formulierungshilfsstoff in Pestiziden verwendet /Brauer 1996/.

Sickerwässer von Deponien können sehr hoch mit LAS belastet sein. Wegen der vorwiegend anaeroben Bedingungen im Deponiekörper kann kein ausreichender Abbau stattfinden. Inwieweit weitere organische Schadstoffe aus dem Deponiekörper gelöst und in das Sickerwasser eingetragen werden, ist noch unklar /Thornton et al. 2001/.

Bei den Studien zum Abbau von LAS-Verbindungen und organischen Verbindungen allgemein muss beachtet werden, dass die Testsysteme extrem unterschiedliche Randbedingungen aufweisen, was sich naturgemäß auch in unterschiedlichen Ergebnissen niederschlägt. Es wird allgemein der Primärabbau vom Totalabbau unterschieden. Beim Primärabbau wird mit substanzspezifischen Analysemethoden das „Verschwinden“ der Substanz bzw. einer Substanzeigenschaft nachgewiesen. Nach einer Rechtsvorschrift des Wasch- und Reinigungsmittelgesetzes (WRMG) wird hierfür ein Wert von 80 % gefordert. Der Totalabbau beschreibt hingegen die vollständige Mineralisierung der Substanz zu CO₂, Wasser und Sulfat. Der Abbau sollte bei leicht abbaubaren Tensiden bei mindestens 60 % liegen /Kollotzek et al. 1998, ATV-DVWK 2002/.

In Modellberechnungen für Gewässerkonzentrationen von LAS wurde von einer Elimination in Kläranlagen von 98 bis 99,7 % ausgegangen und einem Vorabbau von LAS im Kanalnetz von 25 % /Schröder et al. 2002/. Andere Autoren geben einen Vorabbau von ca. 40 % im Kanalnetz an; dieser Wert dürfte analog zum Parameter BSB entscheidend von der Netzlänge und den Milieubedingungen abhängen /Kollotzek et al. 1998/.

Eine Studie an der Kläranlage München zeigt, dass der Rückhalt von LAS sehr gut ist und dass der Haupteliminationsprozess über den biologischen Abbau vollzogen wird. Hierbei werden die toxikologisch relevanteren längerkettigen Substanzen besser abgebaut. Dies führt zu einer Abnahme der Toxizität im Verlauf der Klärwerkspassage etwa um den Faktor 10 /ATV-DVWK 2002/. Der vorwiegend biologische Abbau wird bestätigt durch Untersuchungen in Gewässern unterhalb von Kläranlagen mit einer rein mechanischen Reinigung in Sachsen. Durch das Fehlen einer biologischen Abwasserreinigung wurden hier sehr hohe Gewässerkonzentrationen an LAS von bis zu 600 µg/l festgestellt /Nitschke 1996/. Auch im Gewässer kann unter aeroben Bedingungen ein weiterer Abbau von LAS stattfinden, allerdings ist die Verfügbarkeit durch Adsorptionsvorgänge an das Gewässersediment verringert.

In einer Kläranlage in der Schweiz wird ebenfalls ein nahezu vollständiger Rückhalt von LAS beobachtet; nur 1 % der LAS-Menge des Zulaufs befinden sich im Ablauf. 73 % werden durch biologischen Abbau unter aeroben Bedingungen und 26 % durch Sorption an die Schlammphase eliminiert. In dieser Studie wurde auch der Rückhalt für SAS-Verbindungen untersucht, der mit 99,7 % ebenfalls sehr hoch liegt. Unter anaeroben Bedingungen, z.B. bei der Klärschlammfäulung, zeigten sich LAS-Verbindungen hingegen stabil /Alder et al. 1997/.

Dieser Effekt zeigt sich auch in einer weiteren Studie aus der Schweiz, bei der mehrere Kläranlagen untersucht wurden. Die LAS-Gehalte der anaerob behandelten Klärschlämme (4,2 g/kg TS) lagen deutlich höher als die der aerob behandelten Klärschlämme (2,1 g/kg TS). Durch Bilanzberechnungen wurde nachgewiesen, dass der biologische Abbau und die Ad-

sorption an die Schlammphase vorwiegend verantwortlich für den Rückhalt in Kläranlagen sind /Brunner et al. 1988/.

Der Anteil der adsorbierten LAS-Menge lag in einer spanischen Kläranlage mit 37 % in ähnlichen Größenordnungen. Hier ließ sich ebenfalls keine Reduktion der LAS-Mengen in der Schlammfäulung nachweisen, es konnte aber eine deutliche Verringerung der Konzentrationen (von 16 g/kg auf 5,2 g/kg) bei der anschließenden aeroben Klärschlammkompostierung festgestellt werden /Prats et al. 1997/.

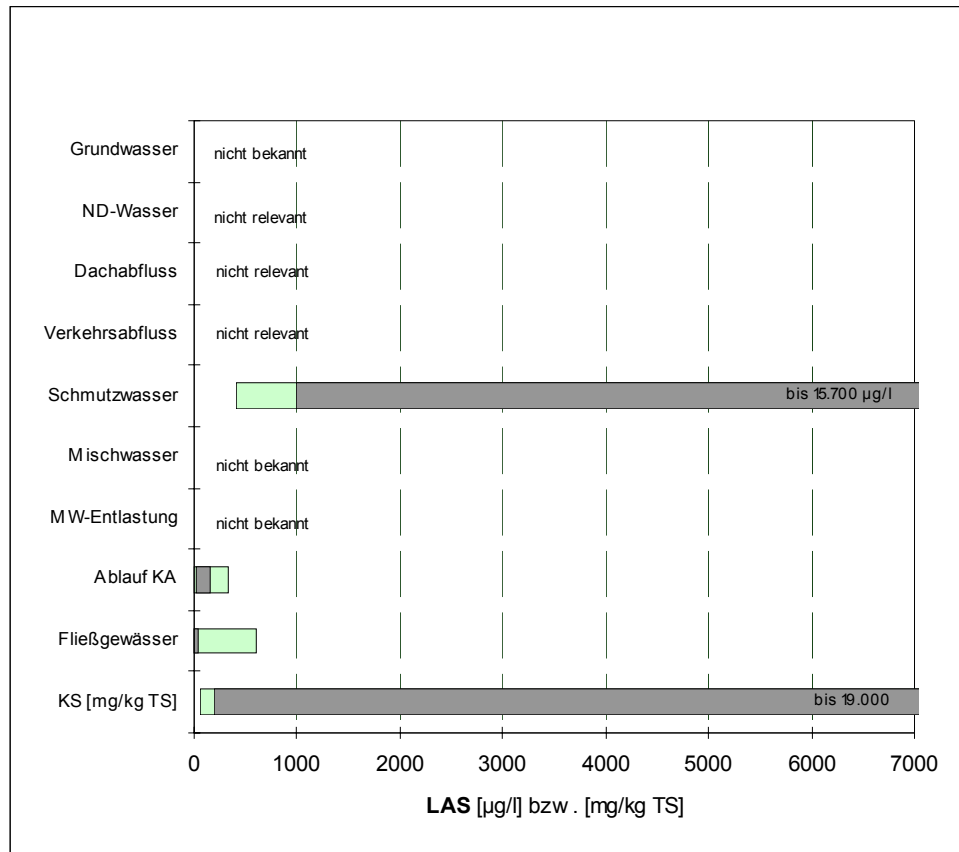


Abbildung 4-54: Aufkommen von LAS in verschiedenen Matrices. Schmutzwasser (n=8); Ablauf KA (n=11); Fließgewässer (n=5), Klärschlamm (n=12)

Fazit

Die Wirkungen von LAS am Menschen können als gering betrachtet werden. Auch die chronischen aquatischen Toxizitätswerte liegen mehr als eine Größenordnung höher als aktuelle Konzentrationen in Gewässern. Trotz dieser Tatsache und obwohl LAS als gut abbaubar unter aeroben Bedingungen gilt, wird der LAS-Belastung in Gewässern und Klärschlammen weiterhin eine hohe Relevanz zugemessen. Dies liegt unter anderem an den hohen Aufkommenskonzentrationen und an dem theoretischen Potenzial zur Remobilisierung von organischen Schadstoffen aus den Feststoffen in die Wasserphase, z.B. vom Boden in das Grundwasser. Allerdings wird in der Fachwelt die Bedeutung dieses Effektes unterschiedlich gesehen.

In Kläranlagen werden LAS-Substanzen unter aeroben Bedingungen sehr gut abgebaut. Unter anaeroben Bedingungen findet eine Anreicherung im Klärschlamm statt, auch negative Einflüsse auf die Entwässerbarkeit von Klärschlämmen sind möglich.

LAS-Gehalte im Schmutzwasserabfluss können durch den Vorabbau im Netz vermindert werden. Dieser Vorabbau ist jedoch nicht so hoch wie beim Durchlaufen der Klärwerkspassage. Mischwasserüberläufe können demnach erhebliche Mengen an LAS enthalten; Messungen zur Unterstützung dieser Theorie existieren bislang nicht.

4.5.10 Bisphenol A

Bisphenol A (BPA) wird durch eine Kondensation der Einzelverbindungen Phenol und Aceton (Namensgebung „A“) synthetisiert und überwiegend als Baustein in der Kunststoffindustrie eingesetzt. Es tritt vorwiegend in Schmutzwasser aus dem industriellen und häuslichen Bereich auf und ist wegen seiner möglichen endokrinen Wirkungen in den letzten Jahren in die Diskussion um organische Schadstoffe in Abwässern geraten. Bisphenol A hat eine moderate Wasserlöslichkeit (300 mg/l) und nur ein geringes Potenzial zur Bioakkumulation; dies zeigen die BCF Werte von 5 bis 68 an /ATV-DVWK IG-5.4 2002, Bätischer et al. 1999, Birkett 2003a, zitiert in Birkett und Lester 2003/. Ein $\log K_{OW}$ -Wert von 3,4 weist auf einen eher partikelgebundenen Transport hin /Birkett 2003a, zitiert in Birkett und Lester 2003/.

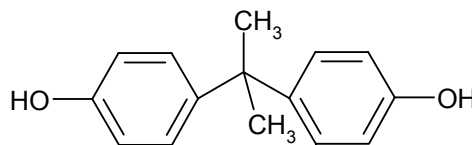


Abbildung 4-55: Struktur von Bisphenol A (BPA)

Wirkungen

Aus den Ergebnissen über akute Wirkungen von BPA an aquatischen Organismen (1.000 bis 3.250 $\mu\text{g/l}$ in Algen; 15.500 $\mu\text{g/l}$ in Daphnien; 9.900 $\mu\text{g/l}$ in Zebrafischen) wird ein PNEC-Wert von 1,0 $\mu\text{g/l}$ festgelegt /Lee und Peart 2000; Fromme et al. 2002, Allner und Schaaf 2003/. Andere Autoren legen eine PNEC-Konzentration von 1,6 $\mu\text{g/l}$ fest, vorbehaltlich neuerer Erkenntnisse über Süßwasserschnecken, einer wesentlich empfindlicheren Organismenart /ATV-DVWK IG-5.4 2002/. Bei Zugrundelegung dieser PNEC-Werte werden nur geringe Überschreitungshäufigkeiten in Oberflächengewässern und Kläranlagenabläufen gefunden.

Mögliche endokrine Wirkungen von BPA im Niedrigdosisbereich werden sehr kontrovers diskutiert, es fehlen nach Meinung des Umweltbundesamtes (UBA) zur endgültigen Bewertung weitere Untersuchungen /UBA 2001a/. Andere Autoren sehen die schwach estrogene Aktivität von BPA *in vitro* und *in vivo* als nachgewiesen an, allerdings fehlen bislang Erkenntnisse über die möglichen Wirkmechanismen /Bätischer et al 1999/. Im Vergleich zu anderen

Xenobiotika, wie dem Nonylphenol, ist die estrogenische Wirkung geringer /Schäfer et al. 1996/. An Zebraquärlingen, die in BPA-haltigem Wasser aus dem Ablauf von Laborkläranlagen gehalten wurden, konnte eine leichte Erhöhung der Vitellogeninkonzentration bei einer BPA-Konzentration von ca. 1 µg/l festgestellt werden /Allner und Schaaf 2003/.

Trotz der unklaren Datenlage gilt BPA nach der Einschätzung des UBA als hormonell wirksamer Stoff mit hoher Priorität /UBA 2001a/.

Von einem Arbeitskreis in Österreich (AK CHÜZ Arbeitskreis Chemie Überwachung Ziele) zur Umsetzung der EG-WRRL wird für Oberflächengewässer eine Umweltqualitätsnorm von 1,6 µg/l für BPA vorgeschlagen /AK CHÜZ 2003/. Als Basis diene ein für chemische Altstoffe abgeleiteter PNEC-Wert.

Ferner ist Bisphenol in die von der EU verfassten Liste für Stoffe mit Beweismaterial für endokrine oder potenziell endokrine Wirkungen aufgenommen worden /EU Kommission 1999/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

In Deutschland wurden 1995 ca. 210.000 t BPA als Baustein zur Herstellung von Polycarbonaten und Epoxidharzen produziert (ca. 90 % der Einsatzmenge). Die restlichen 10 % verteilen sich auf Verpackungen im Lebensmittelbereich (Beschichtungen von Konservendosen), Zahnbehandlung /Schäfer et al. 1996/ und auf die Verwendung in Thermopapieren sowie als Zusatzstoff in PVC (Antioxidans bzw. Inhibitor) /UBA 2001a/.

Die Haupteintragspfade in die aquatischen Systeme sind Abwassereinleitungen aus den Haushalten und der Industrie (siehe Tabelle 61 in Anhang A.2). Insbesondere durch den Austritt aus Kunststoffen, wie sie bei Kunststoffbeschichtungen von Konservendosen und Zahnkunstharzkompositen schon nachgewiesen sind, gelangt BPA in die Umwelt /Bätscher et al. 1999/. Unklar ist bislang noch die Quelle hoher BPA-Gehalte in Gülle /UBA 2001a/.

In **Kläranlagen** wurden verschiedene Messprogramme zum Rückhalt von BPA durchgeführt. In einer Untersuchung aus Baden-Württemberg lag BPA im Abwasser überwiegend gelöst vor (97 %). In gewissem Umfang findet trotzdem eine Anreicherung in der Schlammbehandlung statt. Die Emissionen der Kläranlage verteilen sich zu 22 % auf den Ablauf und zu 32 % auf den Schlamm; 46 % werden durch den biologischen Abbau eliminiert. Die Gesamtrückhalteleistungen betragen 70 bis 94 % /Bolz et al. 2001/.

In Laborkläranlagen, die mit höheren Zulauf-BPA-Konzentrationen als in der Realität gemessen beschickt wurden, konnten Rückhalteleistungen von mehr als 99 % erzielt werden /Allner und Schaaf 2003/. In Japan belaufen sich die Rückhalteleistungen für BPA in Kläranlagen auf 85 bis 96 % /Nasu et al. 2001/. Andere Autoren geben Eliminationsleistungen für BPA in Kläranlagen von 24 bis 96 % an /ATV-DVWK IG-5.4 2002, Weltin und Bilitewski 2001/. Auch hier wird neben dem biologischen Abbau von einem bevorzugten BPA-Transport über die Schlammfraktion und einer Aufkonzentrierung im Primär-, Sekundär- und Faulschlamm berichtet /ATV-DVWK IG-5.4 2002, Schiewer et al. 2001/. Insgesamt scheint BPA unter aeroben Bedingungen gut über die Metaboliten p-Hydroxybenzoesäure und 4-

Hydroxyacetophenon mineralisierbar zu sein /Allner und Schaat 2003/. Im anaeroben Bereich wird bislang kein signifikanter Abbau von BPA beobachtet /Spengler et al. 2003/.

Der Einfluss der Verfahrenstechnik der Kläranlagen auf die Elimination von BPA wurde von Hegemann et al. /2002/ untersucht. In vier Kläranlagen beträgt die BPA-Rückhalteleistung 23,9 bis 91,2 %; die Tropfkörperanlagen weisen die geringsten Eliminationen auf. Als Grund werden die kürzeren Aufenthaltszeiten im Vergleich zu den Belebungsanlagen angegeben. Durchweg am besten - auch bei anderen organischen Schadstoffen – schneidet die Membrananlage ab (91,2 %). Die guten Rückhalteleistungen von BPA in Membrananlagen werden auch von anderen Autoren bestätigt /Lyko et al. 2004/. Bei den Ergebnissen der Belebungsanlagen gibt es Hinweise auf eine Aufkonzentrierung für BPA im Schlammzentratwasser /Hegemann et al. 2002/. Neben der konventionellen Kläranlagentechnik wurde die BPA-Eliminationsleistung von Teich- und Pflanzenkläranlagen untersucht. Es konnten überwiegend hohe Rückhalteleistungen (82 %) festgestellt werden, wobei die Pflanzenkläranlagen tendenziell bessere Werte erzielten. Pflanzenkläranlagen, die eine weitgehende Nitrifikation vollziehen, erreichen auch hohe Eliminationen für Bisphenol A /Kuschik et al. 2003/.

Die Autoren nennen als wichtige Einflussfaktoren für den BPA-Rückhalt in Kläranlagen die hydraulische Verweilzeit, die Kontaktzeit des Abwassers mit möglichen Adsorptionsflächen und die Milieubedingungen /Kuschik et al. 2003/.

Bei der anaeroben Klärschlammbehandlung besteht die Möglichkeit der Anreicherung von BPA durch die hydrolytische Auswaschung aus Kunststoffen /Gehring et al. 2004/. Durch die mögliche Aufkonzentrierung von BPA in kommunalem **Klärschlamm** ist bei der landwirtschaftlichen Verwertung ein Eintrag in den Boden nicht auszuschließen. Hierzu wurden Untersuchungen zur Anreicherung von Bisphenol A in verschiedenen Bodenprofilen bei Applikation von kommunalem Klärschlamm auf Bodensäulen durchgeführt. In Bodeneluatens werden keine nennenswerten Mengen detektiert, ebenso findet kein wesentlicher Austrag über die Sickerwässer aus den Lysimetern nach 730 Tagen statt. Gleichwohl wird eine Verlagerung der BPA-Konzentrationen in tiefere Schichten beobachtet /Weltin und Bilitewski 2001/.

An halbtechnischen durchströmten Bodenfiltersäulen weisen Kästner et al. /2004/ einen hohen Rückhalt von radioaktiv markiertem BPA (ca. 50 %) nach, vornehmlich durch einen biologischen Abbau verursacht.

In **Oberflächengewässern** werden sehr unterschiedliche Gehalte an BPA gemessen. Während Fromme et al. /2002/ relativ geringe Gehalte in Gewässern finden und keinen Einfluss des vermuteten Anteils durch Abwassereinleitungen, gehen andere Autoren davon aus, dass der Abwasseranteil, insbesondere aus der Industrie, entscheidend für die BPA-Gewässerkonzentrationen ist /Körner et al. 2000/.

Neuere Daten zu **Grundwasserbelastungen** liegen aus Baden-Württemberg vor /LfU Baden-Württemberg 2000/. Die Positivbefunde von Bisphenol A nehmen zu; als Belastungsquellen werden undichte Kanäle und das Flussuferfiltrat angenommen.

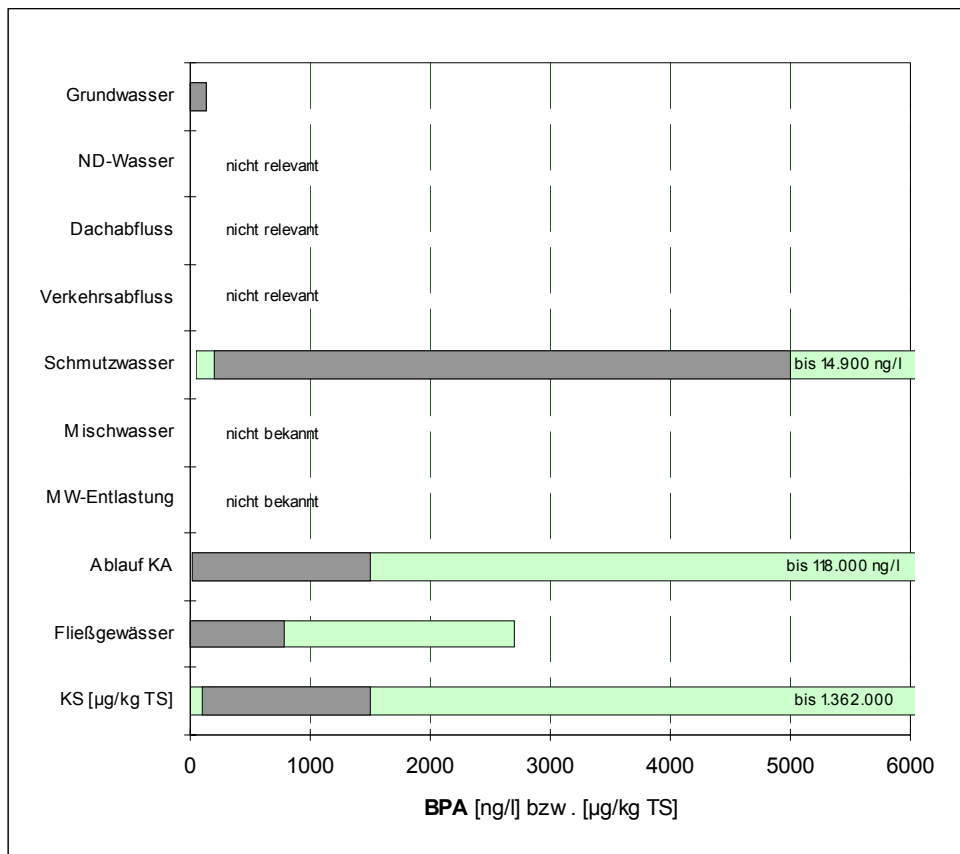


Abbildung 4-56: Aufkommen von BPA in verschiedenen Matrices. Grundwasser (n=1); Schmutzwasser (n=10); Ablauf KA (n=13); Fließgewässer (n=12); Klärschlamm (KS) (n=5)

Fazit

Die Expositionsdaten zu Bisphenol A in Wassermatrices sind nach wie vor sehr lückenhaft.

Die Ergebnisse zu möglichen endokrinen Wirkungen werden kontrovers diskutiert /UBA 2001a/. Aus den Resultaten zu akuten Wirkungen werden vorbehaltlich neuerer Erkenntnisse PNEC-Werte von 1,0 bis 1,6 µg/l genannt. Diese Werte werden von wenigen der bisher bekannten Aufkommensdaten, z.B. in Kläranlagenabläufen, überschritten. Auszuschließen ist eine Überschreitung dieser Werte unter bestimmten Randbedingungen (z.B. industrielle Einleitungen oder Gewässer im Einflussbereich von Deponien) allerdings nicht. Im Schmutzwasserabfluss werden häufiger Bisphenol A-Konzentrationen gefunden, die diese Wirkwerte überschreiten. Damit können theoretisch in den Mischwasserentlastungen trotz der Verdünnung relevante Konzentrationen auftreten. Messungen, die diese Überlegung bestätigen, fehlen bislang.

4.5.11 Zinnorganische Verbindungen (Triorganozinnverbindungen, Mono- und Diorganozinnverbindungen)

Zinnorganische Verbindungen sind Derivate der Zinn(IV)-halogenide, wobei die Halogene sukzessive durch die organischen Reste (z.B. Butyl) ersetzt werden. Es handelt sich um eine Stoffgruppe mit einem breiten Spektrum an Einzelverbindungen mit stark divergierenden Stoffeigenschaften.

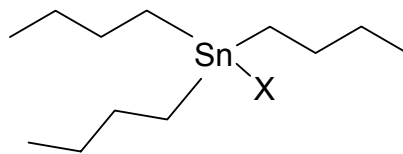


Abbildung 4-57: Struktur von Tributylzinnverbindungen (TBT)

Wichtige Stoffeigenschaftsgrößen

Da die Gruppe der zinnorganischen Verbindungen aus vielen Einzelverbindungen besteht, sind detaillierte Aussagen zu Stoffeigenschaften der Substanzgruppe nur schwer möglich. Allen Verbindungen gemeinsam sind die sehr geringe Wasserlöslichkeit, der niedrige Dampfdruck und die hohe Adsorptionstendenz. Eine korrekte Analytik von vielen Zinnorganen ist nach wie vor schwierig.

Eine besonders bedeutsame und gut untersuchte Untergruppe sind die Tributylzinnverbindungen. Sie weisen eine ausgeprägte Adsorptionsneigung ($\log K_{ow}$ 3,2-3,8) und ein hohes Akkumulationspotenzial (BCF 1.000-30.000) auf.

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Entsprechend ihrer gewässertoxikologischen Relevanz (s.u.) sind verschiedene Zinnorganen in umweltrelevanten Regelungen aufgeführt.

So sind die Tributylzinnverbindungen als prioritäre gefährliche Substanzen in die Liste der EG-Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen worden /EU Kommission 2001a/. Nach den Vorgaben der IKSR (Zinnorganische Verbindungen) /UBA 2001b/ und des UBA (Tributyl-n-propyl-Zinn (TPrT) und TPhT) /UBA 2001a/ gelten sie als prioritäre Stoffe in Gewässern.

Weiterhin sind Tributylzinnverbindungen in der Liste der zu meldenden Schadstoffe im Kompartiment Wasser zur Erstellung eines Europäischen Schadstoffregisters (EPER) aufgeführt /EU Kommission 2000/.

Die Ergebnisse über massive Schäden an aquatischen Organismen der letzten Jahre führten in Europa zu zahlreichen Anwendungsverböten bzw. -beschränkungen. So ist der Einsatz

von Tributylzinnverbindungen (TBT) in Schiffsfarben bei Booten < 25 m verboten /ATV 1997/. Dieses Verbot gilt seit 1990 EU-weit für kleine Boote. Es ist geplant, ein vollständiges Verbot von TBT in einer EG-Richtlinie festzuschreiben /N.N. 1999a/. Damit wäre in Zukunft der Einsatz auch bei größeren Schiffen untersagt /ATV-DVWK IG 5.4 2002/.

In oberirdischen Gewässern wurden vom UBA Zielvorgaben zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften von 0,1 ng/l (TBT) im Wasser und von 2 µg/kg (TBT) im Schwebstoff festgeschrieben /UBA 2001a, ATV-DVWK IG 5.4 2002/. Für Triphenylzinn (TPHT) liegt dieser Wert bei 0,5 ng/l /Kollotzek et al. 1998/.

Von einem Arbeitskreis in Österreich (AK CHÜZ Arbeitskreis Chemie Überwachung Ziele) zur Umsetzung der EG-WRRL wird für Oberflächengewässer eine Umweltqualitätsnorm von 1,0 ng/l für Tributylzinnverbindungen (als Kation), 10 ng/l für Dibutylzinnverbindungen (als Kation), 1,0 ng/l für Triphenylzinnverbindungen (als Kation) und 1,0 ng/l für Tetrabutylzinnverbindungen (als Kation) vorgeschlagen /AK CHÜZ 2003/.

Wirkungen

Zur Toxizität von zinnorganischen Verbindungen sind zahlreiche Studien mit differierenden Untersuchungsergebnissen je nach betrachteter Einzelverbindung vorhanden. Eine Bewertung für die gesamte Stoffgruppe ist daher nur schwer durchführbar. Dennoch kann tendenziell abgeleitet werden, dass die vorwiegend beschriebenen Trialkyl- und Triarylvverbindungen (z.B. Tributylzinn) eine wesentlich höhere Toxizität als die Mono-, Di- und Tetraorganylzinnverbindungen aufweisen. Innerhalb einer Organyl-Klasse, z.B. den Triorganylverbindungen, sind toxische Wirkungen stark abhängig von der Kettenlänge. So hat das Tributylzinnacetat eine ausgeprägtere Toxizität als das Trihexylzinnacetat. Der anorganische Rest, z.B. Chlorid, der Moleküle beeinflusst nur in geringem Maße die Wirkungsstärke /Kollotzek et al. 1998/.

Erste Hinweise auf eine hohe aquatische Toxizität von TBT gab es 1982 durch massive Schäden an Austernkulturen (Störung der Schalenausbildung) in Frankreich; danach wurde ein Anwendungsverbot für TBT für kleine Boote erlassen /Fent 1998/. Für weitere aquatische Organismen (Fische, Daphnien u.a.) sind akute Wirkdaten erfasst worden /Fent 1998, Negele und Schaiger 1997/.

Die hohe Bioakkumulationstendenz von Organozinnverbindungen zeigt sich in hohen Gehalten in Meeressäugern, Fischen und Invertebraten /Kalbfus et al. 1991, UBA 2001a/.

Eine Auswahl an Toxizitätswerten für verschiedene Einzelsubstanzen zeigt Tabelle 4-49. Sehr deutlich wird die ausgeprägte Toxizität von Tributylzinn, das bis heute als eine der wassergefährlichsten Substanzen (WGK 3) gilt, das vom Menschen in Gewässer eingetragen wurde. Eine Zusammenstellung von maßgeblichen toxischen Wirkungen von TBT findet sich bei ATV-DVWK IG 5.4 /2002/.

Tabelle 4-49: LC₅₀-, EC₅₀- und NOEC-Werte von Zinnorganylen /Kollotzek et al. 1998/

Substanz	LC 50 [µg/l]	EC 50 [µg/l]	NOEC [µg/l]
Monobutylzinn (MBT)	49.000 (D)	-	-
Dibutylzinn (DBT)	600-4.000 (F)	40-7.000 (A) 660-900 (D) 220 (B)	-
Tributylzinn (TBT)	2-36 (D) 6-50 (F)	1-16 (B) 0,06-3 (A)	0,16 (D) 0,01-3,2 (F)
Triphenylzinn (TPhT)	10-20.000 (D) 19-160 (F)	1-2 (A) 16-800 (B)	0,25 (D) < 0,05-0,15 (F)

(D): Daphnia magna; (F): Fische; (A): Algen; (B): Bakterien

Neben den akuten aquatischen Effekten werden für das TBT endokrine Wirkungen, insbesondere androgene Effekte bei verschiedenen Schneckenarten, z.B. Imposex bei Schneckenweibchen, diskutiert /Oehlmann et al. 1997, ATV 1997/. Die Wirkung soll auf der Hemmung des Enzyms Aromatase beruhen, das bei der Steroidsynthese die Umwandlung von Androgenen in Östrogene bewirkt. Durch die Hemmung kommt es zu einer Anreicherung von männlichen Geschlechtshormonen im Schneckenorganismus /Bätscher et al. 1999, Kloas 2001/.

Die Effekte durch TBT bei Schnecken können ab Konzentrationen von 1,0 bis 8,3 ng/l - je nach Spezies - auftreten. Die LOEC-Werte belaufen sich bei marinen Schnecken auf 5 ng/l und bei limnischen Schnecken auf 80 ng/l /UBA 2001a und ATV-DVWK IG-5.4 2002/.

Nach derzeitiger Datenlage stehen beim TPhT im Vergleich zu endokrinen Wirkungen andere Endpunkte (ökotoxisch) im Vordergrund /UBA 2001a/.

In einer Untersuchung der UMK über die Klärschlamm-Relevanz wird TBTO (Tributylzinnoxid) wegen des Anreicherungspotenzials und der zum Teil hohen Gehalte in Klasse I (Stoffe mit vorrangiger Relevanz) eingestuft /UMK-AG 1997/.

Die möglichen Auswirkungen von Zinnorganylen auf den Boden bzw. deren Organismen bei Klärschlammausbringung sind bislang wenig untersucht.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Weltweit wird die Produktion sämtlicher Zinnorganyle 1986 auf 63.000 t/a geschätzt; in Deutschland liegt der Verbrauch an TBT bei ca. 6.000 t/a /Kollotzek et al. 1998/. Die Hauptanwendungsbereiche der Zinnorganika lagen 1981 im Einsatz als Stabilisatoren in der PVC-Produktion (76 %), als Biozide (8 %) und als Antifoulingfarben (10 %).

Das besonders wichtige TBT wurde bis zu den verschiedenen Anwendungsverböten vorwiegend in Schiffsfarben eingesetzt. Heute findet es Anwendung als nichtagrarisches Biozid (Holzschutzmittel, Behandlung von Saatgut). TBT wird weiterhin als Desinfektionsmittel in

Krankenhäusern und Konservierungsmittel für Dispersionsfarben sowie als Reaktionsbeschleuniger für vulkanisierende Silicone im Sanitärbereich verwendet /Oberdörfer et al. 2000/.

MBT und DBT sind Metaboliten des TBT, werden aber auch als Ausgangsverbindungen eingesetzt. Sie fungieren als Stabilisator bei der PVC-Produktion (Licht- und Hitzestabilisatoren) und als Zusatzstoffe bzw. Hilfsmittel in den Bereichen Textil, Leder und Papier. Dementsprechend können sie auch aus Abwässern von Produktionsbetrieben stammen /Oberdörfer et al. 2000/. Das TPhT kommt eher aus agrarischen Bioziden; es wird u.a. als Fungizid im Kartoffelanbau eingesetzt /URömpf 2000, Fent 1998/.

Alle Verbindungen sind sehr lipophil, daher findet eine Anreicherung in den Sedimenten und den Wasserorganismen (BCF 100 bis 30.000) statt /Fent 1998/. Die Biodegradation unter optimalen Bedingungen im Wasser beträgt ca. 1 bis 3 Wochen. Unter anaeroben Bedingungen ist fast kein biologischer Abbau zu verzeichnen, weshalb oft hohe Konzentrationen in Gewässersedimenten - insbesondere in Bootshäfen - angetroffen werden /Fent 1998/.

Entsprechend ihren heutigen Einsatzorten sind je nach Verbindungstyp Zinnorganyleinträge in oberirdische Gewässer aus dem Schmutzwasser, z.B. durch Ablaugen von Produkten, regional aus Sickerwasser von ungesicherten Deponien und aus Oberflächenabflüssen von unbefestigten Flächen, z.B. bei Anwendung von TPhT in der Landwirtschaft, zu erwarten.

Im **Schmutzwasser** gelten 90 % der Zinnorganyle als partikulär gebunden /Kollotzek et al. 1998/. Die Elimination in Kläranlagen liegt mit 70 bis 98 % hoch, aber nur 30 % werden biologisch abgebaut. Der überwiegende Teil wird durch Adsorption an den Schlamm, im hohen Maße schon in der Vorklärung, zurückgehalten /Kollotzek et al. 1998, Fent 1996/.

Messungen zur Elimination von Zinnorganylen in eine Schweizer **Kläranlage** ergaben 98 % Rückhalteleistung. Allerdings ist in dieser Kläranlage eine Filtration als letzte Behandlungsstufe angeordnet, was für die Elimination der überwiegend partikelgebundenen Zinnorganyle vorteilhaft ist. Ohne Anordnung der Filtration wird mit 90 % ebenfalls ein guter Rückhalt gewährleistet. Der Autor geht davon aus, dass der biologische Abbau daran nur geringen Anteil hat und verschiedene zinnorganische Verbindungen (TBT, MBT und DBT) in die Schlammfraktionen des Abwasserprozesses verfrachtet werden /Fent 1996/.

In einer neueren Untersuchung an **Klärschlämmen** aus Nordrhein-Westfalen wurden Zinnorganylgehalte im Bereich von ca. 100 bis 700 µg/kg TS ermittelt. In größeren Kläranlagen werden vereinzelt hohe Konzentrationen bedingt durch die Mitbehandlung von Produktionsabwässern gefunden. Bei den Einzelverbindungen dominieren die Monobutyl- (MBT) und die Dibutylverbindungen (DBT). Die besonders relevante Gruppe der Tributylverbindungen (TBT) ist kaum in Klärschlämmen dieses Untersuchungsgebietes (< 50 µg/kg TS) zu finden /Stock et al. 2002/.

Eine Gefährdung des **Bodens** durch Beaufschlagung mit Klärschlamm wurde bislang nicht prognostiziert, es wird von einem Abbau im Boden ausgegangen; allerdings ist die Datenlage nicht ausreichend /Bundesumweltministerium 1999, Kollotzek et al. 1998/.

In einer neuen Untersuchung aus Baden-Württemberg wird eine andere Meinung vertreten. Hier konnte in mit Klärschlamm gedüngten Bodenflächen eine merkliche Anreicherung von Organozinnverbindungen im Vergleich zu Referenzbodenflächen ohne Klärschlammaufbringung nachgewiesen werden. Damit wird der Klärschlamm als Ursache für erhöhte Schad-

stoffbelastungen - untersucht wurden auch andere organischen Schadstoffe, wie Dioxine und polycyclische Moschusverbindungen - im Boden angesehen /LfU BW 2003/.

Zur möglichen Verfrachtung in das **Grundwasser** sind für Organozinnverbindungen sehr wenige und widersprüchliche Daten zu erhalten /Kollotzek et al. 1998/.

Durch die Maßnahmen zur Verringerung des Einsatzes von TBT in Antifoulingfarben ist in der **Wasserphase von Fließgewässern und insbesondere von Seen** ein deutlicher Rückgang der Belastung zu verzeichnen /Fent 1998, Bätischer et al. 1999/. Höhere Gehalte werden weiterhin an der Küste, so an der Ostseeküste, verursacht durch Werften, gemessen. Die Konzentrationen in der Wasserphase sind gerade bei Bootshäfen durch einen ausgeprägten Jahresgang (hohe Konzentration im Frühjahr durch das Einsetzen frischgestrichener Boote) gekennzeichnet /Kalbfus et al. 1991/. Die Gehalte an TPhT sind durch den Einsatz als Pestizid nicht signifikant erniedrigt /UBA 2001a/.

Im Unterschied zur Wasserphase sinken die TBT-Gehalte in **Seesedimenten** in den letzten Jahren nicht spürbar. Ein Abbau ist durch den überwiegend anaeroben Charakter der Sedimente erschwert. Aus diesen Quellen ist also weiterhin unter bestimmten Bedingungen, z.B. bei einer Hafensanierung, mit Belastungen zu rechnen /Fent 1998/.

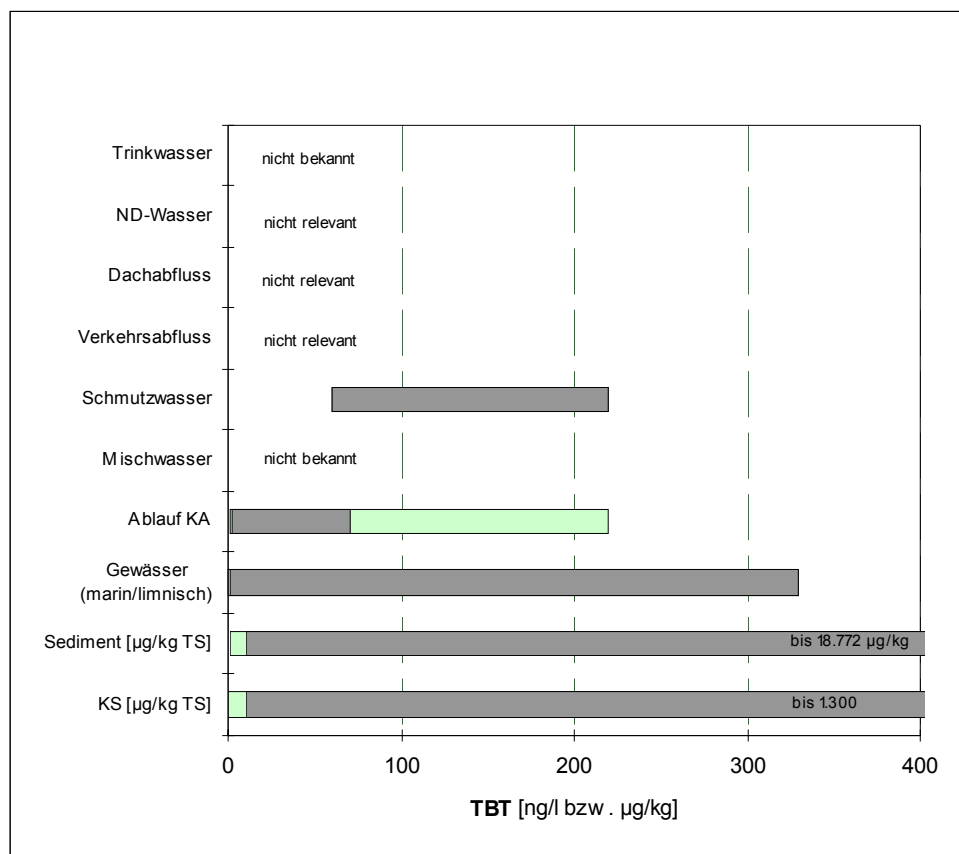


Abbildung 4-58: Aufkommen von TBT in verschiedenen Matrices. Schmutzwasser (n=3); Ablauf KA (n=5); Gewässer (n=10); Gewässersedimente (n=12); Klärschlamm (KS) (n=12)

Die in Abbildung 4-58 zusammengefassten Konzentrationsdaten für TBT zeigen den signifikanten Rückgang der TBT-Konzentrationen vom Schmutzwasser bis zum Ablauf der Kläran-

lage. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Konzentrationen in den Gewässern gegenwärtig höher als die Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen liegen (siehe auch Tabelle 62 in Anhang A.2). Bis jetzt sind also noch die Direkteinträge durch Schiffsfarben signifikant. Ebenfalls erhöhte TBT-Konzentrationen werden in den Feststoffmatrices Sediment und Klärschlamm gefunden.

Fazit

Die gewässertoxikologische Relevanz von Zinnorganyle, insbesondere der TBT – Verbindungen, ist durch die androgenen Wirkungen und die ausgeprägte Ökotoxizität gegeben.

Die hauptsächliche Verwendung von zinnorganischen Verbindungen (TBT) in Schiffsfarben ist stark rückläufig in Europa aufgrund verschiedener Anwendungsbeschränkungen. Durch den Einsatz von TBT, aber auch der weiteren Verbindungen DBT, MBT und TPhT in anderen Bereichen (Textilschutzmittel, PVC-Stabilisator, agrarisches Biozid u.a.) treten Zinnorganyle weiterhin in Wassermatrices auf.

Dies wird bestätigt durch neuere Untersuchungen in Seesedimenten, die immer noch hohe Gehalte an organischen Zinnverbindungen zeigen.

Die Frage nach den Alternativen zum Schiff-Antifouling mit Zinnorganyle ist offen. Antifoulingmaßnahmen bei Schiffen gelten als grundsätzlich sinnvoll zur Verringerung des Treibstoffverbrauchs. Als Ersatzstoffe werden Kupferverbindungen oder andere Pestizide, z.B. Diuron, verwendet, wobei die Folgen dieses Eintrages gegenwärtig nicht weiter betrachtet werden. Weitere Alternativen sind das sog. Silikonantifouling oder ein elektrochemischer Bewuchsschutz /UBA 2000b/. Bei dieser und den vorher genannten Methoden tritt möglicherweise ein neues Problem auf. Im Unterschied zur Anwendung von TBT wird ein stärkerer Bewuchs der Schiffsflächen durch eine größere Artenzahl von Organismen festgestellt. Diese werden bei schnell fahrenden größeren Booten abgelöst und können so über weite Entfernungen in die Nordsee gelangen. Die Folgen dieser schon als „Bioinvasion“ bezeichneten Einschleppung von Fremdarten kann bislang nicht abgeschätzt werden /Nehring 2001/.

In Kläranlagen reichern sich Zinnorganyle im Klärschlamm an, nur ein geringer Anteil wird biologisch abgebaut. Aus dem Abwassersystem werden vorwiegend die Monobutylzinn-(MBT), Dibutylzinn-(DBT) und die Dioctylzinnverbindungen ausgetragen, das TPhT stammt eher aus dem Einsatz als Biozid. Damit kann TPhT auch über den Abfluss von unbefestigten Flächen in die Gewässer gelangen.

Die Anwendungsbeschränkungen gelten gegenwärtig nur für TBT, nicht aber für DBT und MBT, die nach neueren Untersuchungen eine vergleichbare toxikologische Relevanz aufweisen.

Da der Direkteintrag in Gewässer durch Schiffsfarben durch Verbote rückläufig ist, rücken die Emissionen aus Kläranlagen und Mischwasserentlastungen zukünftig stärker in den Vordergrund.

4.5.12 Phthalate/ Phthalsäureester

Die Phthalate umfassen eine Gruppe von verschiedenen Verbindungen eines Esters der Phthalsäure (siehe Abbildung 4-59). Bedeutsam sind diejenigen Verbindungen, bei denen beide Carboxylketten mit identischen Alkoholen verestert sind. Die Einzelkongenere weisen je nach Seitengruppe unterschiedliche chemische Eigenschaften und Wirkungen auf. Generell sind Phthalsäureester mit Ausnahme der kurzkettigen Spezies (z.B. DEP) relativ wenig flüchtig und wasserlöslich, damit ist auch eine hohe Lipophilie gegeben. Als echte Massenprodukte der Industrie, das gilt insbesondere für DEHP, werden sie vielfältig in die Umwelt abgegeben und gelten heute als ubiquitär vorkommend. Die Abbaubarkeit ist unterschiedlich je nach Einzelsubstanz (s.u.). Chemisch gesehen ist die Estergruppe generell hydrolyisierbar in Abhängigkeit von den Seitengruppen.

Die Analytik ist durch die leichte Artefaktbildung (bis zu 15 mg/l) durch Laborplastik und Chemikalien sehr schwierig. Höhere Werte in Umweltmedien vor 10-20 Jahren werden zum Teil der falschen Analytik zugeordnet /URömp 2000/. Es bedarf daher einer besonderen Sorgfalt bei der Probenaufbereitung und –bestimmung.

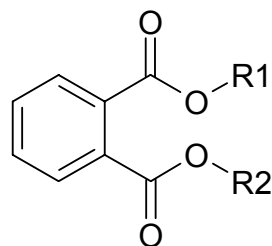


Abbildung 4-59: Grundstruktur der Phthalsäureester

DEHP	R1= 2-Ethylhexyl	DMP	R1= Methyl
	R2= 2-Ethylhexyl		R2= Methyl
BBzP	R1= Benzyl	DEP	R1= Ethyl
	R2= Butyl		R2= Ethyl
DBP	R1= Butyl	DOP	R1= Octyl
	R2= Butyl		R2= Octyl

Wichtige Stoffeigenschaftsgrößen von einigen Phthalaten /URömp 2000, Rippen 1987, Koch 1989, ATV-DVWK 2003b/

	DEP	BBzP	DBP	DEHP	
log K _{ow}	2,3-2,9	4,25	4,61	7,64	
Wasserlöslichkeit	600	2,9	12	0,05-0,5	[mg/l bei 20°C]

Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben

Am häufigsten sind Regelungen für das DEHP vorhanden. Daneben werden vom Umweltbundesamt auch das BBzP und das DBP als prioritäre Stoffe eingestuft /UBA 2001/. DEHP ist in die von der EU verfassten Liste für Stoffe mit Beweismaterial für endokrine oder potenziell endokrine Wirkungen aufgenommen worden /EU Kommission 1999/.

Tabelle 4-50: Rechtliche Regelungen und andere Vorgaben für DEHP

Regelung	Einzelsubstanz DEHP	Literatur
EU, Gewässer, Aufnahme in die Liste der "priority substances" der EG-Wasserrahmenrichtlinie	DEHP als zu überprüfender prioritärer gefährlicher Stoff eingestuft	/EU Kommission 2001a/
EU, Gewässer, AA EQS AA EQS: annual average environmental quality standard for inland water	DEHP 1,3 µg/l	/RL-EC/QS 2004/
Österreich, Gewässer UQN (Umweltqualitätsnorm)	DEHP 8 µg/l	/AK CHÜZ 2003/
Canada, Gewässer (guideline limit)	DEHP 0,6 µg/l	/Makepeace et al. 1995/
USA, Ablauf KA, Vorschlag der US-EPA für Direkteinleiter	DEHP 100-150 µg/L	/Reich und Campell 1985, zitiert in Rippen 1987/
EU, Klärschlamm, Vorschlag: „Working document on sludge“	DEHP 100 mg/kg TS	/EU 2000a/
DK, Klärschlamm Standard bis 1997 bis 2000	DEHP < 100 mg/kg TS < 50 mg/kg TS	/Ministry of Environment and Energy, Danish Environmental Protection Agency 1997/
NL, Boden, Interventionswert	Summe Phthalate < 60 mg/kg TS	/van den Berg 1995, zitiert in ATV-DVWK 2003b/
NL, Grundwasser, Interventionswert	Summe Phthalate < 5 µg/l	/van den Berg 1995, zitiert in ATV-DVWK 2003b/
USA, Trinkwasser (max. conc.)	DEHP 6 µg/l	/Makepeace et al. 1995/

Wirkungen

Bei den Untersuchungen über mögliche Wirkungen von Phthalaten existiert eine Vielzahl von sich widersprechenden Ergebnissen. In der Tendenz weisen Phthalate mit längeren und verzweigten C-Seitenketten geringere toxische Wirkungen auf als diejenigen Verbindungen mit kürzeren Seitenketten /Kollotzek et al. 1998/.

Akute **säugertoxische Wirkungen** sind in der Regel wegen der schnellen Metabolisierung von geringer Bedeutung. Die Aussagen zur möglichen carcinogenen Wirkung sind widersprüchlich. Nach der Einschätzung der EPA in den USA gilt DEHP als wahrscheinlich krebserzeugend am Menschen. In Deutschland wird die gleiche Meinung vertreten, allerdings wird

bei Einhaltung der MAK-Werte davon ausgegangen, dass DEHP nicht dazu beiträgt, das Krebsrisiko zu erhöhen. Mechanistisch fungiert das DEHP möglicherweise als Tumorpromotor - beobachtet im Tierversuch mit hohen Dosen -, aber nicht als eigentlicher Auslöser /Kollotzek et al. 1998/. Untersuchungen zur möglichen teratogenen Wirkung und Schädigung des Reproduktionssystems durch Phthalate sind ebenfalls widersprüchlich. Eine Beeinträchtigung für den Menschen wird lediglich bei beruflich exponierten Personen für möglich gehalten. Eine weitere gefährdete Personengruppe sind Empfänger von Blutkonserven oder Dialysepatienten, da aus dem verwendeten Schlauchmaterial erhebliche Mengen an Phthalaten freigesetzt werden können /Kollotzek et al. 1998/.

Insgesamt ist eine Beurteilung der Wirkungen von Phthalaten am Menschen schwierig, da sie einerseits im Säugerorganismus schnell metabolisiert werden, andererseits eine Lipidspeicherung möglich ist, die eine nachfolgend geringe Metabolisierung zur Folge hat.

Bei den Einzelverbindungen DPP, BBzP und DEHP besteht der Anfangsverdacht auf eine endokrine Wirkung, aber auch hier werden sehr divergierende Ergebnisse publiziert. Hervorzuheben ist, dass die mögliche endokrine Wirkung wesentlich geringer (Faktor 10^6) als bei den natürlichen Hormonen ist /Helmreich 2001/. In einer Studie von Stahlschmidt-Allner et al. /1997/ wird darauf hingewiesen, dass ein Metabolit von DEHP - das Mono(2-ethylhexyl)phthalat (MEHP) - ein endokrines Potenzial hat. Nach der Einstufung der EU gilt DEHP als Substanz, deren hormonähnliche Wirkung nachgewiesen ist /EU Kommission 1999/.

Akute Wirkungen an **aquatischen Organismen** werden erst bei sehr hohen Konzentrationen beobachtet. So liegen die LC_{50} - und EC_{50} -Werte für das DEHP bei 0,32 bis über 700 mg/l, für das DBP betragen sie 0,84 bis 3,4 mg/l /Kollotzek et al. 1998/. Dementsprechend wird das DEHP in WGK 1 als schwach wassergefährdend und das DBP in WGK 2 als wassergefährdend eingestuft.

Chronische Wirkungen an Gewässerorganismen werden für das DEHP ab 3 µg/l und das BBP ab 220 µg/l beobachtet /Makepeace et al. 1995/. Der NOEC-Wert für DEHP in Muscheln von 42 µg/l führt zu einem PNEC-Wert von 4,2 µg/l /Fromme et al. 2002/. Beim DBP wird, ausgehend vom NOEC-Wert an Forellen von 100 µg/l, ein PNEC-Wert von 10 µg/l berechnet /Fromme et al. 2002/. In ähnlichen Größenordnungen liegen die von Braun et al. /2001/ genannten PNEC-Werte (DEHP: 10 µg/l; DBP: 10 µg/l).

Insgesamt kann für das DEHP gefolgert werden, dass die akute Säugertoxizität gering ist, aber ein Verdacht auf estrogene Wirkung besteht. Die Ökotoxizität an aquatischen Organismen kann als mittel bis hoch eingestuft werden.

Nach seiner Relevanz für Klärschlamm wird das DEHP wegen hoher Gehalte und der geringen Wasserlöslichkeit in Klasse I (Stoffe mit vorrangiger Relevanz) eingestuft /UMK-AG 1997/.

Herkunft, Aufkommen und Verteilung

Phthalate werden aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften (chemische Stabilität, farblos, geruch- und geschmacklos) und ihrer einfachen großtechnischen Produktion in großen Mengen hergestellt. 1993 wurden ca. 400.000 t in Deutschland produziert, davon entfielen allein ca. 260.000 t auf das DEHP und ca. 21.000 t auf das DBP /Kollotzek et al. 1998/. Zu etwa 90 % werden Phthalate als Weichmacher für Polymere (Weich-PVC: Bodenbeläge, Weichfolien,

sonstige beschichtete Materialien) verwendet. Die restlichen 10 % werden in Kosmetikprodukten, in der Papierindustrie, in Nahrungsmittelverpackungen und in Medizinplasten (z.B. Schläuche) eingesetzt. Durch ihren Einsatz in Lebensmittelverpackungen werden vereinzelt hohe Gehalte in Lebensmitteln gefunden. Produktionstechnisch bedeutsam sind neben dem DEHP und dem DBP die Verbindungen DIOP, DINP und DIDP /Kollotzek et al. 1998/.

80 % aller Phthalateinträge in die Umwelt stammen aus diffusen Quellen von fertigen PVC-Weich-Produkten; viele dieser Produkte werden im Freien verwendet. Deshalb erfolgt der Transport vorwiegend über die Hydrosphäre und die Atmosphäre. Der direkte und indirekte photolytische Abbau spielt keine bedeutende Rolle, allerdings gibt es dazu auch widersprüchliche Aussagen /Kollotzek et al. 1998/. Unterschiede treten auch bei Auswertung der Ergebnisse zur biologischen Abbaubarkeit von Phthalaten auf. Tendenziell scheint die Abbaubarkeit unter aeroben Bedingungen besser als unter anaeroben zu sein, doch bestehen auch deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Einzelverbindungen (s.u.). Eine Anreicherung bei wirbellosen aquatischen Organismen wird beobachtet, allerdings tritt bei höheren Lebewesen (Fischen) eine rasche Metabolisierung ein. Deshalb ist die Anreicherung von Phthalaten in der gesamten Nahrungskette nicht so ausgeprägt wie bei anderen persistenten organischen Schadstoffen (z.B. DDT, PCB) /Kollotzek et al. 1998/.

In die **Abwasserentsorgungssysteme** gelangen Phthalate z.B. bei der Fahrzeugwäsche, beim Ablaugen von Bodenbelägen und Wandbezügen sowie Textilien mit PVC-Bedruck /Thornton et al. 2001/.

In **Kläranlagen** sind die Verteilungs- und Eliminationswege der verschiedenen Einzelverbindungen sehr unterschiedlich (siehe Tabelle 4-51).

Tabelle 4-51: Bilanzierung zudosierter Phthalate in einer biologischen Abwasserreinigung [% der zudosierten Menge] /Kollotzek et al. 1998/

Verbindung	Primärschlamm [%]	Überschussschlamm [%]	Ablauf [%]	Abbau [%]
DEHP	63	39	21	0
DBP	39	11	6	44
DMP	0,3	2	2	95

Während beim DEHP fast kein biologischer Abbau festzustellen ist, konnte für die Verbindungen mit kürzeren Seitenketten (DBP, DMP) ein deutlich höherer biologischer Abbau ermittelt werden. Ein Hauptteil der DEHP-Fracht verbleibt im Klärschlamm der Kläranlage.

Höhere biologische Abbauraten werden in einer neuen Studie aus Finnland genannt. In einer Kläranlage (250.000 E) konnten 94 % der DEHP-Zulaufbelastung zurückgehalten werden, davon entfielen 29 % auf den biologischen Abbau in der Belebung. Die Autoren weisen auf einen biologischen Abbau bei der Schlammfäulung hin. Der Klärschlamm stellt auch hier eines der Hauptaufnahmekompartimente dar /Marttinen et al. 2003a/.

Für die Gruppe der Phthalate werden der biologische Abbau und die Feststoffverfrachtung als wichtige Rückhaltemechanismen in Kläranlagen angesehen /Banat et al. 1999, Staples et al. 1997, beide zitiert in Langford und Lester 2003/.

In Japan wurde eine Untersuchung zur Verteilung von Phthalaten (DEHP) in 27 Kläranlagen durchgeführt. Die höchste Elimination wurde nach der Vorklämung ermittelt. Die gesamten Rückhalteleistungen lagen im Sommer und Winter bei 92 bis 98 % für das DEHP /Nasu et al. 2001/.

In Modellen zur Abbildung der Umsetzungsvorgänge in Kläranlagen wird entsprechend den hohen $\log K_{ow}$ -Werten von Phthalaten der Rückhalt - bis über 90 % bezogen auf den Vergleich zwischen Zu- und Ablauf der Kläranlage - vorwiegend der Feststoffentnahme zugeordnet. In diesen Modellrechnungen wird davon ausgegangen, dass nahezu kein biologischer Abbau von Phthalaten in Kläranlagen stattfindet /Byrns 2001/.

Diese Erkenntnis führte zu umfangreichen Messprogrammen in **Klärschlämmen**; insbesondere in kommunalen Klärschlämmen steht die Verbindung DEHP im Vordergrund. Die Konzentrationen sanken in der Vergangenheit kontinuierlich, allerdings ist hierbei nicht klar, ob die in älteren Messprogrammen erhöhten Werte durch bestimmungsmethodische Probleme (Artefaktbildung) erklärbar sind.

In neuen Untersuchungen an Klärschlämmen aus Nordrhein-Westfalen wurde das DEHP in höheren Mengen (10 bis 100 mg/kg TS) als das DBP (0,1 bis 1 mg/KG TS) gefunden; alle Werte liegen unter der neuen DEHP-Vorgabe der EU (Working-Document) von 100 mg/kg TS /Stock et al. 2002/.

Der **Boden** gilt als Senke für Phthalate; viele Untersuchungen bestätigen die schnelle Metabolisierung, insbesondere unter aeroben Bedingungen. Als Hintergrundkonzentration in Böden werden Gehalte von 0,6 bis 1,5 mg/kg TS genannt, die sich durch die Adsorptionsneigung der Phthalate ergeben /Kollotzek et al. 1998/. Höhere DEHP-Gehalte in Böden werden auf denjenigen Flächen gefunden, die mit extrem hohen Klärschlammgaben beaufschlagt werden /Vikelsee et al. 2002, zitiert in ATV-DVWK 2003b/. Der Eintrag in das Grundwasser wird als gering eingeschätzt. Allerdings wurde eine geringe Verlagerung durch Makroporeneinfluss oder durch Komplexbildung mit Huminstoffen beobachtet /Kollotzek et al. 1998/.

Besonders hohe Konzentrationen an Phthalaten konnten in **Sickerwässern** aus Deponien nachgewiesen werden /Marttinen et al. 2003b/. Demgegenüber wurden in anderen Untersuchungen nur geringe Austräge festgestellt /Kollotzek et al. 1998/. Auch in dieser Matrix scheint die Beachtung einer sorgfältigen kontaminationsfreien Analytik von besonderer Bedeutung zu sein.

Als mögliche Eintragspfade in **Fließgewässern** werden vorwiegend die feuchte atmosphärische Deposition und nicht die Einleitung aus Kläranlagen genannt /LUA NRW 2001b/. Braun et al. /2000 und 2001/ fanden in deutschen Oberflächengewässern häufig DEHP-Gehalte über 1 µg/l. Dabei sind die Konzentrationen in Fließgewässern in den letzten 10 Jahren nahezu konstant geblieben /ATV-DVWK 2003b/. Ein Zusammenhang zwischen erhöhten Fließgewässerkonzentrationen und einer höheren Einwohnerzahl wird erörtert.

Die mittleren Konzentrationen von DEHP in verschiedenen Matrices sind in Abbildung 4-60 wiedergegeben (siehe auch Tabelle 63 im Anhang A.2). Auffällig ist, dass nur wenige Daten für Oberflächenabflüsse verfügbar sind, obwohl vieles darauf hinweist, dass DEHP in dieser Abflussart vermehrt auftritt. Auffällig sind auch die großen Schwankungsbreiten bei der Abflussart Schmutzwasser und dem Ablauf von Kläranlagen sowie den Oberflächengewässern.

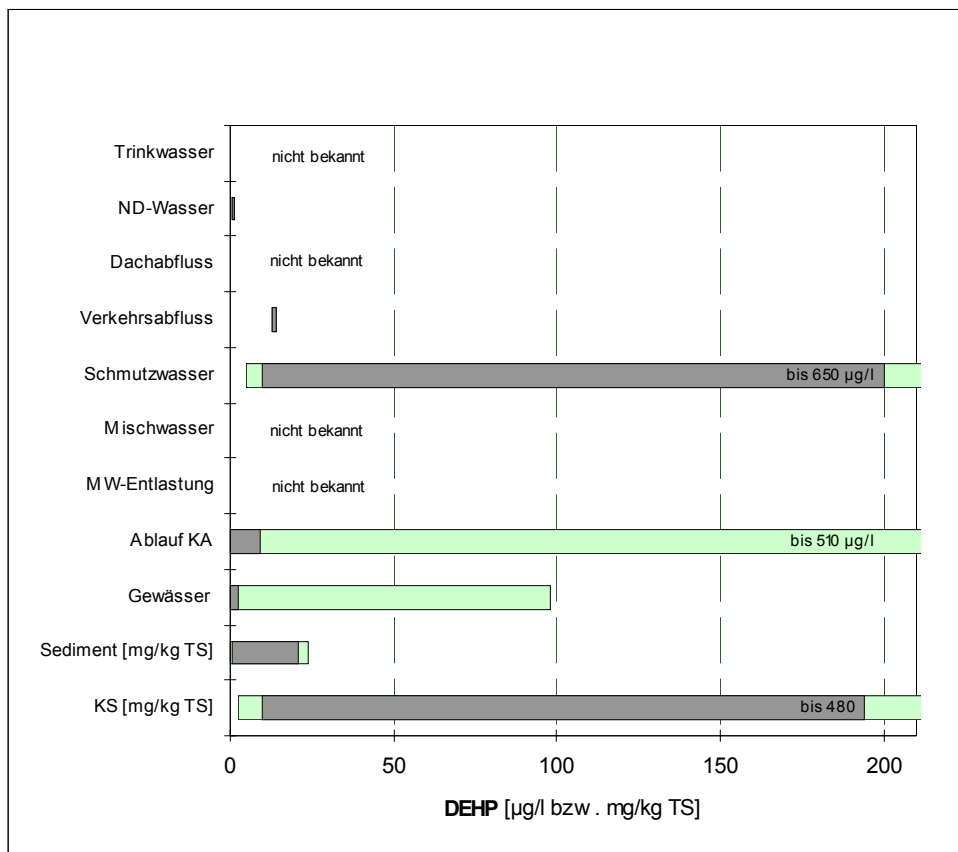


Abbildung 4-60: Aufkommen von DEHP in verschiedenen Matrices. Niederschlagswasser (n=3); Verkehrsflächenabfluss (n=1); Schmutzwasser (n=6); Ablauf KA (n=11); Gewässer (n=6); Gewässersediment (n=6); Klärschlamm (KS) (n=13)

Fazit

Bei den Phthalaten steht die **Einzelverbindung DEHP** wegen der hohen Produktionszahlen und der höheren Persistenz im Vordergrund. Für den Menschen scheint das Gefährdungspotenzial dieser Substanzgruppe nach jetzigem Kenntnisstand - von Ausnahmen, besonders exponierten Personengruppen, abgesehen - vergleichsweise gering zu sein.

Bei industriellen Kläranlagen kommen Phthalate in bedeutsamen Mengen vor, allerdings werden sie zu einem Großteil zurückgehalten (> 70 %). Dies geschieht vorwiegend durch die Adsorption an den Klärschlamm. Da die Phthalat-Konzentrationen in Abläufen von kommunalen Kläranlagen zum Teil unter den Fließgewässerkonzentrationen liegen, wird der Eintrag

über Kläranlagen in Gewässer als moderat eingestuft. Eine besondere Bedeutung wird der atmosphärischen Nassdeposition zugesprochen /Oberdörfer et al. 2000/.

Völlig unklar ist die Belastung der Mischwasserabflüsse und Mischwasserentlastungen; hier könnten die Einträge aus den Oberflächenabflüssen, bedingt durch atmosphärische Deposition, wirksam werden. Erste Hinweise auf diesen Eintragspfad liefern erhöhte DEHP-Gehalte in Flusssedimenten in Abstrom von Mischwasserentlastungen /Iannuzzi et al. 1997/.

Insgesamt finden sich höhere Belastungen an DEHP in Feststoffen des aquatischen Systems. So enthalten Sedimente aus Regenbecken zur Behandlung von Autobahnabflüssen extrem hohe Konzentrationen /MUNLV 2004/. Hierbei wäre zu untersuchen, welche Quellen (möglicherweise der Unterbodenschutz von Kraftfahrzeugen) dafür verantwortlich sind.

Der von Fromme et al. /2002/ aufgestellte PNEC-Wert für DEHP (4,2 µg/l) wird von einigen Messwerten in deutschen Gewässern erreicht, allerdings ist die Datenlage sehr heterogen (Schwankungen bis zu drei Größenordnungen).

Die Verbindungen DBP und BBP kommen entsprechend ihren Einsatzmengen in wesentlich geringeren Konzentrationen vor. Der PNEC-Wert für DBP wird nur selten von Aufkommensgehalten in Gewässern und Kläranlagenabläufen erreicht. In Gewässern werden neben der atmosphärischen Deposition auf lokaler Ebene Einträge aus Deponien als relevant diskutiert /Fromme et al. 2002/.

Zukünftig sollten Wirkungsdaten von weiteren Einzelverbindungen (z.B. DINP und DIDP), die bereits jetzt in hohen Konzentrationen in Klärschlämmen auftreten, erhoben werden /Kollotzek et al. 1988/.

Grundsätzlich ist eine Reduktion der Belastungen im Abwassersystem nur durch eine Verminderung des Verbrauchs an Weich-PVC oder durch einen teilweisen Ersatz der Phthalate in PVC durch andere Weichmacher zu erreichen.

4.6 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Aus den Ausführungen des Kapitels 4 wird deutlich, dass die Emissionen der Abwassersysteme eine signifikante Belastung für oberirdische Gewässer darstellen können. Die Auswertung der verfügbaren Messprogramme zeigt allerdings eine hohe Diversität im Bereich des Aufkommens von Stoffen.

Die Bedeutung der verschiedenen Austragspfade hängt stark von der Herkunft und den Eigenschaften der jeweils betrachteten Stoffe ab. So konnte bei den vorwiegend **schmutzwasserbürtigen** und gering abbaubaren Verbindungsklassen, z.B. einigen Humanarzneimitteln und EDTA, gezeigt werden, dass im **Kläranlagenablauf** beachtliche Stoffkonzentrationen vorkommen. Andere schmutzwasserbürtige Stoffe werden durch ihre Stoffeigenschaften (möglicher biologischer Abbau, Feststofftransport) in höherem Maße in der Kläranlage zurückgehalten. Je nach Art des Rückhaltes können dabei Stoffe unterschieden werden, die sich vorwiegend im Klärschlamm anreichern (z.B. Tributylzinverbindungen) und solche, die einem echten biologischen Abbau im Abwasserreinigungsprozess unterliegen (z.B. NTA). Für die erstgenannte Gruppe findet also lediglich eine Stoffverteilung in den Klärschlamm statt. Bei dessen landwirtschaftlicher Verwertung würde dann das Boden-Grundwasser-System mit diesen Stofffrachten belastet.

Die überwiegend **oberflächenbürtigen** Substanzen, wie Schwermetalle und PAK, finden sich in hohen Gehalten in den Oberflächenabflussarten (z.B. Straßenabflüsse) wieder. In den Emissionen der Abwassersysteme treten sie sehr unterschiedlich auf. Ein wichtiger Einflussfaktor ist die Art des Entwässerungssystems. Im Mischsystem sind bedeutende Belastungen im **Mischwasserentlastungsabfluss** denkbar und teilweise durch Messungen belegt (z.B. Schwermetalle, PAK). Im Trennsystem werden Oberflächenabflüsse in einem Regenwasserkanal abgeführt; die hierin potenziell enthaltenen Stoffbelastungen gelangen durch die **Regenwasserkanalauslässe**, ggf. nach einer Behandlung, in die Gewässer.

Das Spektrum der emittierten Substanzen reicht von ubiquitär auftretenden Verbindungen, z.B. Nitrophenolen, bis hin zu örtlich eingetragenen Substanzen (z.B. Landwirtschaftherbizide), die regional und saisonal in stark schwankenden Konzentrationen auftreten.

Entsprechend diesen Belastungen wurden für viele Stoffe/Stoffgruppen in den letzten Jahren **Maßnahmen zur Verminderung an der Quelle** ergriffen, z.B. für TBT, Atrazin und nonylphenolische Verbindungen. Die hierzu erlassenen Produktions- bzw. Anwendungsverbote und -beschränkungen, bis hin zu freiwilligen Selbstverpflichtungen, zeigen bei einigen Stoffen (z.B. nonylphenolische Verbindungen) bereits Auswirkungen auf die messbaren Stoffkonzentrationen in bestimmten Matrices.

Demgegenüber konnte an den Herbiziden gezeigt werden, dass nicht zugelassene Wirkstoffe weiterhin in Matrices des Wasserkreislaufes auftreten. Selbst bei der erfolgreichen Reduktion der Stoffeinträge ist auch zukünftig mit Belastungen von bestimmten Stoffen, z.B. PAK, Schwermetallen, aus den sogenannten „Gedächtniskompartimenten“ des Wasserkreislaufes zu rechnen. Dies sind vorwiegend die Feststoffmatrices Gewässersedimente und Boden.

Es ist festzustellen, dass für einige Stoffe bzw. Stoffgruppen (z.B. Feststoffe, CSB, Nährstoffe, Schwermetalle) relativ viele und verlässliche Daten vorliegen. Für bestimmte Matrices, z.B. die Mischwasserentlastung, und viele andere in Gewässervorgaben aufgeführte Verbindungen trifft dies nur bedingt zu. Das gilt insbesondere für die in dieser Arbeit vorwiegend betrachteten organischen Schadstoffe. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit weiterer Messungen in der Zukunft. Allgemeine Empfehlungen und mögliche zu beachtende Einflussfaktoren werden in dem folgenden Exkurs zusammengefasst.

4.7 Exkurs: Allgemeine Empfehlungen für Untersuchungsprogramme in den Abwasserentsorgungssystemen (Schwerpunkt Entwässerungssystem)

Die unzureichende Dokumentation von Messdaten der Untersuchungsprogramme ist ein oft festzustellendes Problem, das einen Vergleich der Daten erschwert und die Übertragbarkeit der Untersuchungsergebnisse einschränkt. In Veröffentlichungen zu Messprogrammen fehlen vielfach Angaben zum Einzugsgebiet, zu den angewendeten Bestimmungsmethoden sowie zur Methodik der Auswertung.

Für zukünftige Messprogramme ist eine sorgfältige Festlegung der Untersuchungsziele und - daran angepasst - der Konzeption der Untersuchungsmethodik notwendig. In der folgenden Aufstellung werden häufig auftretende Problembereiche und Schwierigkeiten bei der Konzeption von Messprogrammen im Abwassersystem beschrieben, gemessen am Anspruch, aus dem Vergleich mehrerer Messprogramme möglichst repräsentative und übertragbare Stoffbelastungsdaten zu gewinnen. Durch den fehlenden Stoffbezug können diese Ausführungen lediglich einen allgemeinen Charakter haben. Neben der Kläranlage sollen schwerpunktmäßig die Komponenten Kanalnetz und Regenentlastungsbauwerke betrachtet werden.

Zunächst ist zu betonen, dass die Stoffverteilungs- und Umsetzungsprozesse in einem Abwasserentsorgungssystem **hoch komplex** sind und auf Grund des **Vielstoffcharakters** vielen Interdependenzen unterliegen. Bei niederschlagsbedingten Abflüssen kommen stochastische Einflüsse auf Quantität und Qualität der entstehenden Abflüsse hinzu.

Der **Kenntnisstand über das Stoffaufkommen und die -verteilung** in Abwasserentsorgungssystemen ist extrem unterschiedlich.

Bedingt durch die Abwasserabgabe wurden in Deutschland **Kläranlagen** bereits früh intensiv untersucht.

Demgegenüber ging es im **Kanalnetz** lange Zeit nur um das korrekte Erfassen von Abflussmengen und um das Verhalten von Feststoffen; erst in letzter Zeit werden auch - zunehmend detailliert - stoffliche Belange berücksichtigt.

Allgemein sind Messungen in den Abwasserentsorgungssystemen sowohl **zeitaufwendig** als auch **kostenaufwendig**; dies gilt insbesondere für niederschlagsbedingte Abflüsse. Hier

sind auf Grund der meteorologischen Bedingungen und der fehlenden Repräsentativität eines Niederschlagsjahres oft lange Untersuchungszeiten zu veranschlagen.

Schwierigkeiten beim Datenvergleich liegen häufig darin begründet, dass die **Ziele von Untersuchungsstudien divergieren** bzw. in der Dokumentation **nicht klar definiert** sind.

Auch stehen manche **Daten nicht zur Verfügung**, weil sie nicht veröffentlicht werden. In den **Dokumentationen von Messprogrammen** kommt die Beschreibung der Arbeitsschritte Probennahme, Aufbereitung und Analytik meist zu kurz.

Für beide Teilsysteme, Kanalnetz und Kläranlage, gilt, dass im Hinblick auf die stofflichen Anforderungen der Oberflächengewässer nicht immer eine zielgerichtete Stoffparameterauswahl vorgenommen wird. So stimmen die immissionsbezogenen Qualitätsparameter, z.B. organische Schadstoffe im Gewässer, oft nicht mit den gemessenen Parametern in den Emissionen, z.B. Summenparameter CSB in der Mischwasserentlastung, überein.

Ferner werden für die Komponenten Kläranlage und Kanalnetz uneinheitliche Messgrößen ausgewählt, was die Gesamtbetrachtung als ein Abwassersystem erschwert. Auffällig ist eine Fokussierung auf einfache und kostengünstig zu ermittelnde Parameter (z.B. CSB) /Welker und Schmitt 2001/.

Im **Kanalnetz** werden vielfach die auf die Wassermengen bezogenen Kenngrößen, Wasserstand und Abfluss, untersucht /Vanrolleghem et al. 1999/. Zur Untersuchung der Qualität von Kanalabflüssen werden immer häufiger die mit online-Technik messbaren Parameter (z.B. Sauerstoff, Temperatur) verwendet. Es werden verstärkt Trübungssonden zur Abbildung des AFS und UV-Absorptionssonden zur Bestimmung des CSB eingesetzt. Um eine Aussage über Ionen wie das Ammonium zu erhalten, werden vielfach Leitfähigkeitsmessgeräte verwendet.

Seltener sind dagegen Messprogramme im Kanalbereich, bei denen mit Hilfe von Probennehmern gearbeitet wird und im Labor Stoffe bzw. Stoffparameter bestimmt werden. Hier stehen die Feststoffparameter und der CSB im Vordergrund. Wegen ihrer Herkunft von Oberflächen werden vereinzelt auch Schwermetalle gemessen.

In der **Kläranlage** dominieren neben der Abflussmessung die Messungen einfach zu bestimmender Qualitätskenngrößen wie Sauerstoffgehalt, Trübung, Temperatur, pH-Wert und Redoxpotenzial. Zur Sicherstellung eines ordnungsgemäßen Betriebes werden häufig auch die Absetzbarkeit und die Sichttiefe in der Nachklärung bestimmt. Da bei den Kläranlagen die Nährstoffelimination im Mittelpunkt des Interesses steht, werden ferner die Nährstoffverbindungen Ammonium, Nitrat und Phosphat betrachtet. Des Weiteren werden beispielsweise in Deutschland im Ablauf aus abgaberelevanten Gründen die Parameter CSB und BSB bestimmt. Erst in letzter Zeit gewinnen, bedingt durch Positivbefunde in Fließgewässern, vermehrt Messprogramme zur Erfassung von organischen Schadstoffen in Kläranlagenabläufen an Bedeutung.

Aus den dargestellten Problemen wird ersichtlich, dass die Ableitung von allgemeingültigen Empfehlungen schwierig ist. Vielmehr ist der Erfolg von Messprogrammen von vielen Einflussfaktoren abhängig. Exemplarisch werden nachfolgend für das **Entwässerungssystem** die wichtigsten **Einflussfaktoren** und deren Auswirkungen auf bestimmte Kenngrößen beschrieben. Welche Einflussgrößen zu berücksichtigen sind und welcher Detaillierungsgrad

notwendig ist, hängt in hohem Maß vom Untersuchungsziel ab. Zur genauen Definition der **Zielsetzung einer Untersuchung** sind die folgenden allgemeinen Fragen zu klären:

- Festlegung der maßgeblichen **Immissionsmatrix** (Zielkompartiment), (z.B. Fließgewässer bei Mischwasserentlastung, Boden bzw. Grundwasser bei Versickerung)
- Bestimmung der maßgeblichen **Emissionsmatrix** (Abflussart, z.B. Oberflächenabfluss, Mischwasserabfluss, Ablauf der Kläranlage)
- Aufstellung der **Kriterien zur Beschreibung der Matrix** (z.B. Abflussmenge, Abflussqualität)
- Festlegung des vorrangig betrachteten **Zielorganismus** (z.B. Mensch, Gewässerorganismen) bei wirkungsbezogener Fragestellung
- Festlegung der **zeitbezogenen Kenngrößen** (z.B. Ganglinien von Einzelereignissen, Jahresentlastungsfrachten)

Nach der Festlegung eines Gesamtzieles und ggf. mehrerer Teilziele ist die detaillierte Auswahl einer **Untersuchungsmethodik** vorzunehmen. Neben den ortsspezifischen Gegebenheiten sind bei der Untersuchungsmethodik viele Einflussfaktoren zu berücksichtigen, die im Folgenden zusammengestellt werden. Bei der Festlegung der Untersuchungsmethodik ist es zunächst wichtig, alle Teilaspekte an das Untersuchungsziel anzupassen. Wichtige Teilschritte bei Untersuchungsprogrammen sind die Abflussermittlung, die Probennahme bzw. -analytik und die Ergebnisauswertung. Die größten Abweichungen ergeben sich bei der Probennahme und Probenvorbereitung (ca. 30 %), während die eigentliche Probenanalytik ca. 10 % ausmacht.

Bei der **Probennahme** sind

- das Probennahmekonzept (z.B. zeit- bzw. mengenproportional),
- die Auswahl der Örtlichkeit (z.B. vor/nach Straßenablauf),
- die Ereignisdefinition (Anfang/Ende),
- die angepasste Ansteuerung und
- die Auswahl von Schutzvorrichtungen (z.B. Siebkörbe) die wichtigsten Faktoren.

Bei der **Probenaufbereitung** sind alle Schritte der Vorbereitung zielgerichtet festzulegen und zu dokumentieren, z.B. Absetzzeiten, Filtrationsbedingungen, Homogenisierung. Bei der **Probenanalytik** ist die genaue Angabe einer verwandten DIN-Methode oder - bei Abweichung hiervon - eine detaillierte Beschreibung der Bestimmungsmethode erforderlich.

Wenn Frachten ermittelt werden sollen, müssen auch Abflüsse ermittelt werden. Die Abflussermittlung kann mit Hilfe von Niederschlagsabflussmodellen oder mit Messungen erfolgen. Aus dem Quotient von Frachtsumme und Abflusssumme aller gemessenen Ereignisse kann dann die sog. frachtgewogene mittlere Stoffkonzentration berechnet werden. Diese unterscheidet sich in der Regel deutlich von der rein arithmetisch ermittelten mittleren Stoffkonzentration.

Wird eine **Abflussmessung** durchgeführt, ist ebenfalls mit größter Sorgfalt vorzugehen, da auch hier hohe Fehlermöglichkeiten bestehen. Hinweise zur Auswahl und Genauigkeit von Messgeräten finden sich bei Uhl /1993/.

Ergänzend zu Messungen kann der **Niederschlagsabfluss (NA) mit Modellen** nachgebildet werden. Hierzu ist die detaillierte Bestimmung der befestigten bzw. abflusswirksamen Flächen sehr wichtig. Gebietsbegehungen und Luftbildaufnahmen können eine wertvolle Ergänzung sein. Die Niederschlagsbelastung muss möglichst realitätsnah abgebildet werden. Hier ist die Art der Niederschlagsdatenaufbereitung (z.B. Definition von Ereignissen, Verlustansätze) sorgfältig zu begründen und zu beschreiben. Dazu müssen NA-Modelle mit Messungen kalibriert und verifiziert werden, um eine möglichst genaue Abbildung des Niederschlagsabflusses zu erhalten. Mit dem so vorbereiteten Modell können dann Berechnungen zu Fragestellungen mit längerfristigen Zeithorizonten durchgeführt werden.

Weitere wichtige Teile der Untersuchungsmethodik sind die **Ergebnisauswertung und die Dokumentation**. Die Berechnungsweise (z.B. mittlere Konzentrationen arithmetisch oder frachtgewogen) sollte gut beschrieben sein. Des Weiteren sollten die Aussagekraft und die Grenzen der Ergebnisgröße (z.B. Jahresfrachten, Einzelereignisganglinie) erörtert werden.

Neben methodischen Einflussfaktoren können **ortsspezifische Gegebenheiten** die Ergebnisse von Messstudien beeinflussen. Gegliedert nach Einzugsgebiet und Entwässerungssystem sind es:

Einzugsgebiet

- **Allgemeine Kenngrößen** zur Beschreibung des Einzugsgebietes: Einwohnerzahl, Flächenkennzahlen (gesamte, kanalisierte, befestigte Fläche), Topografie
- **Nutzungsbezogene Kenngrößen (allgemeine Nutzung)**: Wohnbebauung, Mischgebiete, Industriegebiet, Einwohnerdichte
- **Nutzungsbezogene Kenngrößen (Verkehr)**: Verkehrsaufkommen, Bremsvorgänge, Straßenreinigung, Winterdienst
- **Sonstige Kenngrößen** zur Einschätzung der Verschmutzung: Vegetation, Bodenoberflächenverunreinigungen

Entwässerungssystem

- **Allgemeine Kenngrößen**: Kanalisationssystem, Gefälle, Fließzeit, Lage, Art und Spezifika der Regenentlastungsbauwerke
- **Abflusskennwerte**: Schmutzwasserabfluss, Fremdwasserabfluss
- **Besondere Kenngrößen**: besondere stoffliche Belastungen durch Indirekteinleiter, Belastbarkeit der Kläranlage, Grundwasserstand, Kanalablagerungen, Vorentlastung, Vermaschung

Die Auflistung lässt die große Vielzahl möglicher Einflussfaktoren erkennen. Deshalb ist es für zukünftige Messprogramme wichtig, möglichst standardisierte Untersuchungsmethodiken anzuwenden. Trotzdem sind weiterhin große Unterschiede in den Messergebnissen auf Grund der unterschiedlichen ortsspezifischen Einflussfaktoren zu erwarten. Dies dürfte auch in Zukunft die Übertragbarkeit von ermittelten stofflichen Belastungsgrößen, insbesondere den durch Niederschlag bedingten, erschweren.

5 Allgemeine Empfehlungen zur Schadstoffreduktion und Bewertung der Relevanz der betrachteten Stoffe bzw. Stoffparameter

Die Ergebnisse der vorangegangenen Erörterungen sowie der Simulationsstudien im Anhang zeigen eindeutig, dass Aussagen zum Aufkommen und zur Verteilung der Stoffe in den Abwasserentsorgungssystemen sehr stoffspezifisch sind. Entsprechend unterschiedlich sind mögliche Strategien und Maßnahmen zur Reduktion der Gewässerbelastung. Voraussetzung dafür ist eine Bewertung der Relevanz der betrachteten Stoffe bzw. Stoffparameter, die im Folgenden nach verschiedenen Kriterien vorgenommen werden soll.

Unabhängig von stoffspezifischen Handlungsweisen lassen sich einige grundlegende Empfehlungen zu Maßnahmen an der Quelle und in den Abwasserentsorgungssystemen aussprechen, auf die zunächst eingegangen wird.

5.1 Allgemeine Empfehlungen

5.1.1 Maßnahmen an der Quelle

Als erster Schritt zur Reduktion von Schadstoffen sind grundsätzlich mögliche Schritte zur Verringerung an der Quelle zu untersuchen. Erst danach sollten Behandlungsmaßnahmen in den Abwassersystemen erwogen werden.

Maßnahmen an der Quelle können durch Selbstverpflichtungen der Betriebe (Herstellung, Verwendung) erreicht werden. Hier ist die Reduktion bzw. die Einstellung sowohl der Produktion als auch der innerbetrieblichen Verwendung von Stoffen denkbar.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Formulierung von Anwendungsbeschränkungen bzw. -verboten, wie sie z.B. für zahlreiche Pflanzenschutzmittel erlassen wurden. Gerade das Beispiel der Herbizide zeigt aber, dass die Erfolge solcher Maßnahmen sich nicht kurzfristig einstellen.

Wo stoffliche Einträge nicht völlig vermieden werden können, sind Maßnahmen zur Verringerung der eingetragenen Mengen, z.B. durch die Begrenzung der Verschreibungsmenge von Arzneimitteln, denkbar. Auch ein Verzicht auf Baumaterialien mit Schwermetallen (z.B. Kupferdachmaterialien) muss in Erwägung gezogen werden. Viele dieser Vorschläge werden auch im Maßnahmenplan „Nachhaltige Wasserwirtschaft“ aufgeführt, der auf Initiative des Umweltministeriums und des Umweltbundesamtes entwickelt wurde /N.N. 1999a/.

5.1.2 Maßnahmen in den Abwasserentsorgungssystemen

In einem zweiten Schritt sind Maßnahmen im Abwasserentsorgungssystem, im Kanalnetz wie in der Kläranlage, zu ergreifen. Die folgende Aufstellung nennt mögliche Maßnahmen,

wobei einige der genannten Vorschläge unabhängig von Stoffeinträgen umgesetzt werden sollten.

Grundsätzlich sollte in den Abwasserentsorgungssystemen der **ordnungsgemäße Betrieb**, z.B. die Kontrolle und die Wartung von Regenbecken, die Reduktion von Fremdwasser und Ablagerungen im Kanalnetz, sichergestellt werden. Diese Forderung erscheint selbstverständlich, in der Praxis werden aber gerade Betriebsstörungen im Entwässerungssystem häufig als Ursache von Beeinträchtigungen der Fließgewässer, z.B. bei Mischwassereinleitungen, genannt /Fischer 1998/.

Weiterhin sollten **vorhandene Behandlungsmaßnahmen** im Netz, z.B. Feststoffrückhalt bei der Regenwasserbehandlung, **gewährleistet bzw. verbessert** werden. Denkbar ist die Anordnung von Bauwerken zur Steigerung der Absetzwirkung. Dieser Punkt ist insbesondere für die vorwiegend partikulär transportierten Stoffe von Vorteil.

Unter bestimmten Voraussetzungen ist eine **Kanalnetzbewirtschaftung** sinnvoll. So kann beispielsweise durch eine Entzerrung von Abflussspitzen eine hohe Zwischenspeicherung in den Regenbecken erreicht werden. Diese Variante ist analog zu der Erhöhung des Beckenvolumens günstig für Stoffe mit hohem Rückhaltepotenzial in Kläranlagen.

Ein **Mischsystem** lässt sich durch Trennung von Abflüssen und Stoffströmen in ein **modifiziertes System** umwandeln. So können unbelastete bzw. gering belastete Oberflächenabflüsse versickert werden. Allerdings müssen die Auswirkungen auf Quantität und Qualität der im Mischsystem verbleibenden Oberflächenabflüsse im Zusammenspiel mit dem Trockenwetterabfluss genau bedacht werden. Wo die hydrogeologischen Gegebenheiten und die Zusammensetzung des Oberflächenabflusses dies zulassen, sind modifizierte Systeme im Sinne einer Stoffstromtrennung grundsätzlich als positiv zu bewerten.

Bei besonders empfindlichen Fließgewässern sollte eine **weitergehende Behandlung der Mischwasserabflüsse** erwogen werden. So kann ggf. die **Erhöhung des spezifischen Beckenvolumens** eine Umlenkung von Abflussmengen und der in ihnen enthaltenen Stofffrachten zur Kläranlage eine deutliche Reduktion der Mischwasserentlastungsfrachten bewirken (siehe Kapitel A.1.2.4 im Anhang). Für Stoffe, die in der Kläranlage gut zurückgehalten werden, würde dies zu einer Verbesserung der Gewässersituation führen.

Zur weitergehenden Behandlung von Mischwasserentlastungsabflüssen können **Bodenfiltersysteme** eingesetzt werden. Sie eignen sich insbesondere für partikulär transportierte und mäßig biologisch abbaubare Stoffe (z.B. CSB). Ferner können sie Stickstoffverbindungen, insbesondere Ammonium, in hohem Maße zurückhalten. Inwieweit sie auch organische Schadstoffe eliminieren, ist gegenwärtig nicht bekannt. Hier liegt ein interessantes zukünftiges Forschungsfeld.

Das **Trennsystem** ist unter dem Aspekt der heute angestrebten Stoffstromtrennung grundsätzlich positiv zu bewerten. Allerdings gilt dies nur bei einer weitgehenden Vermeidung von Fehlanschlüssen. Es ist auch in den Oberflächenabflüssen der Regenwasserkanäle bei einigen Stoffen mit einer signifikanten Belastung zu rechnen. Hier muss je nach Einzelfall die Entscheidung über eine Versickerung (teilweise oder vollständig), Direktableitung oder Ableitung nach Vorbehandlung, z.B. durch Bodenfilter oder Regenklärbecken, getroffen werden.

Stammen stoffliche Einträge vorwiegend aus den **Kläranlagenabläufen**, sind Maßnahmen der Kläranlagentechnik in Betracht zu ziehen. Dabei sind sowohl die Trockenwetter- als auch die Regenwetterbedingungen zu berücksichtigen.

In den Simulationsberechnungen in Kapitel A.1 wird gezeigt, dass die Fracht des Kläranlagenablaufs bei Regenwetter bei einigen Stoffen beträchtlich zu den Gesamtemissionen beitragen kann. Die Ablaufkonzentration bei Regenwetter hängt von vielen Randbedingungen ab und stellt den größten Unsicherheitsfaktor in der Bilanz dar. Es sind nur wenige Messprogramme zu CSB, AFS und Nährstoffen sowie Schwermetallen verfügbar /Schäfer 1999/. Einige Hinweise auf Veränderungen der Ablaufkonzentration bei Regenwetter wurden bei anderen organischen Schadstoffen (Humanarzneimittel) zufällig gefunden /Ternes 2000, Metzger et al. 2004/.

Daher ist es unbedingt erforderlich, weitere **vertiefte Kenntnisse über den Austrag von Stoffen im Kläranlagenablauf bei Regenwetter** zu erlangen.

Unabhängig von Trocken- oder Regenwetterbedingungen kann es nötig sein, **Techniken zur weitergehenden Abwasserbehandlung** einzusetzen. So können die Membranverfahren insbesondere für relevante Stoffe mit der Stoffeigenschaft „gelöst und schwer biologisch abbaubar“ (z.B. einige Arzneimittel) als Ergänzung in Betracht gezogen werden. Allerdings steht der Nachweis des sichereren Rückhalts dieser Stoffe noch aus.

Grundsätzlich ist zu beachten, dass es die allein mögliche Technik zur Behandlung sämtlicher Stoffe bzw. Stoffgruppen nicht geben kann. Diese ist je nach örtlichen Belastungen im Einzelfall festzulegen. Außerdem muss bei diesen Maßnahmen die mögliche Kostensteigerung gegenüber dem Nutzen abgewogen werden.

Insgesamt ist bei allen Maßnahmen im Kanalnetz und in der Kläranlage zu berücksichtigen, wie sie sich auf das Aufkommen und die Zusammensetzung des **Klärschlammes** auswirken. Insbesondere bei Stoffen mit hoher Feststoffverfrachtung können sich Anreicherungen im Klärschlamm ergeben, die die anschließende Verwertung in der Landwirtschaft nachteilig beeinflussen.

Neben den Maßnahmen zur Verringerung der Emissionen im Abwasserentsorgungssystem können auch auf der Immissionsseite, am Fließgewässer, **flankierende Maßnahmen** ergriffen werden. Denkbar ist eine Beschattung von Gewässerabschnitten. Ansätze zur Steuerung der Abschlagsintensität der Regenbecken in Abhängigkeit von der Abflussmenge im Gewässer existieren bereits.

5.2 Einschätzung der Relevanz von ausgewählten Stoffen anhand der Kenngrößen Aufkommen, Wirkungen und Stoffeigenschaften

Neben verschiedenen anderen Maßnahmen im Abwasserentsorgungssystem und im Gewässer ist und bleibt die gezielte Minimierung der Einträge einzelner Schadstoffe eine wichtige Aufgabe des Gewässerschutzes. Für ausgewählte Stoffe wird deshalb eine Bewertung anhand der Kenngrößen Aufkommen, Wirkungen und Stoffeigenschaften vorgenommen. Daraus sollen Schlüsse zur Verringerung bzw. Vermeidung von Einträgen dieser und evt. neuer Stoffe gezogen werden.

In Tabelle 5-1 ist eine Übersicht über das **Aufkommen** von 19 Stoffen bzw. Stoffgruppen **in den Kläranlagen und in den niederschlagsbedingten Abflüssen** wiedergegeben.

Hierin ist auch eine Einschätzung des Rückhaltes der einzelnen Stoffe in der Kläranlage und in der Mischwasserbehandlung enthalten. Die Einschätzung in fünf Stufen basiert auf Messungen wie auf Annahmen, die aus den Stoffeigenschaften abgeleitet werden. So kann beispielsweise für das überwiegend gelöst transportierte 4-Nitrophenol trotz fehlender Messwerte angenommen werden, dass ein Rückhalt an der Mischwasserentlastung durch den Absetzvorgang nicht zu erwarten ist.

Aufgrund des Sachverhalts, dass für die einzelnen Stoffe und ihr Aufkommen in den verschiedenen Matrices sehr unterschiedliche Datenmengen zur Verfügung stehen, wird für jede Bewertungsgröße eine **Einschätzung der Datenlage** vorgenommen, und zwar in den Stufen Datenlage „gering“, „mittel“ bis „hoch“. Liegen keinerlei Daten vor, wird dies besonders gekennzeichnet.

In einigen Fällen sind zusätzliche Anmerkungen in der Tabelle enthalten. So kann es für die Einschätzung möglicher Reduktionsmaßnahmen, z.B. im Zulauf der Kläranlage, hilfreich sein zu erläutern, ob eine stoffliche Belastung eher aus dem häuslichen oder dem industriellen Bereich stammt. Aussagen zu möglichen Quellen der Verbindungen sind in den Spalten „Aufkommen Zulauf Kläranlage“ und „Aufkommen Oberflächenabfluss“ zu finden. Hier sind sowohl eindeutig schmutzwasserbürtige Stoffe (z.B. NTA) als auch eindeutig oberflächenbürtige Stoffe (z.B. 4-Nitrophenol) zu unterscheiden.

Die Spalten „Aufkommen Klärschlamm“, „Rückhalt Kläranlage“ und „Rückhalt Mischwasserentlastung“ geben Hinweise auf die mögliche Verteilung bzw. Elimination der Verbindungen. Für die Einschätzung „Rückhalt Kläranlage“ wird dabei auf die Einstufung nach Thornton et al. /2001/ zurückgegriffen. Hohe Gehalte im Klärschlamm (z.B. Schwermetalle) zeigen eine potenzielle Akkumulierfähigkeit an. Andere voll gelöste und nicht biologisch abbaubare Verbindungen (z.B. EDTA) werden nicht in hohen Konzentrationen im Klärschlamm zu finden sein. Dementsprechend ist auch die Elimination in Kläranlagen sehr gering. Dies wird auch für den Rückhalt in den Regenentlastungsbauwerken angenommen, obwohl bislang keine Messungen diesen Effekt bestätigen.

Aus Fließgewässersicht am interessantesten ist die Aufkommenseinschätzung der Emissionen „Ablauf Kläranlage“, „Oberflächenabfluss“ und „Mischwasserentlastungsabfluss“.

Beim Kriterium „Ablauf Kläranlage“ ist zu beachten, dass die Einschätzung in Bezug zum Aufkommen im Zulauf und zu den Erkenntnissen zum Rückhalt in der Kläranlage vorgenommen wurde. Im Unterschied zu den Simulationsstudien (Bezugsgröße: emittierte Jahresfracht) wird in Tabelle 5-1 über die Frachtverteilung hinaus das mögliche Aufkommen von Spitzenbelastungen (Konzentration) berücksichtigt. So wird beim CSB-Parameter das Aufkommen in der Mischwasserentlastung als hoch und im Kläranlagenablauf als gering eingestuft. Dies entspricht auch den mittleren Konzentrationen in den beiden Abflussarten (siehe Kapitel 4.2). Bezogen auf die emittierten Jahresfrachten nach den Festsetzungen aus dem Anhang tragen die Mischwasserentlastungen lediglich mit 21 % zu den Gesamtemissionen aus Kläranlage und Mischwasserentlastung bei (siehe Kapitel A.1.2.2 im Anhang). Dies ergibt sich aus der im Vergleich zur Mischwasserentlastung wesentlich höheren jährlichen Abflussmenge aus der Kläranlage.

Diese Divergenzen sind bei anderen Stoffen mit eindeutiger Herkunft aus dem Schmutzwasser oder dem Oberflächenabfluss geringer ausgeprägt. Aus Tabelle 5-1 lässt sich somit qualitativ ablesen, in welchen Abflussarten mit einer Belastung durch einen spezifischen Stoff zu rechnen ist und auf welchem Weg er überwiegend aus dem Abwassersystem ausgetragen wird.

Im Weiteren muss dann stoffbezogen entschieden werden, ob das Bewertungskriterium „Konzentration“ oder „Jahresfrachten“ maßgeblich ist.

Tabelle 5-1: Einordnung der verschiedenen Stoffe bzw. Stoffparameter bezogen auf das Aufkommen und den Rückhalt in den Teilsystemen Kläranlage (Zulauf, Ablauf, Klärschlamm) und Mischwasserbehandlung (Oberflächenabfluss, Mischwasserabfluss, Mischwasserentlastungsabfluss) (Aufkommen/Rückhalt: ++: sehr hoch, +: hoch; o: mittel; -: niedrig; --: sehr niedrig); (Datenlage: -: gering; o: mittel; +: hoch)

Stoffe	Aufkommen Zulauf Kläranlage	Aufkommen Ablauf Kläranlage	Aufkommen Klärschlamm	Rückhalt Kläranlage	Aufkommen Oberflächenabfluss	Aufkommen Mischwasserabfluss (Kanalpotenzial)	Aufkommen Mischwasserentlastungsabfluss	Rückhalt Mischwasser-Behandlung (RE-Bauwerke)
CSB								
Aufkommen Datenlage	+	-	n.b.	++ (A)	o	+	o	o
	+	+		+	+	+	+	o
AFS								
Aufkommen Datenlage	+	-	n.b.	++ (A, F)	+	+	o	o bis +
	+	+		+	+	+	+	+
Ammonium								
Aufkommen Datenlage	+	o (SW)	n.b.	+(A)	--	o bis -	o bis -	--
	+	+		+	o	o	o	-
AOX								
Aufkommen Datenlage	o (SW, I)	-	o	o (F)	o bis +	o	o bis -	o bis -
	o	o	+	o	-	k.D.	-	-
Kupfer								
Aufkommen Datenlage	+	-	+	o bis + (F)	++ (DA)	+	o	o
	-	-	+	o	+	o	-	-
Blei								
Aufkommen Datenlage	o (SW, I)	--	+	+(F)	+	o bis + (SA)	o	o
	-	-	+	o	+	o	-	-
PAK								
Aufkommen Datenlage	o bis -	-	+	+(F)	++ (SA)	+	o bis +	o
	-	-	o	o	o	-	-	-
MKW								
Aufkommen Datenlage	o	-	o	+(F)	++ (SA)	+	o bis +	o
	-	-	-	-	o	-	k.D.	k.D.
4-Nitrophenol								
Aufkommen Datenlage	k.D.	-	k.D.	-	-	+	+	-
		-		-	-	k.D.	k.D.	k.D.
DEHP								
Aufkommen Datenlage	+	o	o bis +	o bis + (F)	+	+	o	o
	o	o	+	-	-	k.D.	k.D.	k.D.

SW: vorwiegend aus häuslichem Schmutzwasser; I: vorwiegend aus industriellem Schmutzwasser; A: biologischer Abbau in Kläranlage; F: Rückhalt in Kläranlage durch Feststoffrückhalt; DA: Dachabflüsse; SA: Straßenabflüsse; RE: Regenentlastung; n.b.: nicht betrachtet in dieser Arbeit; k.D.: keine Daten; n.s.: nicht sinnvoll

Tabelle 5-2: (Fortsetzung) Einordnung der verschiedenen Stoffe bzw. Stoffparameter bezogen auf das Aufkommen und den Rückhalt in den Teilsystemen Kläranlage und Mischwasserbehandlung

Stoffe	Aufkommen Zulauf Kläranlage	Aufkommen Ablauf Kläranlage	Aufkommen Klärschlamm	Rückhalt Kläranlage	Aufkommen Oberflächenabfluss	Aufkommen Mischwasserabfluss (Kanalpotenzial)	Aufkommen Mischwasserentlastungsabfluss	Rückhalt Mischwasser-Behandlung (RE-Bauwerke)
Isoproturon								
Aufkommen	- bis + (sais.)	- bis +	--	--	o bis ++ (Hof)	+	+	-
Datenlage	-	o	k.D.	-	-	-	-	k.D.
Diuron								
Aufkommen	- bis +	- bis +	--	--	o bis ++ (bef. Fläch.)	+	+	-
Datenlage	-	o	k.D.	-	-	-	-	k.D.
EDTA								
Aufkommen	+	+	-	--	n.s.	-	-	--
Datenlage	-	o	k.D.	o	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.
NTA								
Aufkommen	++	-	-	++	n.s.	o	o	--
Datenlage	-	o	k.D.	o	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.
LAS								
Aufkommen	++	-	+	++	n.s.	o	o	o
Datenlage	o	o	+	o	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.
NPnEO								
Aufkommen	o bis + (SW,I)	-	o bis +	o bis + (A, F)	- bis o	o	o	o
Datenlage	-	o	o	o	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.
NPEC/CNPEC								
Aufkommen	--	++	-	--	-	-	-	-
Datenlage	-	o	o	o	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.
Arzneimittel								
Aufkommen	o bis + (SW)	o bis +	-	- bis + (A, F)	n.s.	-	-	o bis -
Datenlage	-	o	k.D.	o	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.
Estradiol								
Aufkommen	o (SW)	-	-	++ (A)	n.s.	-	-	-
Datenlage	o	o	k.D.	o	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.
Ethinylestrad.								
Aufkommen	o bis + (SW)	o	-	- bis o (A)	n.s.	-	-	-
Datenlage	o	o	k.D.	o	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.

SW: vorwiegend aus häuslichem Schmutzwasser; A: biologischer Abbau in Kläranlage; F: Rückhalt in Kläranlage durch Feststoffrückhalt; RE: Regenentlastung; NPnEO: Gruppe der Nonylphenoethoxylate und kurzkettige Verbindungen; NPEC/CNPEC: carboxylierte Metaboliten von NPnEO; n.b.: nicht betrachtet in dieser Arbeit; k.D.: keine Daten; n.s.: nicht sinnvoll

Neben dem Aufkommen einer Verbindung ist das Ausmaß der möglichen **Wirkungen** entscheidend für die Relevanzbewertung von Stoffen (siehe Kapitel 2.2).

Deshalb wird in Tabelle 5-3 eine Einordnung der 19 Stoffe bzw. Stoffparameter - bezogen auf mögliche Wirkungen - vorgenommen. Es wird unterschieden in mögliche Wirkungen auf den Menschen und auf die aquatischen Organismen in Fließgewässern.

Für einige Stoffparameter kann eine solche Bewertung nicht vollzogen werden, da eine sinnvolle toxikologische Einstufung nicht möglich ist. So sind beispielsweise die Wirkungen des AFS-Parameters auf den Menschen nicht formulierbar. Da eine organismenbezogene Bewertung der Toxizität von Stoffen nicht den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet, wird das Wirkungsausmaß nicht für alle Stoffe festgesetzt. Stichwortartig ist dies bei der Beschreibung der Einzelstoffe nachzulesen.

Zu den wichtigsten **Stoffeigenschaften** zur Bewertung der Verteilung von Verbindungen in den Abwasserentsorgungssystemen gehört **die biologische Abbaubarkeit und der Anteil an partikulär transportierten Verbindungen**. Beide Kenngrößen werden für alle betrachteten Stoffe bewertet und in Tabelle 5-3 zusammen mit einer Einschätzung der Datenlage aufgeführt.

Diese Bewertung kann für ganze Stoffgruppen lediglich als Orientierung dienen. Deshalb werden beispielsweise für die nonylphenolischen Verbindungen und die Humanarzneimittel Spannweiten angegeben.

In Bezug auf die Kenngröße „biologische Abbaubarkeit“ treten in den Abwassersystemen vielfältige Substanzen auf. Es werden sehr gut abbaubare Verbindungen (z.B. LAS, NTA) neben Stoffen gefunden, die nur gering (z.B. Isoproturon) bzw. nicht abbaubar (z.B. Schwermetalle) sind.

Beim „Anteil partikulärer Transport“ ist ein ähnlich weites Spektrum zu erkennen. Hier kommen sowohl voll gelöste Verbindungen (z.B. EDTA) als auch teilweise partikulär (z.B. Ethinylestradiol) und nahezu vollständig partikulär transportierte (z.B. Blei) Stoffe vor.

Die getroffenen Aussagen zu Stoffeigenschaften und Wirkungen werden von vielfältigen Faktoren beeinflusst. Am Beispiel der Schwermetalle (siehe Kapitel 4.4) wird besonders deutlich, dass das Ausmaß des partikulären Transportes von sehr vielen Faktoren (pH-Wert, Anwesenheit von Komplex- bzw. Härtebildnern u.a.) abhängt. Damit können sich im Einzelfall erhebliche Abweichungen von den in der Tabelle getroffenen Festsetzungen ergeben.

Auch wenn die Datengrundlage zu dieser Fragestellung bei einigen Verbindungen divers und defizitär ist, kann Tabelle 5-3 als erste Einstufung mit orientierendem Charakter angesehen werden.

Tabelle 5-3: Einordnung der verschiedenen Stoffe bzw. Stoffparameter nach Stoffeigenschaften und Wirkungen (+: sehr hoch; +: hoch; o: mittel; -: niedrig; -: sehr niedrig); (Datenlage: -: gering; o: mittel; +: hoch)

Stoffe	Anteil partikulärer Transport	biologische Abbaubarkeit	Wirkung Mensch	Wirkung aquatische Organismen	Bemerkungen
CSB					
Einschätzung	o	+ bis -	n.s.	+	O ₂ -Verbrauch
Datenlage	o	o		+	
AFS					
Einschätzung	n.s.	n.s.	n.s.	-	indirekt
Datenlage				-	
Ammonium					
Einschätzung	- -	o	-	+	über Ammoniak
Datenlage	+	+	+	+	
AOX					
Einschätzung	o	-	n.b.	n.b.	
Datenlage	-	-			
Kupfer					
Einschätzung	o	- -	-	+ +	
Datenlage	+	+	+	o	
Blei					
Einschätzung	+ +	- -	+	+	
Datenlage	+	+	+	o	
PAK					
Einschätzung	+ +	-	+ bis + +	+	
Datenlage	o	o	o	-	
MKW					
Einschätzung	+ +	o bis -	n.b.	o	indirekt
Datenlage	o	-		-	
4-Nitrophenol					
Einschätzung	- -	-	n.b.	-	
Datenlage	o	-		-	
DEHP					
Einschätzung	+	o	n.b.	n.b.	
Datenlage	-	-			
Isoproturon					
Einschätzung	-	-	-	o bis +	saisonales Aufkommen
Datenlage	o	o	o	-	
Diuron					
Einschätzung	-	-	n.b.	n.b.	
Datenlage	o	o			
EDTA					
Einschätzung	- -	- -	n.b.	o	Vorsorge
Datenlage	o	o		-	
NTA					
Einschätzung	- -	+ +	n.b.	o	Vorsorge
Datenlage	o	o		-	
LAS					
Einschätzung	- -	+ +	n.b.	n.b.	
Datenlage	o	o			
NPE					
Einschätzung	- bis +	o bis +	n.b.	o	Tendenz sinkend
Datenlage	o	o		-	
Arzneimittel					
Einschätzung	- - bis o	- bis +	n.b.	n.b.	
Datenlage	o	o			
Estradiol					
Einschätzung	-	+ +	n.b.	+	endokrin
Datenlage	o	o		-	
Ethinylestradiol					
Einschätzung	- bis o	o	n.b.	+ +	endokrin
Datenlage	o	o		-	

n.b.: nicht betrachtet in dieser Arbeit; n.s.: nicht sinnvoll; O₂-Verbrauch: Wirkung vorwiegend über Sauerstoffverbrauch; indirekt: Wirkung indirekt über Verkleben des Interstitials, Vorsorge: Einschätzung basierend auf dem Vorsorgeprinzip

5.3 Bewertung der Relevanz von ausgewählten Stoffen in Abwasserentsorgungssystemen

Abschließend soll für ausgewählte Stoffe bzw. Stoffparameter, die für bestimmte Stoffgruppen charakteristisch sind, eine Bewertung ihrer Relevanz vorgenommen werden. Die folgenden Erörterungen basieren auf den theoretischen Überlegungen der Kapitel 3 und 4, den Simulationsberechnungen aus Kapitel A.1 im Anhang sowie den vorausgegangenen Einschätzungen (siehe Kapitel 5.2).

Zur Einteilung der Stoffgruppen werden die Merkmale „vorwiegende Herkunft“, „Anteil partikulärer Transport“ und „Rückhalt Kläranlage“ herangezogen. Sie werden als maßgebend angesehen, um Aufkommen und Verteilung der ausgewählten Stoffe und potenziell hinzukommender ähnlicher Stoffe in den Abwasserentsorgungssystemen darzustellen. Die Betrachtungen beziehen sich auf die folgenden Stoffgruppen bzw. Stoffe:

- Bisher im Abwassersystem betrachtete Stoffe/Stoffparameter (schmutzwasser- und oberflächenbürtig): CSB und AFS
- Bisher im Abwassersystem betrachtete Stoffe/Stoffparameter (vorwiegend schmutzwasserbürtig): Ammonium
- Schwermetalle (vorwiegend oberflächenbürtig): Kupfer und Blei
- Organische Schadstoffe (vorwiegend oberflächenbürtig): PAK, Isoproturon 4-NP und DEHP
- Organische Schadstoffe (schmutzwasserbürtig, hoher Anteil partikulärer Transport, hoher Rückhalt in Kläranlagen): Nonylphenol, Tributylzinnverbindungen
- Organische Schadstoffe (schmutzwasserbürtig, geringer Anteil partikulärer Transport, geringer Rückhalt in Kläranlagen): EDTA, Ethinylestradiol, Cyclophosphamid
- Organische Schadstoffe (schmutzwasserbürtig, geringer Anteil partikulärer Transport, hoher Rückhalt in Kläranlagen): NTA, Estradiol, LAS

In der Tabelle 5-4 ist die Bewertung der Relevanz der Stoffe für den gegenwärtigen Zustand (IST) und die mögliche zukünftige Situation (ZUKUNFT) wiedergegeben.

5.3.1 Bisher im Abwassersystem betrachtete Stoffe/Stoffparameter (schmutzwasser- und oberflächenbürtig): CSB und AFS

Im Abwassersystem häufig betrachtete Stoffgruppen sind der **CSB- und der AFS-Parameter**. CSB- und AFS-Verbindungen stammen aus beiden Abflussarten, dem Oberflächenabfluss und dem Schmutzwasserabfluss; ihr Rückhalt in der Kläranlage ist unter ordnungsgemäßen Betriebsbedingungen sehr hoch (siehe Kapitel 4.1 und 4.2). Sowohl bei den AFS- als auch bei den CSB-Verbindungen besteht ein Potenzial zum Rückhalt in den Re-

genbecken der Mischwasserbehandlung. Bezogen auf die jährlichen Frachten werden in einem „gängigen“ Mischsystem erhebliche Mengen aus der Mischwasserentlastung den Fließgewässern zugeführt. Aber auch aus der Kläranlage werden beträchtliche Jahresfrachten emittiert (siehe Kapitel A.1.2.2 im Anhang).

Es ist dabei zu beachten, dass CSB-Verbindungen in der Mischwasserentlastung eher *leicht abbaubar* und damit in höherem Umfang sauerstoffzehrend sind, als dies bei den CSB-Verbindungen im Kläranlagenablauf der Fall ist. Hier werden höhere Anteile an *schwer abbaubaren* CSB-Verbindungen gefunden.

Durch den Summenparametercharakter des CSB sowie des AFS sind spezifische Maßnahmen zur Reduktion an der Quelle schwierig umzusetzen. Günstige Eingriffsorte sind im Mischsystem die Regenentlastungsbauwerke. Hier können durch eine Sicherstellung des Absetzvorganges, z.B. in Durchlaufbecken, Emissionen verringert werden.

Da der CSB indirekt über die Sauerstoffzehrung Auswirkungen auf die Gewässerqualität haben kann, wird er in der Gesamtbewertung etwas höher als der AFS-Parameter bewertet (siehe Tabelle 5-4). Gleichwohl haben die Feststoffe ebenfalls eine große Bedeutung, da sie u.a. als Träger vieler Schadstoffe fungieren.

Beide Parameter sollten auch in Zukunft betrachtet werden, da sie relativ einfach zu bestimmen sind und eine gute Vergleichbarkeit mit historischen Daten gegeben ist.

5.3.2 Bisher im Abwassersystem betrachtete Stoffe/Stoffparameter (schmutzwasserbürtig): Ammonium

Eine häufig in den Abwasserentsorgungssystemen untersuchte Verbindung ist das weitgehend schmutzwasserbürtige Ammonium. Es gehört zu den anorganischen Stickstoffverbindungen und hat neben einer eutrophierenden Wirkung das Potenzial zu akut toxischen Effekten in Fließgewässern. Das mit ihm im Gleichgewicht stehende Ammoniak entsteht unter bestimmten Bedingungen und gilt als akutes Fischgift (siehe Kapitel 4.3).

Bedingt durch die Herkunft aus dem Schmutzwasser werden aus Mischsystemen nur geringe Frachten über die Mischwasserentlastung im Vergleich zur Kläranlage emittiert. Dies gilt auch bei der Annahme einer hohen Rückhalteleistung in der Kläranlage (siehe Kapitel A.1.2.2 im Anhang).

Bei potenziell auftretenden Spitzenkonzentrationen in der Mischwasserentlastung können jedoch unter bestimmten Gewässerrandbedingungen, eine Rolle spielt u.a. der pH-Wert, Situationen entstehen, die zu kritischen Ammoniak-Konzentrationen führen (siehe Kapitel A.1.2.6 im Anhang).

Deshalb wird Ammonium in der Gesamtbewertung als hoch relevant eingeordnet; auch in Zukunft sollte dieser Parameter im Abwassersystem im Auge behalten werden.

Ansätze zur Verringerung der Einträge sind im häuslichen Schmutzwasserbereich unter Beibehaltung der bisherigen Entwässerungssysteme nur bedingt möglich. Hier zeigen die alternativen Sanitärkonzepte mit einer weitgehenden Trennung der Schmutzwasserkomponenten

(z.B. Gelbwasser- und Schwarzwasserfraktionen) erste Ansätze für eine auf Ammonium bezogene Stoffstromtrennung. Allerdings werden bis heute die Umsetzbarkeit im Bestand und die sich daraus ergebenden Kosten äußerst kontrovers diskutiert.

Allgemein sollten besondere bzw. ungeplante ammoniumreiche Einleitungen in das Kanalnetz, z.B. durch Gülle, vermieden werden.

In den Kläranlagen werden schon jetzt durch die Nitrifikation hohe Eliminationen erreicht. Bedingt durch den vorwiegend löslichen Charakter der Ammoniumverbindungen sind die Reduktionspotenziale an der Mischwasserentlastung durch Absetzvorgänge begrenzt. Wird hier eine weitergehende Behandlung gewünscht, bieten sich Bodenfiltersysteme an, die eine hohe Ammonium-Rückhalteleistung aufweisen.

Hinsichtlich der eutrophierenden Wirkung von Ammonium ist zu berücksichtigen, dass neben dem Ammonium auch weitere Stickstoffverbindungen dazu beitragen und dann in die Betrachtung einzubeziehen sind.

Des Weiteren sind in Bezug auf die in Fließgewässer eingetragenen Gesamtstickstoffmengen insbesondere die Reduktionspotenziale der diffusen Quellen (z.B. aus der Landwirtschaft) herauszustellen.

5.3.3 Schwermetalle (vorwiegend oberflächenbürtig): Kupfer und Blei

Die Gruppe der Schwermetalle gehört zu den anorganischen Substanzen mit vielfältigen Stoff- und Wirkungseigenschaften. Allen gemeinsam ist die fehlende biologische Abbaubarkeit, was bedeutet, dass viele Maßnahmen zum Rückhalt lediglich Umverteilungsprozesse sein können, da eine echte Elimination nicht möglich ist (siehe Kapitel 4.4).

Die hier behandelten Elemente **Kupfer** und **Blei** sind vorwiegend oberflächenbürtig; Kupfer stammt eher aus Dachabflüssen, während Blei eher in Verkehrsflächenabflüssen zu finden ist. Durch die Verringerung der Bleibelastung in Treibstoffen konnte eine deutliche Reduktion der Belastungen in den Oberflächenabflüssen festgestellt werden. Damit wird dem Blei, trotz human- und ökotoxikologisch hoher Relevanz, in Zukunft eine leicht verringerte Bedeutung zugemessen. Im Unterschied zum Blei hat das Kupfer geringere humantoxische Wirkungen, allerdings gilt es in der frei verfügbaren Form als akutes Fischgift.

Bei allen Schwermetallen ist der Anteil an frei verfügbaren Formen maßgebend für die Wirkung. Diese ist in Fließgewässern von den elementspezifischen Stoffeigenschaften, aber auch von vielen weiteren Randbedingungen, z.B. dem pH-Wert und der Härte, abhängig.

Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass Blei im Vergleich zum Kupfer in höherem Maße an Partikeln transportiert wird.

Die Adsorption an Feststoffe und deren anschließende Entfernung stellt aufgrund der fehlenden biologischen Abbaubarkeit die einzige Möglichkeit dar, Schwermetalle aus dem Abwassersystem zu entfernen. In Kläranlagen werden über diesen Prozess beim Kupfer mäßige, beim Blei hohe Rückhalteleistungen beobachtet. Es muss allerdings in Kauf genommen wer-

den, dass der Klärschlamm mit Schwermetallen angereichert wird und damit bei landwirtschaftlicher Verwertung das Boden-Grundwasser-System belasten kann.

Dieser Aspekt ist auch wichtig bei der Frage der Versickerung. Gerade die häufig zur Versickerung anstehenden Dachabflüsse können hoch mit Kupferverbindungen kontaminiert sein. Auch hier ist eine Verschiebung der Schwermetallströme vom Abwassersystem in das Boden-Grundwasser-System zu befürchten.

Ähnlich wie bei den Kläranlagen sind Rückhalteleistungen im Mischsystem an gut funktionierenden Regenentlastungsbauwerken durch Feststoffrückhalt denkbar. Durch hohe Absetzwirkungen würden Kupfer- und Bleimengen vom Fließgewässer weg in das Kläranlagen-Klärschlamm-System umgeleitet.

Wegen der fehlenden biologischen Eliminationsmöglichkeiten sollten auch Maßnahmen zur Reduktion an der Quelle bedacht werden. Hier kommt für das Kupfer v.a. eine Umorientierung bei den verwendeten Dachmaterialien in Frage. Für andere hier nicht beschriebene Schwermetalle (z.B. Cadmium) sind regional weiterhin industrielle Quellen zu verringern. Generell stammen Schwermetalle aber auch aus vielfältigen diffusen Quellen, z.B. der allgemeinen Luftstaubbelastung, die sich nur bedingt durch Einzelmaßnahmen verringern lassen. Es darf auch nicht vergessen werden, dass einige Stoffe (Kupfer, Zink) essentielle Spurenelemente sind. Bei den Einträgen in Fließgewässer spielen auch viele natürliche, geogene Quellen eine Rolle.

Grundsätzlich sollten, unabhängig vom betrachteten Schwermetall und den Randbedingungen des aufnehmenden Kompartimentes, erhöhte Einträge aus den Abwasserentsorgungssystemen in die Fließgewässer vermieden werden. Dazu bieten sich in der Mischwasserbehandlung bei empfindlichen Gewässern die Bodenfiltersysteme an. Sie können sowohl die Konzentration als auch die Frachten aus der Mischwasserentlastung erheblich reduzieren. Bodenfiltersysteme können auch in Trennsystemen zur Behandlung von Oberflächenabflüssen oder einzelner Abflussarten (z.B. Straßenabflüsse) verwandt werden. Allerdings sind auch deren Rückhaltewirkungen begrenzt. Zudem ist durch die Nitrifikation die Gefahr einer Versauerung und hierdurch der Wiederauswaschung von Schwermetallen denkbar.

Aus den Kläranlagen werden infolge der hohen Anreicherung im Klärschlamm im Vergleich zu den Einträgen aus den urbanen Flächen geringere Mengen in die Fließgewässer eingetragen. Dies wird auch aus den Ergebnissen der Simulation (siehe Kapitel A.1.2 im Anhang) deutlich. Im Mischsystem stammen unter den gewählten Konditionen 41,5 % der jährlichen Kupferfracht und 66,7 % der Bleifracht aus der Mischwasserentlastung.

Aus den beschriebenen Gründen werden Kupfer und Blei als hoch relevant im Abwassersystem eingestuft; für die Zukunft wird für das Blei von einer geringeren Relevanz ausgegangen (siehe Tabelle 5-4).

5.3.4 Organische Schadstoffe (vorwiegend oberflächenbürtig) und DEHP

Diese Gruppe umfasst **organische Schadstoffe**, die vorwiegend aus Oberflächenabflüssen (PAK, 4-NP, Isoproturon) oder von Oberflächenabflüssen und Schmutzwasserabflüssen (DEHP) stammen können. Im Vergleich zu den vorgenannten Stoffen sind wesentlich weniger Daten verfügbar. Viele der getroffenen Aussagen beruhen daher auf Annahmen und bedürfen in Zukunft einer Absicherung durch Messungen. Im Folgenden werden die Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), das Phthalat DEHP, das Herbizid Isoproturon und der Luftschadstoff 4-Nitrophenol (4-NP) näher erörtert.

Während der Anteil an partikulärem Transport beim DEHP hoch und bei den PAK sehr hoch ist, werden Isoproturon und 4-NP überwiegend gelöst transportiert. Da alle Verbindungen als gering bis sehr gering biologisch abbaubar gelten, hängt der Rückhalt in Kläranlagen vorwiegend vom Ausmaß der Feststoffverfrachtung ab. Wegen der zuvor genannten Stoffeigenschaften ist daher der Rückhalt von PAK und von DEHP in Kläranlagen hoch, während er für die anderen Verbindungen sehr gering ist.

Nach den Simulationsberechnungen im Mischsystem (siehe Kapitel A.1.2.2 im Anhang) beträgt der Anteil der jährlichen Mischwasserentlastungsfracht für die genannten Stoffe zwischen ca. 18 % bis 30 %. Damit liegen diese Verbindungen zwischen den Schwermetallen, die in hohem Maße über die Mischwasserentlastung emittiert werden, und vielen schmutzwasserbürtigen organischen Stoffen, die nur zu einem sehr geringen Teil hier entlastet werden (s.u.).

Für die überwiegend längerfristig wirkenden **PAK** sind die emittierten Jahresfrachten eine wichtige Bewertungsgröße. Problematisch bleibt die Relevanzbeurteilung einer Substanzgruppe mit vielfältigen Einzelverbindungen mit divergierenden Stoffeigenschaften und Wirkungsweisen (siehe Kapitel A.1.2.2 im Anhang).

So muss bei dem als Leiteinzelsubstanz angegebenen Benzo[a]pyren von reproduktionstoxischen und mutagenen Wirkungen am Menschen ausgegangen werden. Anderen Einzelverbindungen werden wesentlich geringere toxische Wirkungen zugesprochen. Gemeinsam ist allen Verbindungen aus der Gruppe der PAK das hohe Potenzial zur Akkumulation, vorwiegend in Klärschlämmen, Boden und Gewässersediment.

Die vermehrt in den Oberflächenabflüssen auftretenden PAK entstehen durch unvollständige Verbrennungsvorgänge und werden in die Atmosphäre verteilt. Ansatzpunkte für die mögliche Reduktion der Belastungen liegen darin, die Einträge in die Atmosphäre bei den Großfeuerungsanlagen und der Industrie zu vermindern. Zu bedenken ist, dass auch Kleinfeuerungsanlagen und der Verkehr zur ubiquitären Verteilung von PAK beitragen.

Wegen des hohen Anteils an partikelvermitteltem Transport können PAK auch in der Mischwasserbehandlung zurückgehalten werden. Erste vereinzelte Messungen zeigen uneinheitliche Ergebnisse /Haritopolou 1996, Schäfer 1999/. Wichtig ist es, nicht nur den PAK-Anteil an den Gesamtfeststoffen, sondern auch die Verteilung auf die verschiedenen Partikelgrößen zu kennen.

Insgesamt werden die PAK nach der EG-Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL) als prioritäre gefährliche Stoffe eingestuft /EU Kommission 2001a/. Sie treten in den Abwasserentsor-

gungssystemen und ihren wichtigsten Emissionspfaden (Mischwasserentlastung, Kläranlagenablauf) in erheblichen Mengen auf und haben nicht nur in der Gegenwart, sondern auch in der Zukunft eine hohe Relevanz (siehe Tabelle 5-4.).

Ebenfalls zu den prioritären Stoffen nach EG-WRRL gehört das Phthalat **DEHP**, allerdings gehört es zu derjenigen Gruppe, für die eine Überprüfung der Gefährlichkeit ansteht /EU Kommission 2001a/. Als echte Massenprodukte gelangen Phthalate in großen Mengen in die Umwelt. Neben der bekanntesten Einzelverbindung DEHP existiert eine Vielzahl weiterer Substanzen mit variierenden Eigenschaften (siehe auch Kapitel 4.5.12).

Grundsätzlich gilt DEHP als gering biologisch abbaubar. Durch den hohen feststoffvermittelten Transport sind die Rückhalteleistungen in den Kläranlagen relativ gut. Infolgedessen findet sich DEHP in erhöhten Konzentrationen in Klärschlämmen und spielt eine wichtige Rolle in der aktuell geführten Verwertungsdiskussion.

In die Abwasserentsorgungssysteme gelangt das ubiquitär vorkommende DEHP sowohl über das Schmutzwasser, z.B. durch Auswaschung aus Kunststoffprodukten, als auch über die Oberflächenabflüsse durch nasse atmosphärische Deposition. Damit verteilen sich die Frachtausträge aus dem Mischsystem analog zu den CSB-Verbindungen zu 17,5 % auf die Mischwasserentlastung und zu 82,5 % auf den Kläranlagenablauf (siehe Kapitel A.1.2.2 im Anhang).

Die Reduktionspotenziale im Abwassersystem sind vergleichbar mit denen der beschriebenen feststofftransportierten Stoffe. Allerdings muss in Bezug auf die Bedeutung der Einträge aus dem Abwassersystem für die Fließgewässer gesagt werden, dass auch andere Emissionen (z.B. nasse Deposition, Deponien) als dominant angesehen werden.

Trotzdem wird dem DEHP wegen der uneinheitlichen Bewertung der toxischen Wirkungen und dem Auftreten in sehr hohen Mengen eine hohe Relevanz, auch für die Zukunft, beigegeben.

Ein Pflanzenschutzmittelwirkstoff, der in sehr hohen Mengen eingesetzt wird, ist das Herbizid **Isoproturon**. Während der Anwendungszeiten in der Landwirtschaft kann es in äußerst hohen Konzentrationen in Abflüssen sowohl von befestigten Flächen (z.B. Hofflächen) als auch unbefestigten Flächen (Agrarflächen) auftreten. Bei Anschluss der Hofflächen an ein Mischsystem tritt Isoproturon an der Mischwasserentlastung in beträchtlichen Mengen auf. In der Kläranlage wird Isoproturon wegen seiner Löslichkeit und der geringen biologischen Abbaubarkeit kaum zurückgehalten. Damit entfallen auch die Möglichkeiten, an den Regenentlastungsbauwerken durch Absetzvorgänge die Emissionen zu verringern. Inwieweit eine weitergehende Behandlung, z.B. in Bodenfiltern oder Membrananlagen, für Isoproturon eine sinnvolle Lösung sein kann, ist gegenwärtig offen. Insbesondere das in hohem Maße saisonale Auftreten dürfte die Behandlungsmöglichkeiten erschweren.

Als Alternative werden verschiedene Maßnahmen im Bereich der Landwirtschaft vorgeschlagen. Diese reichen von einer Minimierung der Aufwandsmenge über die Anwendung der guten fachlichen Praxis (z.B. Reinigung von Feldspritzen) bis hin zu Ansätzen zur getrennten Behandlung von Oberflächenabflüssen von Betriebsflächen (siehe auch Kapitel 4.5.4.1).

Da Isoproturon zu den in Deutschland zugelassenen Herbizidwirkstoffen gehört, wird es auch in Zukunft in erheblichen Mengen in die Oberflächengewässer gelangen. Wegen unklarer ökotoxischer Wirkungen, der uneinheitlichen Aufkommensdatenlage im Abwassersystem und der Aufführung in der EG-WRRL als prioritärer Stoff /EU Kommission 2001a/ wird es in Bezug auf die Gesamtrelevanz der Emissionen aus den Abwasserentsorgungssystemen als mäßig relevant eingestuft.

Der Luftschadstoff **4-Nitrophenol (4-NP)** zählt wie das Isoproturon zu den gelösten und gering abbaubaren Verbindungen. Damit ist es auch in der Kläranlage nur in einem geringen Maß zurückhaltbar. 4-NP gehört zu den eindeutig oberflächenbürtigen Stoffen; im Schmutzwasserabfluss vereinzelt durchgeführte Messungen zeigen lediglich geringe Belastungen an.

Bezogen auf emittierte Jahresfrachten werden aus dem fiktiven Mischsystem, das den Simulationen zugrunde gelegt wurde, beachtliche Mengen über die Mischwasserentlastung (23 %) in die Fließgewässer emittiert.

Ein weiterer erheblicher Frachteintrag ergibt sich aus dem Kläranlagenablauf bei Regenwetter. Hier erhöht sich niederschlagsbedingt die Konzentration im Zulauf der Kläranlage spürbar. Aufgrund der geringen Abbaubarkeit von 4-NP entspricht sie in etwa der Ablaufkonzentration und führt so zu hohen Austragsfrachten.

Bedingt durch die hohe Löslichkeit sind klassische Maßnahmen an der Regenentlastung wie auch an der Kläranlage analog zum Isoproturon begrenzt.

Offen ist beim 4-NP die toxikologische Relevanz von erhöhten Gehalten in Fließgewässern. Bislang verfügbare Wirkdaten liegen weit über den gemessenen und berechneten Aufkommensdaten in Fließgewässern (siehe Kapitel A.1.2.6 im Anhang).

Wegen der sich daraus abzuleitenden eher geringeren Gefährlichkeit von 4-NP wird es bezogen auf die Gesamtrelevanz im Abwassersystem als mäßig relevant in Gegenwart und Zukunft eingestuft. Auf jeden Fall eignet sich 4-NP als Modellsubstanz für andere zukünftig auftretende Verbindungen mit vergleichbaren Stoffeigenschaftsgrößen.

Die nächsten ausgewählten organischen Substanzen stammen aus dem **Schmutzwasserabfluss**; sie lassen sich in drei Untergruppen einteilen. Die erste umfasst Verbindungen, die überwiegend an Feststoffen transportiert werden; damit ist auch der Rückhalt in Kläranlagen hoch. Die zweite und dritte schmutzwasserbürtige Verbindungsklasse umfasst vorwiegend lösliche Stoffe, wobei in der Gruppe 2 biologisch gering abbaubare und in der Gruppe 3 gut abbaubare Substanzen vereinigt sind.

5.3.5 Organische Schadstoffe (schmutzwasserbütig, hoher Anteil partikulärer Transport, hoher Rückhalt in Kläranlagen (Nonylphenol, Tributylzinnverbindungen))

Beide betrachteten Verbindungen (Nonylphenol: NP und Tributylzinn: TBT) werden in hohem Maße an Partikeln transportiert und damit in der Kläranlage zurückgehalten. Sie gehören beide zu den prioritären gefährlichen Stoffen nach EG-WRRL /EU Kommission 2001a/.

Das **Nonylphenol** (NP) tritt als Metabolit der nonylphenolischen Verbindungen (NPE) in den Abwasserentsorgungssystemen auf. Es wird vornehmlich unter anaeroben Bedingungen, z.B. während der Schlammfäulung, gebildet und findet sich daher in erhöhten Konzentrationen im Klärschlamm. Vor verschiedenen Verzichtserklärungen und Anwendungsverböten wurden NPE-Verbindungen in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Durch die Reduktionsmaßnahmen ist ein deutlicher Rückgang der Belastung in allen Umweltmatrices zu verzeichnen; das gilt für die Ausgangsverbindungen wie für die Metaboliten. Vereinzelt werden die Stoffe aber immer noch eingesetzt, z.B. in der Textilbranche, was lokal zu erhöhten Konzentrationen in Gewässern führen kann.

Neben seinen ausgeprägten gewässertoxischen Eigenschaften wirkt Nonylphenol als endokrine Substanz schon in Konzentrationen ab 20 µg/l. Es gehört damit zu den Xenobiotika mit dem höchsten endokrinen Potenzial (siehe auch Kapitel 4.5.7).

Nach den Simulationsberechnungen (siehe Kapitel A.1.2.2 im Anhang) werden - bezogen auf die gesamten Nonylphenolfrachten - 6,4 % aus der Mischwasserentlastung eingetragen. Dieser Wert liegt weit unter den Werten der bisher betrachteten, vorwiegend oberflächenbütigen Stoffe. Bezogen auf die jährlich emittierten Frachten in Mischsystemen sind beim Nonylphenol also die Kläranlagenabläufe dominant. Eine mögliche Reduktion ließe sich in der Kläranlage durch eine weitergehende Feststoffverfrachtung oder durch eine Vermeidung anaerober Milieubedingungen erreichen.

Bei Verlagerung in den Klärschlamm ist der Aspekt der Schadstoffanreicherung, die die Möglichkeiten zur stofflichen Verwertung einschränkt, als eindeutiger Nachteil zu bewerten.

Insgesamt macht das Beispiel der NPE-Verbindungen und des NP deutlich, dass Ausgangssubstanzen und Metaboliten gemeinsam in einem System betrachtet werden sollten. Erst die Berichte über die erheblich stärker toxischen Wirkungen des Metabolits Nonylphenol führten zu Untersuchungen zur Entstehung, dem Verbleib und ggf. dem Abbau dieser Substanzgruppe in den aquatischen Systemen.

Neben den Maßnahmen in den Abwassersystemen sind weitere Anstrengungen zur Reduktion an der Quelle erforderlich. So ist in Deutschland eine Verordnung zum weitgehenden Anwendungsverbot dieser Verbindungsklasse erlassen worden /N.N. 2003/. Bis zum vollständigen „phasing out“ müssen die NPE-Substanzen, einschließlich des Nonylphenols, wegen der besonderen Toxizität in eine hohe Relevanzstufe eingeordnet werden.

Auch die **Tributylzinnverbindungen (TBT)** weisen eine ausgeprägte Ökotoxizität und eine endokrine Wirkung auf. Sie wurden bis zu ihrem Anwendungsverbot vor allem als Biozid in Schiffsfarben eingesetzt. Durch die bis heute andauernde Verwendung in anderen Bereichen (z.B. Textilschutz, PVC-Stabilisator) treten Zinnorganyle weiterhin in den Wassermatrizes auf. Da der Direkteintrag in Gewässer durch Schiffsfarben durch Verbote rückläufig ist, werden relativ gesehen die abwasserbedingten Einträge (z.B. Indirekteinleiter, Waschlaugen) zunehmend an Bedeutung gewinnen (siehe Kapitel 4.5.11).

Nach den Ergebnissen der Simulation emittieren aus Mischwasserentlastungen ähnliche Anteile (6,6 % bezogen auf die Gesamtfracht) wie beim Nonylphenol. Neben den weiter zu verfolgenden Reduktionen an der Quelle stehen also Anstrengungen zur Verringerung der TBT-Frachten aus kommunalen und industriellen Kläranlagen im Vordergrund. Für die durch Feststoffe transportierten Verbindungen wird wiederum der Klärschlamm das Endglied in der Behandlungskette sein.

5.3.6 Organische Schadstoffe (schmutzwasserbürtig, geringer Anteil partikulärer Transport, geringer Rückhalt in Kläranlagen (EDTA, Ethinylestradiol, Cyclophosphamid))

Aus der Gruppe der eher gelösten, gering abbaubaren und damit wenig zurückhaltbaren organischen Stoffe werden der Komplexbildner EDTA und die Humanarzneimittel Ethinylestradiol und Cyclophosphamid als Beispiele gewählt.

Aus den Simulationsstudien (siehe Kapitel A.1.2.2 im Anhang) wird deutlich, dass die aus einem Mischsystem emittierten Frachten überwiegend aus den Kläranlagen stammen. Die Anteile der an der Mischwasserentlastung emittierten Jahresfrachten sind noch geringer (1,4 bis 3,5 %), als dies bei den bisher beschriebenen schmutzwasserbürtigen Stoffen (NP und TBT) der Fall ist.

Die Komplexbildnersubstanz **EDTA** wurde in der Vergangenheit in hohen Mengen eingesetzt. Durch ihre geringe Abbaubarkeit in Kläranlagen wurde EDTA in erhöhten Konzentrationen sowohl im Ablauf von Kläranlagen als auch in Fließgewässern gefunden.

EDTA wirkt indirekt toxisch, indem es die Ausfällung und damit die Inaktivierung gelöster Metalle verhindert und die Remobilisierung fördert. Analog zu vielen anderen organischen Schadstoffen ist auch die Relevanz der potenziell gebildeten Metaboliten (z.B. Ketopiperazinacetat aus Fe-EDTA) bislang völlig ungeklärt (siehe Kapitel 4.5.8). Wegen der geringen biologischen Abbaubarkeit werden in zunehmendem Maße als Ersatzstoffe für EDTA das unten beschriebene NTA und weitere Verbindungen eingesetzt. Es ist allerdings gegenwärtig offen, wie vollständig diese Substitution in kurzen Zeiträumen sein wird.

Daher ist die Relevanz in den Abwasserentsorgungssystemen gegenwärtig und zukünftig als mäßig einzustufen.

Die beiden Humanarzneimittel Ethinylestradiol und Cyclophosphamid gehören ebenfalls zu den Stoffen, die nur zu einem geringen bis mäßigen Anteil in Kläranlagen zurückgehalten werden.

Da das Hormon **Ethinylestradiol** in einem etwas höheren Umfang partikulär transportiert wird, sind auch die Rückhalteleistungen in der Kläranlage höher als beim EDTA und Cyclophosphamid.

Ethinylestradiol hat als synthetisches Estrogen eine signifikante estrogenische Wirkung. An aquatischen Organismen werden Effekte schon ab 0,1 ng/l (zum Vergleich: bei Nonylphenol ab 20.000 ng/l) beobachtet (siehe auch Kapitel 4.5.6.1). Die wenigen gemessenen Ablaufkonzentrationen in Kläranlagen liegen schon in diesem Wirkungsbereich. Außerdem gibt es positive Ethinylestradiolbefunde im Trinkwasser. Schwierig ist bislang die Beurteilung der human- und ökotoxikologischen Relevanz. Hier stehen beobachtete Effekte am Menschen bzw. Wildtierpopulationen ersten Ergebnissen über hormonelle Wirkkonzentrationen gegenüber. Ein direkter Beweis für einen kausalen Zusammenhang, insbesondere in Bezug auf den Menschen, steht noch aus.

Im Sinne eines vorsorgenden Trinkwasser- und Gewässerschutzes sind aber alle möglichen Maßnahmen zur Reduktion dieser Einträge aus den Abwasserentsorgungssystemen zu ergreifen.

Bei den Möglichkeiten zur Verringerung an der Quelle ist bei allen Humanarzneimitteln sorgsam zwischen dem humantherapeutischen Nutzen und einer möglichen ökotoxischen Wirkung abzuwägen. Als Zwischenlösung kommt die weitergehende Behandlung auf der Kläranlage in Frage. Es konnte in verschiedenen Untersuchungen gezeigt werden, dass mit bestimmten Techniken, z.B. den Membrananlagen, gute Reinigungsleistungen zu erzielen sind /Schuller et al. 2001, Hegemann et al. 2002/.

Cyclophosphamid gehört zu den sog. Cytostatica, die zur Bekämpfung von Krebserkrankungen vorwiegend in Krankenhäusern eingesetzt werden. Trotz der dabei verwendeten geringen Mengen (ca. 400 kg/a) wird der Substanz eine hohe toxische Relevanz wegen des Potenzials zu chronischen Wirkungen in relativ kleinen Konzentrationen zugeordnet. So gilt Cyclophosphamid in Säugerorganismen als kanzerogen und reproduktionstoxisch (siehe auch Kapitel 4.5.6.1). Vor allem in bestimmten Abwasserteilströmen (z.B. Krankenhausabwasser) kann es dadurch zu Belastungen kommen, die bei fehlendem Rückhalt in der Kläranlage auch die Gewässer beeinträchtigen. Da Cyclophosphamid zur Behandlung von schweren Krankheiten eingesetzt wird und damit der humantherapeutische Nutzen im Vergleich zu anderen Arzneiwirkstoffen (z.B. Lipidsenkern) außer Frage steht, sollten Behandlungsmaßnahmen im Abwassersystem im Vordergrund stehen. Hier sind Teilstrombehandlungen der Krankenhausabwässer bzw. weitergehende Techniken auf der Kläranlage (z.B. Membrananlagen) denkbar.

Auf Grund des hohen Wirkpotenzials und der begrenzten Möglichkeiten zur Reduktion an der Quelle werden Ethinylestradiol und Cyclophosphamid in eine hohe Relevanzstufe eingeordnet.

5.3.7 Organische Schadstoffe (schmutzwasserbürtig, geringer Anteil partikulärer Transport, hoher Rückhalt in Kläranlagen (NTA, Estradiol, LAS))

In dieser Gruppe der schmutzwasserbürtigen Stoffe sind Substanzen zusammengefasst, die vorwiegend gelöst transportiert werden, aber durch ihre hohe biologische Abbaubarkeit in Kläranlagen weitgehend zurückgehalten werden. Es werden der Ersatzstoff für EDTA, das **NTA**, das natürliche Hormon **Estradiol** und ein Waschmittelinhaltsstoff (**LAS**) betrachtet.

Die bisher behandelten schmutzwasserbürtigen Stoffe hatten trotz vieler Unterschiede - bezogen auf die emittierten Frachten aus einem Mischsystem - eine Gemeinsamkeit: In allen Jahresemissionsfrachtberechnungen der Simulationen (siehe Kapitel A.1.2.2 im Anhang) dominieren die Einträge aus den Kläranlagenabläufen im Vergleich zu den Mischwasserentlastungen. Der prozentuale Anteil der Mischwasserentlastungsfrachten an den Gesamtemissionen ist bei allen Stoffen sehr gering (1,4 % bis 6,6 %).

Ganz anders stellt sich die Situation für die Verbindungen dieser Gruppe dar. Durch den sehr guten Rückhalt in der Kläranlage (95 % bis 99 %) infolge des biologischen Abbaus werden an der Mischwasserentlastung in Relation zur Gesamtfracht sehr viel größere Mengen emittiert. Gemessen an den jährlichen Gesamtemissionen liegt dieser Prozentsatz beim Estradiol bei 21,3 %, beim NTA bei 22,1 % und beim LAS bei 58,8 % (siehe auch Kapitel A.1.2.2 im Anhang).

Damit sollte für diese Substanzen die Mischwasserentlastung als möglicher Eintragspfad in Fließgewässer nicht außer Acht gelassen werden. Auch in Bezug auf die entlasteten Konzentrationen konnte für das Estradiol und das NTA gezeigt werden, dass unter bestimmten Bedingungen die Gewässerkonzentration durch die Mischwasserentlastung deutlich erhöht wird (siehe Kapitel A.1.2.6 im Anhang). Inwieweit diese Einträge zu signifikanten ökotoxischen Wirkungen in den Fließgewässern führen, ist derzeit nicht eindeutig zu beantworten.

Besonders für die Verbindungen NTA und LAS gilt, dass sie in beträchtlichen Mengen im Schmutzwasser vorkommen und bereits ubiquitär in allen Wassermedien zu finden sind. Dabei ist ihre hohe biologische Abbaubarkeit einerseits ein Vorteil, andererseits bleiben Unsicherheiten bei der Frage des Auftretens von Metaboliten mit möglicherweise anderen Wirkungsweisen bestehen.

Wegen der Unsicherheiten über mögliche Wirkungen und des hohen Rückhaltepotenzials in Kläranlagen wird allen drei Verbindungen eine mäßige Relevanz im Abwassersystem zugeordnet.

5.3.8 Wirkungsbezogene Analytik

Aus den bisherigen Erörterungen lässt sich folgern, dass die Auswahl der „richtigen“ Leitparameter ein schwieriges Unterfangen ist und in hohem Maße vom Untersuchungsziel abhängt. Eine Möglichkeit, in Zukunft die Vielfalt der zu bestimmenden Einzelstoffe etwas einzugrenzen, wäre ein neuer Ansatz in der Analytik von Schadstoffen.

Die sog. **wirkungsbezogene Analytik** versucht, Stoffe neben ihren reinen Stoffeigenschaften nach ihren Wirkungen in Gruppen einzuordnen. Sie kombiniert also die klassischen Analysemethoden mit verschiedenen, einfach durchzuführenden Wirkungstests.

Ein Beispiel ist die Kombination aus einer chromatographischen Analysenmethode (HPLC/DAD) und einem Gentoxizitätstest (umu-Test) /Noij und Bobeldijk 2002/. Die Autoren beschreiben die Anwendung dieses Testsystems für die Matrices Abwasser aus Industrie und Krankenhäusern und Fließgewässer. Die durch die Chromatographie vorgetrennten Substanzen werden zeitdiskret in Mikrotiterplatten aufgefangen und einem Gentoxizitätstest mit einem Bakterienstamm nach dem umu-Verfahren unterzogen. Dort, wo auffällige Befunde sind, kann die Analytik in Kombination mit einer UV-Spektrenbibliothek eine gezielte Identifizierung der gewünschten Substanzen vornehmen. Dieses Verfahren kann bei den folgenden Anwendungen eingesetzt werden: Screening in Gewässermonitoringprogrammen, Indirekteinleiteridentifikation, Nachweis und Kontrolle von abwassertechnischen Maßnahmen, bezogen auf die Wirkung von Stoffen /Noij und Bobeldijk 2002/.

Ein weiteres innovatives Verfahren zur Kombination von Wirkungsdaten, der Leuchtbakterientest, mit moderner zielgerichteter Analytik wurde von Reemtsma et al. /1999/ vorgestellt. Der große Vorteil des Leuchtbakterientests gegenüber herkömmlichen Toxizitätstests (z.B. Fischttest) liegt in der schnellen und reproduzierbaren Ergebnisfindung und der hohen Empfindlichkeit gegenüber toxischen Stoffen /URömp 2000/. In der Kombination mit instrumenteller Analytik wird der Leuchtbakterientest zu einem toxizitätsgeleiteten Analyseverfahren, das wertvolle Hinweise zu Wirkung und Struktur von Verbindungen in Wasserproben liefert. Das Kernstück der Methode ist eine sequenzielle Extraktion der Verbindungen nach Polarität und Acidität. In diesen Extrakten wird der Hemmtest durchgeführt. Nur die positiven Proben werden einer chromatographischen (HPLC-DAD) Trennung unterzogen. In den zeitlich getrennt aufgefangenen Fraktionen des Auslaufs der HPLC wird wiederum ein Leuchtbakterientest durchgeführt. An den hierbei ermittelten positiven Fraktionen wird die Identifizierung der Verbindungen mit der Gaschromatographie in Kombination mit dem Massenspektrometer (GC/MS) vorgenommen. Mit Hilfe dieser Technik ist es zum einen möglich, gezielt die Verbindungen zu erkennen, die auch eine entsprechende Wirkung haben, zum anderen kann die wirkungsbezogene Analytik eingesetzt werden, um den Erfolg von verschiedenen Maßnahmen zur (Ab)Wasserbehandlung nachzuweisen. Offene Fragen bestehen zur Zeit noch in der Auswahl des repräsentativen Toxizitätstests und in der apparativen Umsetzung für die Routinebestimmung.

Insgesamt stellen die Methoden zur toxizitätsgeleiteten Analytik aber eine signifikante Neuentwicklung dar, für die in der Zukunft ein enormes Entwicklungspotenzial vorausgesagt wird. Deshalb stellen die wirkungsbezogenen Parameter ein interessantes Forschungsfeld für die Zukunft dar.

Zusammenfassend kann aus den Ausführungen geschlossen werden, dass eine auf Einzelkomponenten bezogene Betrachtung der stofflichen Einträge aus den Abwasserentsorgungssystemen in die Fließgewässer in Zukunft nicht ausreichend sein wird. Es müssen zukünftig Ansätze zur Planung, zur Bemessung und zum Betrieb von Abwasserentsorgungsanlagen gefunden werden, die von der sektoralen Sichtweise hin zum integralen Gewässerschutz führen. Dabei ist es aus Sicht der Siedlungswasserwirtschaft ein übergeordnetes Ziel, integrierte Konzepte der Abwasserentsorgung zu entwickeln, mit denen die durch Abwasser-

einleitungen verursachten Gewässerbelastungen so weit wie möglich vermindert werden können.

Dabei ist zukünftig damit zu rechnen, dass neben den schon bekannten und gut untersuchten Substanzen bzw. Substanzgruppen neue Stoffe, die aus verschiedenen Quellen in die urbanen Wassermatrices gelangen, auftreten werden /Eriksson et al. 2004/. Aufgrund der vielfältigen Einflussfaktoren, die zu einer hohen Diversität in allen Bereichen der Stoffbeurteilung (Aufkommen, Verteilung, Wirkung) führen, ist es jedoch auch in Zukunft unabdingbar, einzelfallbezogene Untersuchungsziele zu definieren und ortsspezifische Gegebenheiten genau zu erfassen.

Tabelle 5-4: Einordnung der Stoffe bzw. Stoffparameter mit Kenngrößen und die Bewertung ihrer Relevanz in den Abwasserentsorgungssystemen
(Relevanz: +: hoch; o: mittel; -: niedrig)

Stoffe	Art des Stoffes	Herkunft	Anteil partikulärer Transport	Rückhalt Kläranlage	Gesamtrelevanz IST	Gesamtrelevanz TENDENZ ZUKUNFT
CSB	klassischer Summenparameter	SW und OA	moderat	sehr hoch	+	konstant
AFS	klassischer Summenparameter	SW und OA	n.s.	sehr hoch	o	konstant
Ammonium	Stickstoffverbindung Nährstoff	SW	sehr gering	hoch	+	konstant
Kupfer	Übergangsmetall anorganischer Stoff	OA	moderat	moderat	+	leicht steigend
Blei	Schwermetall anorganischer Stoff	OA	sehr hoch	hoch	+	sinkend
PAK	Organische Schadstoffe	OA	sehr hoch	hoch	+	konstant
DEHP	Phthalat Organischer Schadstoff	SW und OA	hoch	hoch	+	konstant
4-Nitrophenol	Nitrophenole Organischer Schadstoff	OA	sehr gering	sehr gering	o	konstant
Isoproturon	Herbizid Organischer Schadstoff	OA	gering	sehr gering	o	konstant
Diuron	Herbizid Organischer Schadstoff	OA	gering	sehr gering	o	leicht sinkend
Nonylphenol NP	Metabolit von NPEO Organischer Schadstoff	SW und OA	hoch	hoch	+	sinkend
TBT	Zinnorganyle Organische Schadstoffe	SW	sehr hoch	hoch	+	sinkend
EDTA	Komplexbildner Organischer Schadstoff	SW	sehr gering	sehr gering	o	konstant
Ethinylestradiol	Humanarzneimittel Organischer Schadstoff	SW	moderat	moderat	+	konstant
Cyclophosphamid NTA	Humanarzneimittel Organischer Schadstoff	SW	gering	gering	+	konstant
LAS	Komplexbildner Organischer Schadstoff	SW	sehr gering	sehr hoch	o	konstant
Estradiol	Detergenz Organischer Schadstoff	SW	sehr gering	sehr hoch	o	konstant
	Humanarzneimittel Organischer Schadstoff	SW	gering	sehr hoch	o	konstant

n.s.: nicht sinnvoll; SW: eher schmutzwasserbürtig; OA: eher oberflächenbürtig, Rückhalt KA; bezogen auf den Vergleich Zulauf/Ablauf

Literaturverzeichnis

(incl. Zitate aus dem Anhangsband)

Abbas, B.; Linke, I.; Kratz, W. (2001): Erhebung des Verbrauchs von Arzneimittelstoffen im Land Brandenburg. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox., 13, Nr. 4, S. 197-203

Adam, M. ; Heberer, T. (2004) Vorkommen und Relevanz von Arzneimittelrückständen in aquatischen Systemen urbaner Räume. Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik 2004: Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern, B-15-B-24. IUV Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen

ADEME (1995): Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines, S. 26-32, zitiert in Thornton et. al. 2001

Adler, P.; Steger-Hartmann, T.; Kalbfus, W. (2001): Vorkommen natürlicher und synthetischer östrogenen Steroide in Wässern des süd- und mitteldeutschen Raumes. Acta hydrochim. hydrobiol., 29, No. 4, S. 227-241

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1992):. Toxicological Profile for nitrophenols: 2-nitrophenol, 4-nitrophenol. U.S. Public Health Services

AGW (Amt für Gewässerschutz und Wasserbau) (1996): Die Versickerung von Regenwasser auf der Liegenschaft - Planungsgrundlagen und Beispiele, Amt für Gewässerschutz und Wasserbau, Zürich

Ahel, M.; Giger, W.; Koch, M. (1994a): Behaviour of alkylphenols polyethoxylate surfactants in the aquatic environment – I. occurrence and transformation in sewage treatment. Water Research, Vol. 28, No. 5, S. 1.131-1.142

Ahel, M.; Giger, W.; Schaffner, C. (1994b): Behaviour of alkylphenols polyethoxylate surfactants in the aquatic environment – II. occurrence and transformation in rivers. Water Research, Vol. 28, No. 5, S. 1.143-1.152

Ahel, M.; Schaffner, C.; Giger, W. (1996): Behaviour of alkylphenols polyethoxylate surfactants in the aquatic environment – III. occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater. Water Research, Vol. 30, No. 1, S. 37-46

Ahel, M.; Molnar, E.; Ibric, S.; Giger, W. (2000): Estrogenic metabolites of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers. Water, Science & Technology, Vol. 42, No. 7-8, S. 15-22

Aherne, G.W.; Briggs, R. (1989): The relevance of the presence of certain synthetic steroids in the aquatic environment. J. Pharm. Pharmacol. 41, S. 735-736, zitiert in Römbke et al. 1996

Ahlman, S.; Svensson, G., (2002): Substance flow analysis of the stormwater system in Vasastaden, Göteborg. Proceedings "9th International Conference on Urban Storm Drainage", Portland, USA

AK CHÜZ (2003): (Arbeitskreis Chemie/Überwachung Ziele) Wasserrahmenrichtlinie Qualitätsziele für chemische Stoffe in Oberflächengewässern. Strategiepapier, Österreich

Alcock, R.E.; Sweetman, A.; Jones, K.C. (1999): Assessment of organic contaminant fate in waste water treatment plants. I. Selected compounds and physicochemical properties. *Chemosphere*, 38, S. 2.247, zitiert in Langford und Lester 2003

Alder, A.C.; Siegrist, H.; Fent, K.; Egli, T.; Molnar, E.; Poiger, T.; Schaffner, C.; Giger, W. (1997): The fate of organic pollutants in wastewater and sludge treatment: Significant processes and impact of compound properties. *Chimia*, 51, S. 922-928

Alder, A.C.; McArdell, C.S.; Giger, W.; Golet, E.M.; Molnar, E.; Nipales, N.S. (2000): Presentation held at the conference Antibiotics in the Environment. CWIEM East Anglian Region, zitiert in Kümmerer 2001b

Alexy, R.; Kümpel, T.; Kümmerer, K. (2001): Effekte von Antibiotika auf das Bakterienwachstum in der Umwelt. Vortrag auf der SETAC-Tagung in Berlin, zitiert in LUA Brandenburg 2002b

Allner, B.; Schaat, A. (2003): Einfluss der Verfahrenstechnik auf die Eliminierung ausgewählter Estrogene und Xenoestrogene in Kläranlagen – ein BMBF Verbundprojekt. *GWF-Wasser/Abwasser*, Jahrg. 144, Heft 4, S. 292-296

Alt, F.; Bambauer, A.; Mergler, B.; Tölg, G. (1993): Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346, S. 693-696, zitiert in Laschka et al. 1996

Altmayer, B.; Ipach, R.; Twertek, M. (2001): Abschwemmung von Pflanzenschutzmitteln aus Weinbergen und von Wirtschaftswegen". Bericht zum Forschungsauftrag der Staatlichen Lehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Weinbau und Gartenbau, FB Phytomedizin, Neustadt/Weinstraße

Altmayer, B.; Twertek, M. (2001): Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Kläranlagen und Fließgewässer durch Abwässer aus Weinbaubetrieben". Bericht zur Forschungsarbeit der Staatlichen Lehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Weinbau und Gartenbau, FB Phytomedizin, Neustadt/Weinstraße

Altmayer, B. (2002): Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer durch den Weinbau wirksam reduzieren. *Das deutsche Weinmagazin*, 7/6 April 2002, S. 23-27

Anderson, B.C.; Brown, A.T.F.; Watt, W.E.; Marsalek, J. (1998): Biological leaching of trace metals from stormwater sediments: Influential variables and continuous reactor operation. *Water, Science & Technology*, Vol. 38, No. 10, S. 73-81

ANS (Arbeitskreis zur Nutzbarmachung von Siedlungsabfällen) (1996): ANS-Forum, Nr. 2, S. 32

Antusch, E. (2002): Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen durch Sielhautuntersuchungen. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 106, Oldenbourg Verlag, München

ARCEM (2003): Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässern – ein Risiko? www.arcem.at, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien

Arendt, G.; Eggersdorfer, R.; Faltin, M.; Frische, R.; Haag, F.; Lichtwer, L.; Rippen, G.; Steinsiek, E. (1983): Ermittlung der Quellen ausgewählter Schadstoffe und des Verbleibs im Klärschlamm. Battelle-Institut, Forschungsbericht T 83-281 des BMFT, zitiert in Rippen 1987

Arnbjerg-Nielsen, K.; Johansen, N.B.; Schlütte, F.; Kaasgaard, M.; Rauch, W.; Mikkelsen, P.S. (1999): Urban pollution runoff modelling from combined sewer overflows. Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage", Sydney, Australia, S. 357-364

Arnold, C.G. (1998): Triorganotin compounds in natural waters and sediments: aqueous speciation and sorption mechanisms. Swiss Federal Institute of Technology. PhD-Thesis No. 12542, zitiert in Bättscher et al. 1999

Arpaci, E. (1995a): Kupfer in kommunalen Abwässern und Klärschlämmen. DKI (Deutsches Kupfer Institut) Sonderdruck, Bestellnr. 197, DKI, Düsseldorf

Arpaci, E. (1995b): Kupfer in Klärschlämmen und ihre landwirtschaftliche Verwertung. WasserAbwasserPraxis, 6, S. 41-49

Ashley, R.M.; Hvitved-Jacobsen, T.; Vollertsen, J.; McIlhatton, T.; Arthur, S. (1999): Sewer solids erosion, washout, and a new paradigm to control solids impacts on receiving waters. Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage", Sydney, Australia, 171-178

ATV (Vereinigung für Abwasser, Abfall und Gewässerschutz) (1982): ATV-Fachausschuss 2.3: Schwermetalle im häuslichen Abwasser. Korrespondenz Abwasser, 29, Nr. 12, S. 955-958

ATV (Abwassertechnische Vereinigung e.V.) (1983): Schwermetalle im kommunalen Abwasser. Ermitteln, Beurteilen, Verhindern von Schwermetallbelastungen kommunaler Kläranlagen. Abwassertechnische Vereinigung, Hennef

ATV (Abwassertechnische Vereinigung e.V.) (1991): Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen ab 5.000 Einwohnerwerten (A 131). GFA - Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef

ATV (Abwassertechnische Vereinigung e.V.) (1992): Richtlinien für die Bemessung und Gestaltung von Regenentlastungsanlagen in Mischwasserkanälen (A 128). GFA - Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef

ATV-Arbeitsgruppe 2.1.1. (1993): Weitergehende Anforderungen an Mischwasserentlastungen: Grundlagen und Vorprüfung. Korrespondenz Abwasser, 40, Nr. 5, S. 802-806

ATV-Arbeitsgruppe 2.1.1. (1997): Weitergehende Anforderungen an Mischwasserentlastungen: Grundlagen und Vorprüfung sowie Hinweise zur biologischen Beurteilung mischwasserbelasteter Gewässer. Korrespondenz Abwasser, 44, Nr. 5, S. 922-927

ATV (Vereinigung für Abwasser, Abfall und Gewässerschutz) (1999a): Schwermetalle in der aquatischen und terrestrischen Umwelt. ATV-Arbeitsbericht. GFA Verlag, Hennef

ATV (Vereinigung für Abwasser, Abfall und Gewässerschutz) (1999b): Kommunales Stoffstrommanagement Stoff- und Energieflussanalysen als weiterführende Planungsgrundlage. Arbeitsbericht des ATV-Fachausschusses 3.9 „Stoffflüsse“. Korrespondenz Abwasser, 46, Nr. 8, S. 1272-1279

ATV-DVWK (2000a): Stickstoffflüsse in der Bundesrepublik Deutschland (1995/1998). Arbeitsbericht des ATV-DVWK Fachausschusses 3.9 „Stoffflüsse“, vorläufige Fassung März 2000, ATV, Hennef

ATV-DVWK (2000b): A 131 Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. GFA - Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef

ATV-DVWK (2000c): M 153 Handlungsempfehlungen zum Umgang mit Regenwasser. GFA-Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef

ATV-DVWK (2001a): Positionspapier zum Thema "Diffuse Stoffeinträge in Gewässer". Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef

ATV-DVWK (2001b): Abbaugrade rücken in den Vordergrund – 14. ATV-DVWK Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen. www.atv.de, Hennef

ATV-DVWK (2002): A 138 Planung, Bau und Betrieb von Anlagen zur Versickerung von Niederschlagswasser. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef

ATV-DVWK IG-4.2 (2002): Lineare Alkylbenzolsulfonate. Arbeitsbericht der ATV-DVWK Arbeitsgruppe IG 4.2 „Gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen“. KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, 49, Nr. 5, S. 719-723

ATV-DVWK IG-4.2 (2003a): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Arbeitsbericht der ATV-DVWK Arbeitsgruppe IG 4.2 „Gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen“. KA-Wasserwirtschaft, Abwasser Abfall, 50, Nr. 2, S. 222-228

ATV-DVWK IG-4.2 (2003b): Phthalate. Arbeitsbericht der ATV-DVWK Arbeitsgruppe IG 4.2 „Gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen“. KA-Wasserwirtschaft, Abwasser Abfall, 50, Nr. 8, S. 1.061-1.068

ATV-DVWK IG-5.4 (2002): Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen – Vorkommen, Verbleib und Wirkung - . Arbeitsbericht der ATV-DVWK Arbeitsgruppe IG 5.4, ATV-DVWK, Hennef

ATV-DVWK KA-3 (2002): Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) in der Indirekteinleiterüberwachung. Arbeitsbericht der ATV-DVWK Arbeitsgruppe KA-3 „Einleiten von Abwasser aus gewerblichen und industriellen Betrieben in eine öffentliche Abwasseranlage“ KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, 49, Nr. 9, S. 1270-1276

Augustin, N. (1994): Auswirkungen von Organozinnverbindungen auf Makroinvertebraten in Häfen am Vierwaldstättersee. ETH Zürich. PhD. Thesis, zitiert in Bättscher et al. 1999

Axt, G.; Winter, E.; Luttkus, R.; Markmann, M. (1985): Einsparung von Trinkwasser im Haushaltsbereich durch Regenwasser-Nutzung und Mehrfachnutzung von Wässern verschiedener Qualitäten. UBA-Forschungsbericht 102 02 598, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Bach, M.; Huber, A.; Frede, H.-G.; Mohaupt, V.; Zullei-Seibert, N. (2000): Schätzung der Einträge von Pflanzenschutzmitteln aus der Landwirtschaft in die Oberflächengewässer Deutschlands. Berichte des Umweltbundesamtes 3/00, Berlin

Bächmann, K.; Hillman, R.; Pfäfflin, D.; Scharf, J.; Wiesiollek, R. (1993): Messung von Pestiziden in der Atmosphäre und im Niederschlag. UBA- Forschungsbericht 104 02 598, Umweltbundesamt, Berlin, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Ballschmiter, K.; Haltrich, W.; Kühn, W.; Niemetz, W. (1988): HOV-Studie-Halogenorganische Verbindungen in Wässern. Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh. Druck: Integra Service GmbH. Berlin, zitiert in Rippen 1987

Banat, F.A.; Prechtel, S.; Bischof, F. (1999): Experimental assessment of bio-reduction of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) under aerobic thermophilic conditions. Chemosphere, 39, S. 2.097, zitiert in Langford und Lester 2003

Bannermann, R.; Owens, D.W.; Dodds, R.B.; Hornever, N.J. (1993): Sources of pollutants in Wisconsin stormwater. Water, Science & Technology, Vol. 28, No. 3-5, S. 241-259

Bättscher, R.; Studer, C.; Fent, K. (1999): Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt. Schriftenreihe Umwelt Nr. 308, Umweltgefährdende Stoffe. EAWAG und BUWAL (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft), Schweiz

Baumann, U.; Benz, M. (1998): Einfache Versuchsanordnung zur Gewinnung gewässerökologisch relevanter Daten. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox., 10, Nr. 4, S. 214-220

Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (1999): Zwischenbericht Entwicklungsvorhaben: Versickerung des Niederschlagswassers von befestigten Verkehrsflächen. Bericht über die Betriebsjahre Oktober 1996 bis Oktober 1998, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München

Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2001): 2. Zwischenbericht Entwicklungsvorhaben: Versickerung des Niederschlagswassers von befestigten Verkehrsflächen. Bericht

über die Betriebsjahre Oktober 1998 bis Oktober 2000, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München

Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2002): Zinnorganische Verbindungen als nichtagrarische Biozide im Abwasser, Klärschlamm und ihre Anreicherung im aquatischen System, zitiert in ATV-DVWK IG-5.4 2002

Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2004): Arzneimittel in der Umwelt- F+E Vorhaben 2000-2002, Kennnummer 73e 040100 49, Materialien Nr. 114,

Bedding, N.D.; Taylor, P.N.; Lester, J.N. (1995a): Physiochemical behaviour of polynuclear aromatic hydrocarbons in primary sedimentation. 1. Batch studies. *Environ. Technol.*, 16, S. 801, zitiert in Langford und Lester 2003

Bedding, N.D.; Taylor, P.N.; Lester, J.N. (1995b): Physiochemical behaviour of polynuclear aromatic hydrocarbons in primary sedimentation. 1. Pilot-scale studies. *Environ. Technol.*, 16, S. 813, zitiert in Langford und Lester 2003

Behra, R.; Genoni, G.P.; Sigg, L. (1993): Festlegung der Qualitätsziele für Metalle und Metalloide in Fließgewässern. *GWA*, 73, 12, S. 942-951

Behrendt, H.; Huber, P.; Opitz, D.; Schmoll, O.; Scholz, G.; Uebe, R. (1999): Nährstoffbilanzierung der Flussgebiete Deutschlands. UBA-Texte 75/99, Berlin

Belghazi, A.; Bohm, S.; Sullivan, J.H.; Worsley, D.A. (2002): Zinc runoff from organically coated galvanised architectural steel. *Corrosion Science*, 44, S. 1.639-1.653

Bennie, D.T.; Sullivan, C.A.; Lee, H.B.; Peart, T.E.; Maguire, R.J. (1997): Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. *Sci, Total Environ.*, 193, 263-275, zitiert in Bennie 1999

Bennie, D.T.; Sullivan, C.A.; Lee, H.B.; Maguire, R.J. (1998a): Alkylphenol polyethoxylate metabolites in Canadian sewage treatment plant effluent stream. *Water Qual. Res. J. Canada*, 33, 231- 252, zitiert in Bennie 1999

Bennie, D.T.; (1998b): Personal communication. National Water Research Institute, Environment Canada, zitiert in Bennie 1999

Bennie, D.T. (1999): Review of the Environmental Occurrence of Alkylphenols and Alkylphenol Ethoxylates. *Water Quality Research Journal Canada*, 34, No. 1, S. 79-122

Berbee, R.; Rijs, G.; Brouwer, M.W. (1996): Treatment of runoff from highways. Report 96.017 (Dutch), Institut Inland Water Manage Waste Water Treatment, Lelystad, Netherland, zitiert in Berbee et al. 1999

Berbee, R.; Rijs, G.; Brouwer, R.; Velzen, L. (1999): Characterization and treatment of runoff from highways in the Netherlands paved with impervious and pervious asphalt. *Water Environment Research*, Vol. 71, No. 2, S. 183-190

Berg, M. (2002): Arsen im Trinkwasser – neuer Brennpunkt Vietnam. EAWAG news, 53, S. 1214

Berthold, G.; Seel, P.; Rückert, H.; Toussaint, B; Ternes, T. (1998): Beeinflussung des Grundwassers durch arzneimittelbelastete oberirdische Gewässer. Beitrag zur Fachtagung „Arzneimittel in Gewässern – Risiko für Mensch, Tier und Umwelt?. Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden, S. 37-52

Beudert, G. (1997): Gewässerbelastung und Stoffaustrag von befestigten Flächen in einem kleinen ländlichen Einzugsgebiet. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 80, Oldenbourg Verlag, München

Biochemie (1999): Kundl, Sicherheitsdatenblatt Diclofenac-Natrium, zitiert in LUA Brandenburg 2002b

Birkett, J.W.; Lester, J.N. (2003): Endocrine Disruptors in Wastewater and Sludge Treatment Processes. Lewis Publishers, CRC Press, Florida, USA

Birkett, J.W. (2003 a und b) Scope of the Problem, S. 1-34; Sources of Endocrine Disruptors, S. 35-58. In: Birkett, J.W.; Lester, J.N. (2003): Endocrine Disruptors in Wastewater and Sludge Treatment Processes. Lewis Publishers, CRC Press, Florida, USA

Blackburn, M.A.; Waldock, M.J. (1995): Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales. Water Research, Vol. 29, No. 7, S. 1623-1629

BLAC (Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit) (2003): Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg

BLAG (Bund/Länderarbeitsgruppe) DIOXINE (1992): Umweltpolitik: Bereich der Bund/Länderarbeitsgruppe Dioxine. Rechtsnormen, Richtwerte, Handlungsempfehlungen, Messprogramme, Messwerte und Forschungsprogramme. Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (hrsg.) Bonn, zitiert in ANS (Arbeitskreis zur Nutzbarmachung von Siedlungsabfällen) 1996

Blanchard, M.; Teil, M.J.; Ollivon, D.; Garban, B.; Chesterikoff, C.; Chevreuil, M. (2001): Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in urban effluents to wastewater treatment plant of the Paris area (France). Water Research, 35, S. 3.678-3.687

Bliefert, C. (1997): Umweltchemie. 2. Auflage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim

Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Liebert, J.; Schleich, J.; Walz, R. (2002): Kostenwirksamkeitsanalyse von nachhaltigen Maßnahmen im Gewässerschutz. UBA-Texte 12/02, Forschungsbericht 299 21 289, Umweltbundesamt Berlin

Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Schempp, C. (2000): Emissionsinventar Wasser für die Bundesrepublik Deutschland. UBA-Texte 53/00, Forschungsbericht 296 21 524/01, Umweltbundesamt Berlin

Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Schempp, C.; Fuchs, S.; Scherer, U. (2001): Bilanzierung des Eintrags prioritärer Schwermetalle in Gewässer. UBA-Texte 29/01, Forschungsbericht 298 22 243, Umweltbundesamt Berlin

Böhnke, B.; Schulze-Rettner, R. und Freyen, H.A. (1979): Untersuchung der Verschmutzung des abfließenden Regenwassers. Forschungsbericht des Landes NRW, Nr. 28835, zitiert in Brombach und Fuchs 2002

Boller, M. (1995): Die Rolle der Siedlungsentwässerung bei der Schadstoffanreicherung in Böden. EAWAG news, 38, S. 17-21

Boller, M.; Häflinger, M. (1996): Verbleib von Schwermetallen bei unterschiedlicher Meteorwasserentsorgung. gwf Wasser Abwasser, 1, 3-15, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Boller, M.A.; Steiner, M. (2001): Diffuse emission and control of copper in urban surface runoff. Proceedings of the 2nd IWA World Water Congress "Efficient Water Management – Making it happen.", Berlin

Boller, M. (2002): Charakterisierung von Straßenabwasser – Emissionen und Immissionen. VSA-Fortbildungskurs 2002 – Straßenentwässerung der Zukunft

Boller, M. (2003): Nachhaltige Regenwasserentsorgung auf dem Weg in die Praxis. EAWAG news, 57, S. 25-28

Bolz, U.; Hagenmaier, H.; Körner, W. (2001): Input/output balance of phenolic xenoestrogens in sewage treatment plants (STP's). Poster at 11th Annual Meeting of SETAC Europe, May 6-10th 2001, Madrid

Bolz, U.; Kuch, B.; Körner, W.; Metzger, J.W. (2002): Verhalten von estrogen wirksamen Substanzen und anderen Spurenstoffen während Abwasserreinigungsprozessen. In: Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt – eine Bedrohung? Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 168, S. 37-49, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Bomboi, M.T.; Hernandez, A. (1991): Hydrocarbons in urban runoff: Their contribution to the wastewaters. Water research, Vol. 25, No. 5, S. 557-565

Borchardt, D. (1992): Wirkungen stoßartiger Belastungen auf ausgewählte Fließgewässerorganismen – Ein Beitrag zur Beurteilung ökologischer Schäden durch Niederschlagwassereinträge aus Kanalisationen. Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft Universität Kassel – Gesamthochschule Kassel, Band 10

Born, W.; Lambert, B.; Hohl, E.; Frechen, F.-B.; Hassinger, R. (2000): Bodenfilterbecken zur weitergehenden Mischwasserbehandlung. KA- Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, 47, Nr. 1, S. 81-91

Boyd, G.R.; Reemtsma, H.; Grimm, D.A.; Mitra, S (2003): Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. The Science of the Total Environment, (311), S. 135-149

Brauer, H. (Hrsg.) (1996): Emissionen und ihre Wirkungen. Handbuch des Umweltschutzes und der Umwelttechnik, Band 1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York

Braun, G.; Brüll, U.; Alberti, J.; Furtmann, K. (2000): Phthalsäureester – Belastung der Fließgewässer in NRW. Landesumweltamt NRW – Jahresbericht 1999 – Essen, 161-165, zitiert in ATV-DVWK IG-4.2, 2003b

Braun, G.; Brüll, U.; Alberti, J.; Furtmann, K. (2001): Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern. UBA Texte 31/01, Umweltbundesamt Berlin

Braunisch, F.; Friehmelt, V.; Gidarakos, E.; Schneider-Fresenius, W. (2003): Organische Schadstoffe in kommunalen Kläranlagen. KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, 50, Nr. 1, S. 52-60

Brion, N.; Billen, G. (2000): Wastewater as a source of nitrifying bacteria in river systems: The case of the river Seine downstream from Paris. Water Research, Vol. 34, No. 12, S. 3213-3221

Brombach, H.; Michelbach, St.; Wöhrle, Chr. (1992): Sedimentations- und Remobilisierungsvorgänge im Abwasserkanal. Abschlußbericht: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen, Phase 1, - Teilprojekt 3 - , Eigenverlag des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe

Brombach, H.; Michelbach, St.; Schäfer, M. (1995): Entlastungstätigkeit und Stoffrückhalt in Regenüberlaufbecken im Untersuchungsgebiet "Alb". In: Hahn, H.H.; Xanthopoulos, C. (Hrsg.) Schadstoffe im Regenabfluss III - 3. Präsentation des BMBF- Verbundprojektes: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen" (Phase II). Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 73, S. 379-414, Oldenbourg Verlag, München

Brombach, H.; Fuchs, S. (2002): Datenpool gemessener Verschmutzungskonzentrationen von Trocken- und Regenwetterabflüssen in Misch- und Trennkanalisationen. Projekt 1-01 des ATV-Forschungsfonds, ATV-DVWK, Hennef

Bruchet, A.; Promsy, C.; Filippi, G.; Souali, A. (2001): A broad spectrum analytical scheme for the screening of endocrine disruptors (ED's), pharmaceuticals and personal care products in wastewaters and natural waters. Proceedings of the 2nd IWA World Water Congress "Efficient Water Management – Making it happen.", Berlin

Brüll, U.; Alberti, J.; Furtmann, K. (2000): Phthalatanalytik in Wasser und Sedimenten. Landesumweltamt NRW (hrsg.) Umweltanalytiktag NRW 2000, Mülheim, 1-8, zitiert in ATV-DVWK IG-4.2, 2003b

Brunner, P.G. (1975): Die Verschmutzung des Regenabflusses im Trennverfahren, Berichte aus Wassergütekunde und Gesundheitsingenieurwesen, TU München, Band 9

Brunner, P.G. (1977): Straßen als Ursachen der Verschmutzung von Regenwasserabflüssen - Ein Überblick über den Stand der Forschung. Wasserwirtschaft, Jahrg. 67, Heft 4, S. 98-101

Brunner, P.H.; Capri, S.; Marcomini, A.; Giger, W. (1988): Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulfonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Water Research*, Vol. 22, No. 12, S. 1465-1472

Brunner, P. H. (1998): Stoffstromanalyse – Regionaler Ansatz. In: Hrsg. Friege, H.; Engelhardt, C.; Henseling, O.: *Das Management von Stoffströmen*, S. 48-53, Springer Verlag

Buchberger, W. (2002): Pharmaka in österreichischen Oberflächengewässern. In: *Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt – eine Bedrohung?* Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 168, S. 71-81, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Bucheli, T.D.; Müller, S.R.; Heberle, S.; Schwarzenbach, R.P. (1998a): Occurrence and behaviour of pesticides in rainwater, roof runoff and artificial stormwater infiltration. *Environmental Science & Technology*, 32, S. 3457-3464

Bucheli, T.D.; Müller, S.R.; Voegelin, A.; Schwarzenbach, R.P. (1998b): Bituminous roof sealing membranes as major sources of the herbicide (R,S)-Mecoprop in roof runoff waters: Potential contamination of groundwater and surface waters. *Environmental Science & Technology*, 32, S. 3465-3471

Büchner, H.; Opfermann, B. (1989): Belastung des Abflusses von Dachflächen im Bereich der freien und Hansestadt Hamburg. Umweltbehörde Amt für Umweltschutz, Fachamt für Gewässer- und Bodenschutz, Hamburg

Bullermann, M.; Busweiler, U.; Klein, B.; Rexroth, R.; Sell-Foro, W. (1989): Regenwassernutzung in privaten und öffentlichen Gebäuden - Qualitative und quantitative Aspekte, technische Anlagen- . Schriftenreihe WAR, Heft 40, TU Darmstadt

Bundesumweltministerium (1999): Organische Schadstoffe bei der Klärschlammverwertung, *Umwelt*, Nr. 2, S. 75-78

Burhenne, M. (2000): Biotestsystem mit Bodenalgeln zur ökotoxikologischen Bewertung von Schwermetallen und Pflanzenschutzmitteln am Beispiel von Cadmium und Isoproturon. Dissertation der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I der Humboldt- Universität zu Berlin

Buser, H.-R.; Müller, M.D.; Theobald, N. (1998b): Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss Lakes and the North Sea. *Environmental Science & Technology*, 32, No. 1, S. 188-192

Buser, H.-R.; Poiger, T.; Müller, M.D. (1998a): Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: Rapid photodegradation in a lake. *Environmental Science & Technology*, 32, No. 22, S. 3449-3455

BUWAL (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Schweiz) (2002). Umweltgefährdende Stoffe, Ausgewählte polybromierte Flammschutzmittel, Stoffflussanalyse. Schriftenreihe Umwelt des BUWAL Nr. 338, Bern, Schweiz

BWK-M3 (2001): Merkblatt zur Ableitung von immissionsorientierten Anforderungen an Misch- und Niederschlagswassereinleitungen unter Berücksichtigung örtlicher Verhältnisse. BWK (Bund der Ingenieure für Wasserwirtschaft, Abfallwirtschaft und Kulturbau e.V.), Düsseldorf

Byrns, G. (2001): The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. *Water Research*, Vol. 35, No. 10, S. 2523-2533

Campell, W.C. (1989): Ivermectin and Abamectin. Springer Verlag, New York Heidelberg, zitiert in Römbke et al. 1996

Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J.M.; Llombart, M.; Garcia-Jares, C.; Rodriguez, I., Gomez, M.; Ternes, T. (2004): Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, Vol. 38, S. 2.918-2.926

Carlsen, E.; Giwercman, A.; Keiding, H.; Skakkebaek, N.E. (1992): Evidence for decreasing quality of semen during the past 50 years. *Br. Med. J.*, 305, S. 609, zitiert in Birkett und Lester 2003

CEC Commission of the European Communities (2000): Report from the Commission to the Council and the European Parliament on the Implementation of Community Waste Legislation: For the period 1995-1997

Chaloux, N.; Bayona, J.M.; Albaige, J. (1994): Determination of nonylphenols as pentafluorobenzyl derivates by capillary gas chromatography with electron-capture and mass spectrometric detection in environmental matrices. *J. Chromatography A*, 686, 275-281, zitiert in Bennie 1999

Chau, Y.K.; Zhang, S.; Maguiere, R.J. (1992): Occurrence of butyltin species in sewage and sludge in Canada. *Sci. Total Environ.*, 121, 271-281, zitiert in Fent 1996

Chebbo, G.; Gromaire, M.-C.; Garnaud, S.; Gonzalez, A. (1999): The experimental urban catchment "Le Marais" in Paris. *Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage"*, Sydney, Australia, 1520-1527

Chebbo, G.; Gromaire, M.-C.; Ahyerre, M.; Garnaud, S. (2001): Production and transport of urban wet weather pollution in combined sewer systems: the "Marais" experimental urban catchment in Paris. *Urban Water*, 3, S. 3-15

Christian, T.; Schneider, R.J.; Färber, H.A.; Skutlarek, D.; Meyer, M.T.; Goldbach, H.E. (2003): Determination of antibiotic residues in manure, soil and surface waters. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 31, No. 1, s. 36-44

Cluevers, M. (2001): Aquatische Ökotoxikologie von Arzneimitteln, Vortrag auf der SETAC-Tagung in Berlin, zitiert in LUA Brandenburg 2002b

Crabtree, B.; Moy, F.; Roe, A.; Whitehead, M. (2004): Long term monitoring of pollutants in highway runoff. *Proceedings of the NOVATECH-Conference 2004 in Lyon*, S. 137-144

DAF Dachverband Agrarforschung (1995): Stickstoff- und Phosphateintrag in Fließgewässer Deutschlands unter besonderer Berücksichtigung des Eintragungsgeschehens im Lockergestein der ehemaligen DDR, Band 22, Verlagsunion Agrar Frankfurt, zitiert in Thornton et. al. 2001

Danish EPA (2000): Statutory Order from the Ministry of Environment and Energy, On application of Waste products for Agricultural Use, No. 49, zitiert in La Guardia et al. 2001

Dankwardt, A.; Thurman, E.M.; Hock, B. (1997): Terbutylazine and Deethylterbutylazine in rain and surface water – determination by enzyme immunoassay and gas chromatography/mass spectrometry. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 25, No. 1, S. 5-10

Dannecker, W.; Stechmann, H. (1988): Bilanzierung des Eintrags von Schadelementen aus der Luft und durch den Kraftfahrzeugverkehr über die Straßen in das Sielsystem von Hamburg. Schriftenreihe Angewandte Analytik, Institut für Anorganische und Angewandte Analytik, Universität Hamburg

Daub, J.; Striebel, T. (1995): Schadstofffrachten von Dachflächen und Straßen und Beobachtungen zu Quellen und zur Mobilität von Schadstoffen. In: Hahn, H.H.; Xanthopoulos, C. (Hrsg.) *Schadstoffe im Regenabfluss III - 3. Präsentation des BMBF- Verbundprojektes: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen*" (Phase II). Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 73, Oldenbourg Verlag, München

Dauber, L.; Novak, B.; Zobrist, J.; Zürcher, F. (1979): Schmutzstoffe im Regenwasserkanal einer Autobahn. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Band 64, S. 41-57 "Beeinflussung der Gewässergüte durch Regenabflüsse von Straßen", Oldenbourg Verlag, München

Dauber, L.; Novak, B. (1982): Quellen und Mengen der Schmutzstoffe in Regenabflüssen einer städtischen Mischkanalisation. Bericht Nr. 29-104 der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), Dübendorf, Schweiz

Davis, A.P.; Shokouhian, M.; Shubei, N. (2001): Loading estimates of lead, copper, cadmium and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere*, Vol. 44, No. 5, S. 997-1009

Daxbeck, H.; Brunner, P.H. (1993): Stoffflußanalysen als Grundlagen für effizienten Umweltschutz. *Österreichische Wasserwirtschaft*, 45, Nr. 3-4, S. 90-96

de Luca, S.J.; Milano, L.B., Ide, C.N. (1991): Rain and urban stormwater quality. *Water, Science & Technology*, Vol. 23, No. 1-3, S. 133-140

de Vries, J.M. (1993a): Bestimmung des Schmutzfrachtpotentials in flach verlegten Misch- und Trennetzen infolge abfließenden Niederschlagswassers. *Mitteilungen des Leichtweiss-Instituts für Wasserbau der Technischen Universität Braunschweig*, Heft 125, S. 1-132

de Vries, J.M. (1993b): Schmutzfrachtuntersuchung in Mischwassernetz der ländlichen Gemeinde Edemissen. *Mitteilungen des Leichtweiss-Instituts für Wasserbau der Technischen Universität Braunschweig*, Heft 125, S. 251-281

- Dean, C.; Blazier, A.; Kreilow, E.; Cartledge, F.; Tittlebaum, M.; Sansalone, J. (2002): What you did know about storm water chemistry and were afraid to ask. Proceedings "9th International Conference on Urban Storm Drainage", Portland, USA
- Deltic, A.B.; Maksimovic, C.T. (1998): Evaluation of water quality factors in storm runoff from paved areas. *Journal of Environmental Engineering*, Sept. 1998, S. 869-879
- Den Hollander, H. et al. (1986): Wet deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Netherlands. *Sci. Total Environ.* 52, S. 211-219, zitiert in Levsen et al. 1991
- Desbrow, C.; Routledge, E.J.; Brighty, G.C.; Sumpter, J.P.; Waldcock, M. (1998): Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. *Environ. Sci. Technol.*, 32, S. 1.549-1.558, zitiert in Bättscher et al. 1999
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (1991): Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstofftoleranzwerte, Mitteilung XXVII: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte 1991, zitiert in Rippen 1987
- Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rhein (2001a): Rheinbericht 1997-1999. Ministerium für Umwelt und Verkehr des Landes Baden-Württemberg
- Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rhein (2001b): Rheingütebericht 2000. www.dk-rhein.de
- DEV H 53 (2001): Vorschlag für ein deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index-Teil 4 (H 53), Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie, Beuth-Verlag Berlin
- DGPT (Deutsche Gesellschaft für experimentelle und klinische Pharmakologie und Toxikologie e.V.) (1999): Hormonell aktive Substanzen in der Umwelt: Xeno-oestrogene. *DGPT-Forum*, Nr. 24, S. 30-36
- Di Corcia, A.; Saperi, R.; Marcomini, A. (1994): Monitoring aromatic surfactants and their biodegradation intermediates in raw and treated sewages by solid phase extraction and liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, 28, S. 850-858, zitiert in Bennie 1999
- Dierkes, C.; Geiger, W. F. (1998): Decontaminating effect of greened highway embankments. Proceedings of the NOVATECH-Conference 1998 in Lyon, 497-504
- Dierkes, C. (1999): Verhalten von Schwermetallen im Regenabfluß von Verkehrsflächen über poröse Deckbeläge. *Forum Siedlungswasserwirtschaft und Abfallwirtschaft Universität Essen*, Heft 14
- Dierkes, C. (2002): Zusammenstellung von mittleren Schwermetallgehalten in Straßenabflüssen. Beitrag zur DIBT Sitzung am 17. Juni 2002 in Berlin
- Dierkes, C.; Kuhlmann, L.; Kandasamy, J.; Angelis, G. (2002): Pollution retention capability and maintenance of permeable pavements. Proceedings "9th International Conference on Urban Storm Drainage", Portland, USA

Dierschke, M.; Steinmetz, H.; Jacobitz, K. (1994): Herkunft und Verbleib von organischen Schadstoffen (AOX) in kommunalen Abwasserreinigungsanlagen, Teil 1. awt Abwassertechnik, Nr. 1, S. 40-44; Teil 2: awt Abwassertechnik Nr. 2, S. 64-66

Dieter, H.; Schmidt, R. (2004): Gesundheitliche und hygienische Bewertung pharmazeutischer Reststoffe in Trinkwasser. Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik 2004: Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern, B-61-B-68. IUV Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen

Dietz, F.; Traud, J.; Koppe, P. (1982): Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe in Abwässern und Schlämmen. Vom Wasser, 58, S. 187, zitiert in Rippen 1987

Diez, S.; Abalos, M.; Bayona, J.M. (2002): Organotin contamination in sediments from Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. Water Research, Vol. 36, No. 4, S. 905-918

Dimoskowski, C. (1997): Abhängigkeiten zwischen den Konzentrationen der absetzbaren Stoffe und der übrigen Parameter kommunaler Abwässer. awt Abwassertechnik, Nr. 3, S. 36-39

DIN 38409 Teil 18 (1981): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen, Beuth Verlag Berlin

DIN 38410 (1987): Biologisch- ökologische Gewässeruntersuchung. 12/87, zitiert in Görner und Hübner, 1999

Dittmer, U.; Welker, A.; Schmitt, T.G. (2002): „Bodenfilter „Saarbrücken – Ensheim“ zur weitergehenden Mischwasserbehandlung“. Tagungsband „Regenwasserbehandlung - Anwendungspraxis und Perspektiven“, Schriftenreihe FG Siedlungswasserwirtschaft, Universität Kaiserslautern, Heft 15, S. 111-134

Dohmann, M. (2003): Alternative Entwässerungskonzepte mit Auswirkungen auf die Umwelt. Regenwassertage der ATV-DVWK in Landau, 147-160

Donard, O.F.X.; Quevauviller, P.; Bruchet, A. (1993): Water Research, 27, S. 1.085-1.089, zitiert in Fent 1996

Drapper, D.; Tomlinson, R.; Williams, P. (1999): An investigation of the quality of stormwater runoff from road pavements; a South-East Queensland case study. Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage", Sydney, Australia, S. 1.225-1.232

Drapper, D.; Tomlinson, R.; Williams, P. (2000): Pollutant concentrations in road runoff: Southeast Queensland case study. Journal of Environmental Engineering, April 2000, S. 313-320

Drescher-Kaden, U.; Brüggemann, R.; Matthes, B.; Matthies, M. (1992): Contents of organic pollutants in German sewage sludges: In: Hall, J.E.; Sauerbeck, D.R.; L'Hermite, P.: Effects of organic contaminants in sewage sludges on soil fertility, plants and animals. Commission of the European Communities, Luxembourg, S. 14-34, zitiert in Thornton et. al. 2001

Driscoll, E.; Shelly, P.E.; Strecker, E.W. (1990): Pollutant loadings and impacts from highway stormwater runoff, Volumes I-IV, FHWA/RD-88-006-9, Federal Highway Administration, Woodward-Clyde Consultants, Oakland, USA, zitiert in Drapper et al. 1999

Dsikowitzky, L. (2002): Umweltgeochemische Charakterisierung der niedermolekularen organischen Fracht des Flußsystems Lippe. Dissertation an der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Duget, J.-P.; Bruchet, A.; Mallevalle, J. (2004): Pharmaceuticals and endocrine disruptors in the water cycle. IWA Yearbook 2004, S. 41-46

Durchschlag, A. (1989): Bemessung von Mischwasserspeichern im Nachweisverfahren. Stadtentwässerung und Gewässerschutz, Heft 3, Hannover

DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e.V.) (1996): Eignung von Wasser aus Fließgewässern als Rohstoff für die Trinkwasserversorgung. DVGW-Merkblatt W 251, 1996

EAWAG (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz) (2003): Jahresbericht 2003, S. 34, Dübendorf, Schweiz

Effenberger, (1991): Wasserwirtschaftliche Untersuchung von Dachflächenwässern im Hinblick auf den Grundwasserschutz, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Eilmsteiner, W.; Lorbeer, G. (1996): Pestizide, Chlorkohlenwasserstoffe und anorganische Inhaltsstoffe im Niederschlag. Reports UBA Österreich 96-126, www.ubavie.gv.st/publikationen/reports/R126z.htm

Eiswirth, M. (2002): Bilanzierung der Stoffflüsse im urbanen Wasserkreislauf - Wege zur Nachhaltigkeit urbaner Wasserressourcen. Habilitationsschrift, Fakultät für Bio- und Geowissenschaften der Universität Karlsruhe

Ellis, J.B.; Revitt, D.M.; Harrop, D.O.; Beckwith, P.R. (1987): The contribution of highway surfaces to urban stormwater sediments and metal loadings. The Science of the Total Environment, (59), S. 339-349

Engel, N. (1994): Hydrologische Simulation der Abflusstransformation in Kanalisationsnetzen, Technische Berichte über Ingenieurhydrologie und Hydraulik, Institut für Wasserbau, TH Darmstadt, Nr. 52, zitiert in Leinweber 2002

Environment Canada (2000): Priority Substances List Assessment Report Nonylphenol and its Ethoxylates, Draft for public comments, Environment Canada/Health, Canada, zitiert in La Guardia et al. 2001

EPA (Environmental Protection Agency, United States) (2002): National Recommended Water Quality Criteria: 2002. Office of Water EPA-822-R-02-047

Eriksson, E.; Baun, A.; Mikkelsen, P.S.; Ledin, A. (2004): An approach for identification of problems related to chemical compounds and handling of rainwater in households. Proceedings NOVATECH 2004, Lyon, France, S. 87-94

EU (1996a): Technical Guidance Document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances. Part II, Brüssel Luxemburg 1996, zitiert in Kümmerer 2001a

EU Kommission (1999): Mitteilung der Kommission zur Umsetzung der Gemeinschaftsstrategie für Umwelthormone – Stoffe, die in Verdacht stehen, sich störend auf das Hormonsystem des Menschen und der wildlebenden Tiere auszuwirken – KOM(1999)706

EU Kommission (2000): Entscheidung der Kommission über den Aufbau eines Europäischen Schadstoffregisters (EPER) gemäß Artikel 15 der Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IPPC). Amtsblatt L192/36 vom 28.07.2000, S. 36ff

EU Kommission (2001a): Vorschlag für eine Entscheidung des Europäischen Parlaments und des Rates zur Festlegung der Liste der prioritären Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. EU Kommission, Brüssel

EU Kommission (2001b): Mitteilungen der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament und den Wirtschafts- und Sozialausschuss. Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle. EU Kommission, Brüssel

Europäisches Parlament, Ausschuss für Umweltfragen, Volksgesundheit und Verbraucherpolitik (2002): Stellungnahme zu dem Vorschlag für eine Verordnung des Rates über Zusatzstoffe zur Verwendung in der Tierernährung (KOM(2002) 153-C5-0143/2002-2002/0073(COD))

EU RA (2004): EU Risk assessment report on LAS

Färber, H. (2000): Untersuchungen von Krankenhausabwässern eines Universitätsklinikums, von kommunalem Abwasser sowie von Oberflächenwasser und Uferfiltraten auf Rückstände ausgewählter Antibiotika. LUA NRW Forschungsbericht (unveröffentlicht), zitiert in MUNLV 2004

Fahlenkamp, H.; Hannich, C.B.; Möhle, E.; Nöthe, T.; Ries, T. (2004): Eintrag und Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Chemie Ingenieur Technik, 76, No. 8, S. 1.179-1.189

Faller, M. (2001): Metallabtrag und Metallabschwemmung von Metalldächern. Baumetall, 4, S. 52-59

Faltin, M.; Arendt, G.; Haag, F.; Wagner, W.; Farnik, W.; Fakiner, H. (1995): Abwasserüberwachung von Indirekteinleitern und Schadstoffermittlung bei diffusen Quellen zur Verbesserung der Gewässergüte und der Klärschlammverwertung. Bericht des Batelle-Instituts, Forschungsbericht 84-102 06 403, UBA Texte 4/85, zitiert in Rippen 1987

- Farrugia, F.; Guivarc, H.; Mouchel, J.M. (1999): Pesticides uses and transfers in urbanised catchments. Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage", Sydney, Australia, 121-128
- Feijtel, T.; Vits, H.; Murray-Smith, R.; van Wijk, R.; Koch, V.; Schröder, R.; Birch, R.; Ten Berge, W. (1996): Fate of LAS in activated sludge wastewater treatment plants: A model verification study. *Chemosphere*, Vol. 32, No. 7, S. 1.413-1.426
- Fent, K.; Fassbind, R.; Siegrist, H. (1988): Organotins in a municipal waste water treatment plant. In: Proceedings of the 1. European conference on Ecotoxicology, Copenhagen, zitiert in Kollotzek et al. 1998
- Fent, K.; Hunn, J. (1995): Organotins in freshwater harbours and rivers: temporal distribution, annual trends and fate. *Environ. Toxicol. Chem.* 14, S. 1.123-1.132, zitiert in Bätscher et al. 1999
- Fent, K. (1996): Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. *The Science of the Total Environment*, (185), S. 151-159
- Fent, K. (1998): *Ökotoxikologie, Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- Fenz, R.; Nowak, O. (1998): Wechselwirkung zwischen Kanal, Kläranlage und Gewässer bei Regenwetter. *Wiener Mitteilungen*, Band 145, S. 1-44
- Field, J.A.; Reed, R.L. (1996): Nonylphenol polyethoxy carboxylate metabolites of nonionic surfactants in U.S. paper mill effluents, municipal sewage treatment plant effluents, and river waters. *Environ. Sci. Technol.*, 30, S. 3.544, zitiert in Langford und Lester 2003
- Fingler, S.; Tkalcevic, B.; Fröbe, Z.; Drevenkar, V. (1994): Analysis of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and chlorophenols in rain and snow. *Analyst*, 119, No. 6, S. 1.135-1.141, zitiert in Hütter und Remmler 1997
- Firk, W. (1986): Schwermetalle in Abwasser and anfallenden Schlämmen – Bilanzierung auf drei Kläranlagen. *Essener Tagung*, Band 85, S. 467-482
- Fischer, P.; Bach, M.; Frede, H.-G.; Burhenne, J.; Spittler, M. (1997): Pflanzenschutzmittel-Bilanzierung in einer Teichkläranlage. *Korrespondenz Abwasser* 44, Nr. 4, S. 676-685
- Fischer, J. (1998): Einfluß von Mischwassereinleitungen auf den Stoffhaushalt und die Biozönose kleiner Fließgewässer im ländlichen Raum. *Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft und Abfallwirtschaft – Gesamthochschule Kassel*, Band 19
- Fleischmann, S.; Wilke, B.-M. (1991): PAK's in Straßenrandböden. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 63, S. 99-102

Fokhul, I. (1999): Halogenorganische Verbindungen in Umweltkompartimenten: Untersuchungen über Zusammensetzung Herkunft und Verbleib des AOX in Umweltwasserproben. Dissertation, Universität Oldenbourg

Förster, J. (1990): A source of pollutants in urban storm drainage systems? Proceedings "5th International Conference on Urban Storm Drainage". Osaka, Japan, S. 469-474

Förster, J. (1993): Dachflächen als Interface zwischen atmosphärischer Grenzschicht und Kanalsystem: Untersuchungen zum Transportverhalten ausgewählter organischer Umweltchemikalien an einem Experimentaldachsystem. Dissertation an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften, Universität Bayreuth

Förster, J. (1996): Patterns of roof runoff contamination and their potential implications on practice and regulation of treatment and local infiltration. Water, Science & Technology, Vol. 33, No.6, S. 39-48

Förster, J; Herrmann, R. (1996a): Eintrag und Transport von organischen Umweltchemikalien über verschiedene Dächer in das Kanalsystem. In: Stoffaustrag aus Kanalisationen. Hydrologie bebauter Gebiete. Forschungsbericht Deutsche Forschungsgemeinschaft, Weinheim, S. 24-42

Förster, J; Herrmann, R. (1996b): Empfehlungen für die Auswahl von Dachmaterialien und zur Versickerung von Dachabfluss. In: Stoffaustrag aus Kanalisationen. Hydrologie bebauter Gebiete. Forschungsbericht Deutsche Forschungsgemeinschaft, Weinheim, S. 216-226

Förster, J. (1998): The influence of location and season on the concentrations of macroions and organic trace pollutants in roof runoff. Proceedings of 19th Biennial International Conference IAWQ. Vancouver, Canada, S. 80-87

Förster, J.; Knoche, G. (1999): Quality of roof runoff from green roofs. Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage", Sydney, Australia, S. 1.312-1.318

Förster, J. (1999): Variability of roof runoff quality. Wat. Sci. Tech., Vol. 39, No. 5, S. 137-144, zitiert in Umweltbundesamt (UBA) 2000c

Foundation for Water Research (1994): A planning guide for the management of urban waste water discharges during wet weather, zitiert in Schäfer und Hoffmann 1998

Frede, H.-G. (2000): Bodenschutz und Landwirtschaft: Beispiel Stickstoff- und Phosphorbilanz – eine kritische Betrachtung. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, 45/1-8. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V. Aachen

Fricke, K.; Einzmann, U. (1996): Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane bei der Bio- und Grünabfallkompostierung. ANS-Forum, Nr. 2, S. 8-19

Fries, E.; Püttmann, W. (2004): Occurrence of 4-Nonylphenol in rain and snow. Atmospheric Environment, 38, S. 2.013-2.016

- Fritzer, H. (1992): Gewässerbelastung durch Straßenabflüsse. Bundesministerium für Wirtschaftliche Angelegenheiten, Straßenforschung, Heft 406
- Fromme, H.; Küchler, T.; Otto, T.; Piulr, K.; Müller, J.; Wenzel, A. (2002): Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research*, Vol. 36, No. 6, S. 1.429-1.438
- Fronteau, C.; Bauwens, W., Vanrolleghem, P.A. (1997): Integrated modelling: Comparison of state variables, processes and parameters in sewer and wastewater treatment plant models. *Water, Science & Technology*, Vol. 34, No. 5, S. 373-380
- Fuchs, S.T. (1993): Wirkung von Stoßbelastungen auf kleinere Fließgewässer. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, 123, S. 87-109, Stuttgart, zitiert in Fischer 1998
- Fuchs, S.T. (1997): Wasserwirtschaftliche Konzepte und ihre Bedeutung für die Ökologie kleiner Fließgewässer - Aufgezeigt am Beispiel der Mischwasserbehandlung. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 77, Oldenbourg Verlag, München
- Fuchs, S.T. (2000): Verschmutzung von Regen- und Mischwasser. In: ATV-Fortbildungskurs "Entwässerungskonzepte" im März 2000 in Kassel, 3/1-3/28, ATV, Bad Honnef
- Fuchs, S.T. (2003): Verschmutzung von Regen- und Mischwasser. ATV-DVWK WaWI-Kurse L/1 „Entwässerungskonzepte“. S. 41-77
- Fuchs, S.T.; Brombach, H.J.; Weiß, G. (2004): New database on urban runoff pollution. *Proceedings NOVATECH 2004*, Lyon, France, S. 145-152
- Furtmann, K. (1993): Phthalate in der aquatischen Umwelt. *LWA-Materialien*, Nr. 6/93, Düsseldorf, zitiert in Fromme et al. 2002
- Furtmann, K. (1994): Phthalates in surface water – a method for routine trace level analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*; 398, S. 291-296
- Furtmann, K. (1995): Phthalate analysis as a tool for environmental assessment. *Analytical Methods and Instrumentation*, Vol. 2, No. 5, S. 254-265, zitiert in Von Arx 1999
- Furumai, H.; Aryal, R.K.; Nakajima, A.F. (2002): Profile analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in size fractionated highway dust and runoff samples. *Proceedings "9th International Conference on Urban Storm Drainage"*, Portland, USA
- Gallenkemper, B.; Hegemann, G.; Böning, Th. (1999): Untersuchungen von Rückständen aus Sinkkästen. Bericht Nr. VW/3372/0798/A1249, Institut für Abfall- und Abwasserwirtschaft e.V., Münster
- Garcia-Giuterrez, A.G; McIntyre, A.E.; Perry, R.; Lester, J.N. (1982): The behaviour of PCBs in the primary sedimentation process of the sewage treatment: a pilot plant study. *Sci. Total Environ.*, 22, S. 243, zitiert in Langford und Lester 2003

Garrison, A.W.; Pope, J.D.; Allen, F.R. (1976): GC/MS Analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In: Identification and analysis of organic pollutants in water. Keith, C.H. (ed.). Ann Arbor Science, Ann Arbor. S. 527-566, zitiert in Römcke et al. 1996

Gasperi, J.; Moilleron, R.; Chebbo, G. (2005): Spatial variability of PAH load of urban wet weather pollution in combined sewers. 10th International Conference on Urban Drainage, Copenhagen, Denmark

Gäth, S.; Sternheim, M.; Frede, H.-G. (1990): Einfluß des Kraftfahrzeugverkehrs auf den Schwermetallgehalt von Straßenabflusswasser. Forum Städte-Hygiene, 41 (9-10), S. 235-238

Gebhard, V.; Lützner, K.; Grothkopp, h: (1995): Gesamtemissionsbetrachtung Teil I: Schmutzfrachtberechnungen im Untersuchungsgebiet Dresden. In: Hahn, H.H.; Xanthopoulos, C. (Hrsg.) Schadstoffe im Regenabfluss III - 3. Präsentation des BMBF- Verbundprojektes: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen" (Phase II). Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 73, S. 315-348, Oldenbourg Verlag, München

Gehring, M.; Tennhardt, L.; Vogel, D.; Weltin, D.; Bilitewski, B. (2004): Elimination estrogener Stoffe bei der kommunalen Klärschlammbehandlung. Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser- /Abwassertechnik 2004: Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern, C-17-C-49. IUUV Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen

Geiger, W. F. (1984): Mischwasserabfluss und dessen Beschaffenheit -Ein Beitrag zur Kanalnetzplanung-. Technische Universität München

Geiger, W.F.; Hübner, M. (1994): Hydrozyklone zur Leistungssteigerung von Regenbecken. Abschlußbericht: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen, Phase 1, - Teilprojekt 10 - , Eigenverlag des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe

Geiger, W.F.; Kutzner, R. (2001). Neuere Entwicklungen im Bereich der Misch- und Regenwasserbehandlung. ATV-DVWK-Seminar „Aktuelles und Bewährtes zur Regenwasserbehandlung“, S. 1-20, Fulda, 2001, ATV-DVWK, Hennef

Geißler, A. (1994): Der Eintrag von Nitrophenolen, Pestiziden und weiteren organischen Luftschadstoffen mit den Niederschlägen in Westdeutschland (1991-1992) und ihr Verbleib im Boden. Dissertation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Geldorf (1995): zitiert in Firmenprospekt Firma Heidemij (Niederländisch)

Gellert, G. (2000): Relationship between summarizing chemical parameters like AOX, TOC, TNb and toxicity tests for effluents from chemical production. Environmental Contamination and Toxicology, 54, S. 508-513

- Georgii, H.W.; Schmitt, G. (1983): Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation. Precipitation Scavenging, dry deposition and resuspension. Pruppacher, H.R.; Seimonin, R.G. and Slinn, W.G.N (Ed.), S. 395-402, Elsevier, N.Y, zitiert in Levsen et al. 1991
- Gerecke, A.D. (2001): Phenylurea Herbicides in the Aquatic Environment. Diss. ETH No. 14`111, ETH Zürich, Schweiz
- German, J; Svensson, G. (2001): Metal content and particle size distribution of street sediments and street sweeping waste. Proceedings of the 2nd IWA World Water Congress "Efficient Water Management – Making it happen.", Berlin
- Gieska, M; Tanneberg, H.; van der Ploeg, R.R. (2000): Lokal erhöhte Schwermetallkonzentrationen in urbanen Böden durch Versickerung von Dachabflüssen. Wasser & Boden, 52, (3), S. 41-45
- Giger, W.; Brunner, P.H.; Schaffner, C. (1984): 4-Nonylphenol in sewage sludge: Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. Science, 225, S. 623- 625, zitiert in Bät-scher et al. 1999
- Giger, W.; Molnar, E.; Ahel, S.; Ruprecht, C.; Schaffner, C. (1998): Spurenanalytik von Nonylphenol-Verbindungen in Abwasser und Gewässern. Posterpräsentation, zitiert in Bät-scher et al. 1999
- Ginestet, P.; Maisonnier, A.; Sperandio, M. (2002): Wastewater COD characterisation : biodegradability of physico-chemical fractions. Water, Science & Technology, Vol. 4-5, No. 6, S. 89-97
- Gleich, A. (1998): Ökologische Kriterien der Technik- und Stoffbewertung: Integration des Vorsorgeprinzips. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox., 10, Nr. 6, S. 367-373
- Glenn, D.; Liu, D.; Sansalone, J. (2002): Influence of chemistry, hydrology and suspended solids on partitioning of heavy metals to particles – considerations for in-situ control of urban stormwater quality. Proceedings "9th International Conference on Urban Storm Drainage", Portland, USA
- Golwer, A.; Schneider, W. (1979): Belastung des unterirdischen Wassers mit anorganischen Spurenstoffen im Gebiet von Straßen. GWF-Wasser/Abwasser, Jahrg. 120, Heft 10, S. 461-467
- Golwer, A.; Schneider, W. (1983): Untersuchungen über die Belastung des unterirdischen Wassers mit anorganischen toxischen Spurenstoffen im Gebiet von Straßen. Untersuchungen über die Belastung des Grundwassers mit organischen Stoffen im Bereich von Straßen. Forschungsberichte aus dem Forschungsprogramm des Bundesministers für Verkehr und der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e.V., Heft 391
- Golwer, A. (1991): Belastung von Böden und Grundwasser durch Verkehrswege. Forum Städte-Hygiene, 42 (9-10), S. 266-275

Good, J.C. (1993): Roof runoffs as a diffuse source of metals and aquatic toxicity in stormwater. *Water, Science & Technology*, Vol. 28, No. 3-5, S. 317-321

Görner, K.; Hübner, K. (1999): *Umweltschutztechnik*, Springer Verlag

Göttle, A. (1978): Ursachen und Mechanismen der Regenwasserverschmutzung - Ein Beitrag zur Modellierung der Abflußbeschaffenheit in städtischen Gebieten. *Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen*. TU München, Band 23

Götze, H.-J.; Kiffmeyer, T. (1997): Umweltbelastung und spurenanalytische Erfassung von Zytostatika. <http://www.ruhr.uni-bochum.de>

Gottmanns-Wittig, H. (1998): Umweltprüfungen im Rahmen der Zulassung von Tierarzneimitteln. Beitrag zur Fachtagung „Arzneimittel in Gewässern – Risiko für Mensch, Tier und Umwelt? Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden, S. 71-74

Greb, S.T.; Bannermann, R.T.; Corsi, S.T.; Pitt, R.E. (2000): Evaluation of the Multichambered Treatment Train, a retrofit water-quality management practice. *Water Environment Research*, Vol. 72, No. 2, S. 207-216

Gromaire, M.C.; Chebbo, G.; Constant, A.; Tabuchi, J.P.; Desbordes, M. (1999a): Suspended solids and organic matter in combined sewers: characteristics, sources and implication on CSO management. *Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage"*, Sydney, Australia, S. 2.050-2.058

Gromaire, M.C.; Garnaud, S.; Gonzalez, A.; Chebbo, G. (1999b): Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water, Science & Technology*, Vol. 39, No. 2, S. 1-8

Gromaire, M.C.; Garnaud, S.; Saad, M.; Chebbo, G. (2001): Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. *Water Research*, Vol. 35, No. 2, S. 521-533

Gross, B.; Montgomery-Brown, J.; Neumann, A.; Reinhard, M. (2004): Occurrence and fate of pharmaceuticals and alkylphenol ethoxylate metabolites in an effluent-dominated river and wetland. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, No. 9, S. 146-155

Grotehusmann, D. (1995): Versickerung von Niederschlagsabflüssen unter Berücksichtigung des Grundwasserschutzes. *Schriftenreihe Stadtentwässerung und Gewässerschutz*, Band 12, Institut für Wasserwirtschaft, Universität Hannover

Grotehusmann, D.; Kasting, U. (2002): Untersuchung über die Beschaffenheit der Oberflächenabflüsse von Parkflächen bei Tank- und Rastanlagen. *Bericht der Bundesanstalt für Straßenwesen FE 05.123/2000/GGB*, Bergisch Gladbach

Grottker, M. (1987): Regenwasserbehandlung im Trennsystem. *Mitteilungen des Instituts für Wasserwirtschaft, Hydrologie und landwirtschaftlichen Wasserbau*, Universität Hannover, Band 66

Guardiola, A.; Vebtura, F.; Matia, L.; Caixach, J.; Rivera, J. (1991): Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of volatile organic compounds in Barcelona tap water, *J. Chrom.*, 562, S. 481-492, zitiert in Bennie 1999

Guenter, K.; Heinke, V.; Theile, B.; Kleist, E.; Prast, H.; Raecker, T. (2002): Endocrine disrupting nonylphenols are ubiquitous in food. *Environ. Sci. Technol.*, 36, S. 1.676, zitiert in Birkett und Lester 2003

Gujer, W. (1999): *Siedlungswasserwirtschaft*, Springer Verlag

Gupta, K.; Saul, A.J. (1996): Specific relationships for the first flush load in combined sewer flows. *Water Research*, Vol. 30, No. 5, S. 1.244-1.252

Haas, B.S.; Herrmann R. (1996): Transport of chlorinated hydrocarbons between sewage and sewer atmosphere. *Water, Science & Technology*, Vol. 34, No. 3-4, S. 557-564

Hahn, H.H.; Xanthopoulos, C. (1992): Wirkungsgrad der Wirbelabscheideranlage Tengen. Bericht der Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH)

Hahn, H.H. (1995): Integrale Ansätze zu einer effizienten Gestaltung der Stoffkreisläufe in Stadtgebieten. In: Hahn, H.H.; Xanthopoulos, C. (Hrsg.) *Schadstoffe im Regenabfluss III - 3. Präsentation des BMBF-Verbundprojektes: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen*" (Phase II). Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 73, S. 83-105, Oldenbourg Verlag, München

Hahn, H.H. (2000): Die Bedeutung der Siedlungswasserwirtschaft für den regionalen Stoffhaushalt. *Dresdner Berichte*, Band 16, S. 1-16, Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft, TU Dresden

Hahn, H.H.; Fuchs, S.; Xanthopoulos, C. (2000): Niederschlag Phase III Bilanzierung/ Hochrechnung, Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen. Endbericht 02-WA 9651/ des BMBF-Verbundprojektes *Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen*, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH)

Hale, R.C.; La Guardia, M.J.; Harvey, E.P.; Gaylor, M.O.; Mainor, T.M.; Duff, W.H. (2001): Flame retardants – persistent pollutants in land applied sludge. *Nature*, 412, S. 140, zitiert in Birkett und Lester 2003

Hall, K.J.; McCallum, D.W.; Lee, K.; Macdonald, R. (1998): Characterisation and aquatic impacts of combined sewer overflows in greater Vancouver. *British Columbia. Water, Science & Technology*, Vol. 38, No. 10, S. 9-14

Halling-Sorensen, B.; Nielsen, S.N.; Nors, S.; Lansky, P.F.; Ingerslev, F.; Holten Lützhof, H.C.; Jorgensen, S.E. (1997): Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review. The Royal Danish School of Pharmacy, zitiert in LUA Brandenburg 2002b

Halling-Sorensen, B.; Nielsen, S.N.; Lansky, P.F.; Ingerslev, F.; Holten Lützhof, H.C.; Jorgensen, S.E. (1998): Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review, *Chemosphere*, Vol. 36, No. 2, S. 357-393

Hamilton, R.S.; Revitt, D.M.; Warren, R.S.; Duggan, M.J. (1987): Metal mass balance studies within a small highway dominated catchment. *The Science of the Total Environment*, (59), S. 365-368

Hamm, A. (Hrsg.) (1991): Studie über Wirkungen und Qualitätsziele von Nährstoffen in Fließgewässern. Academia Verlag Sankt Augustin

Hamm, A. (1996): Komplexbildner in Oberflächengewässern und ihre Bedeutung. In: Biochemische und ökologische Wirkmuster von Stoffen im aquatischen Bereich. Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft – Institut für Wasserforschung – Band 49, S. 91-104, Oldenbourg Verlag, München

Hamscher, G. (2002): Tetracycline als neue persistente organische Umweltkontaminanten in landwirtschaftlichen Nutzflächen. In: Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt – eine Bedrohung?. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Band 168, S. 37-49, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Hansen, P.-D. (1997): Was beobachten wir im Gewässer? Vortrag anlässlich des ATV-Informationsgesprächs „Endokrin wirkende Substanzen – Auswirkungen auf Gewässer und Boden“. 27./ 28. November in Hennef

Haritopoulou, T. (1996): Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle in urbanen Entwässerungssystemen - Aufkommen, Transport und Verbleib. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 77, Oldenbourg Verlag, München

Harremoes, P.; Johansen, N.B.; (1986): Seeverschmutzung durch Nährstoffe aus der Regenentlastung. *Korrespondenz Abwasser*, 33, Nr. 3, S. 196-203

Harrison, R.M.; Wilson, S.J. (1985): The chemical composition of highway drainage waters; I. Major ions and selected trace metals. *The Science of the Total Environment*, (43), S. 63-77

Hartmann, A.; Alder, A.C.; Koller, T.; Widmer, R.M. (1998): Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, No. 3, S. 377-382

Heberer, T.; Stan, H.-J. (1996): Vorkommen von polaren organischen Kontaminanten im Berliner Trinkwasser. *Vom Wasser*, 86, S. 19-31

Heberer, T.; Stan, H.-J. (1998): Arzneimittelrückstände im aquatischen System. *Wasser & Boden*, 50, Nr. 4, S. 20-25

Heberer, T.; Gramer, S.; Stan, H.-J. (1999): Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part III: Determination of synthetic musks in Berlin surface water applying solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography-mass

spectrometry (GC-MS). Acta Hydrochim Hydrobiol, 27, S. 150-156, zitiert in Ternes et al. 2003

Heberer, T.; Reddersen, K.; Mechlinski, A. (2001): From municipal sewage to drinking water: Fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. Proceedings of the 2nd IWA World Water Congress "Efficient Water Management – Making it happen.", Berlin

Heberer, T. (2002): Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment, a review of recent research data. Toxicology Letters, 131, S. 5-17

Hedley, G.; Lockley, J.C. (1975): Quality of water discharged from an urban motorway. Water Pollution Control, S. 659-671

Heemken, O.P.; Theobald, N.; Hebbel, H.; Stachel, B.; Reinecke, H.; (2000): Endokrin wirksame Stoffe in der Elbe, in Nebenflüssen und der Nordsee. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, zitiert in Helmreich 2001

Hegemann, W.; Busch, K.; Spengler, P.; Metzger, J.W. (2002): Einfluss der Verfahrenstechnik auf die Eliminierung ausgewählter Estrogene und Xenoestrogenen in Kläranlagen – ein BMBF Verbundprojekt. GWF-Wasser/Abwasser, Jahrg. 143, Heft 5, S. 422-428

Heinzmann, B. (1993): Beschaffenheit und weitergehende Aufbereitung von städtischen Regenabflüssen. Forschungsbereich VDI, Reihe 15, Nr. 113

Heinzmann, B. (1994): Beschaffenheit und Bedeutung städtischer Regenabflüsse im Trennsystem. GWF-Wasser/Abwasser, Jahrg. 135, Heft 7, S. 381-390

Hellmann, H.; Holeczek, M.; Zehle, H. (1976): Organische Stoffe im Regenwasser. Vom Wasser, 47, S. 57-79

Hellmann, H. (1984): Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in den Gewässern der Bundesrepublik Deutschland – Auftreten und Bilanz. Gesundheitsingenieur 105, Heft 5, S. 269-278, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Helmreich, B. (2001): Endokrin wirksame Stoffe in aquatischen Systemen. Wasser & Boden, 53, Nr. 1/2, S. 1-9

Henseler, G.; Scheidegger, R.; Brunner, P.H. (1992): Die Bestimmung von Stoffflüssen im Wasserhaushalt einer Region. Vom Wasser, 78, S. 91-116

Henze, M.; Harremoes, P.; Cour Jansen, J.; Arvin, E. (1997): Wastewater treatment, biological and chemical processes. Springer Verlag

Herrmann, R. (1981): Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons through a partly urbanized river basin. Water, Air, and Soil Pollution, 16, S. 445-467

Herrmann, R.; Daub, J.; Striebel, T. (1992): Charakterisierung und Analyse der Verschmutzung des Niederschlages und des Niederschlagabflusses. Abschlußbericht: Niederschlags-

bedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen, Phase 1, - Teilprojekt 1 - , Eigenverlag des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe

Herrmann, T.; Kayser, K. (1997): Bilanzierung des Stoffeintrags aus Niederschlagsabflüssen in Entwässerungssysteme. SuG, 40, S. 30-90

Herrmann, T.; Bruns, C.; Gätje, B.; Ilgen, G. (1999): Urea – the reason for fish kill after overflow events from combined sewers?. Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage", Sydney, Australia, S. 105-112

Hesselsoe, M; Jensen, D.; Skals, K.; Olesen, T.; Moldrup, P.; Roslev, P.; Mortensen, G.K.; Henriksen, K. (2001): Degradation of 4-nonylphenol in homogeneous and nonhomogeneous mixtures of soil and sewage sludge. Environ. Sci. Technol., 35, S. 3.695, zitiert in Scrimshaw und Lester 2003

Hessische Landesanstalt für Umwelt (1997):, Heft 233, Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen, 1991-1996, zitiert in Thornton et al. 2001

Hessische Landesanstalt für Umweltschutz (HLfU) (1990): Messungen der HlfU, zitiert in Rippen 1987

Hessische Landesanstalt für Umweltschutz (HLfU) (1997): Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe, Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996, Arbeits- und Umweltschutz, Heft 233, Wiesbaden, zitiert in Robakowski 2000

Hewitt, C.N.; Rashed, M.B. (1992): Removal rates of selected pollutants in the runoff waters from a major rural high-way. Water Research, Vol. 26, No. 3, S. 311-319

Hiessl, H.; Toussaint, D. (1999): Szenarios für Stadtentwässerungs-Systeme. GAIA, 8, No. 3, S. 176-185

Hiessl, H.; Herbst, H. (2001): Umgestaltung kommunaler Abwasserentsorgungskonzepte. 13. Beitrag zur 34. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft

Hill, N.P.; McIntyre, A.E.; Perry, R.; Lester, J.N. (1986): Behaviour of chlorophenoxy herbicides during the activated sludge treatment of municipal waste water. Water Research, Vol. 20, No. 1, S. 45-52

Hirsch, R.; Ternes, T.; Haberer, K.; Kratz, K.-L (1996): Nachweis von Betablockern und Bronchopasmolytika in der aquatischen Umwelt, Vom Wasser, 87, S. 263-274

Hirsch, R. (1998): Antibiotika in der Umwelt. Beitrag zur Fachtagung „Arzneimittel in Gewässern – Risiko für Mensch, Tier und Umwelt?. Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden, S. 29-36

Hirsch, R.; Ternes, T.; Haberer, K.; Kratz, K.-L (1999): Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. The Science of the Total Environment, (225), S. 109-118

Hoffmann, E.J.; Latimer, J.S.; Mills, G.L.; Quinn, J.G. (1982): Petroleum hydrocarbons in urban runoff from a commercial land use area. *Journal WPCF*, 54, No. 11, S. 1.517-1.525

Hoffmann, E.J.; Mills, G.L.; Laitmer, S.; Quinn, J.Q. (1984): Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environmental Science & Technology*, 18, No. 8, S. 580-587

Hohenblum, P.; Sattelberger, R.; Scharf, S. (2000): Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS) – Zusammenfassung. Monographien des Umweltbundesamtes, Band 121, Umweltbundesamt Österreich, Wien, <http://www.ubavie.gv.at>

Hohenblum, P.; Scharf, S.; Lorbeer, G.; Sattelberger, R. (2002): Xenohormone in österreichischen Umweltkompartimenten. Workshop Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm – Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik, TU Dresden, <http://rcswww.urz.tu-dresden.de>

Holm, J.V. ; Rügge, K. ; Bjerg, P.L. ; Christensen, T.H. (1995): Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grinsted, Denmark) (1995), *Environmental Science & Technology*, 29, No. 5, S. 1.415-1.420

Hoof, U. (1995): Bedeutung des Eintragspfades „Hofablauf“ für die Pflanzenschutzmittel-Belastung von Oberflächengewässern. Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiets der Stevertalsperre – Bericht über Ergebnisse der Beratung in 1994, Landwirtschaftskammer Westfalen-Lippe, Kreisstelle Coesfeld, S. 27-32, zitiert in Schüle 2002

Hölscher, J.; Rost, J.; Walther, W. (1994): Boden- und Gewässerbelastung in Niedersachsen durch Stoffeinträge aus der Atmosphäre. *Wasser & Boden*, 1, S. 20-25

Holt, M.S.; Matthijs, E.; Water, J. (1989): The concentration and fate of linear alkylbenzene sulphonate in sludge amending soils. *Water Research*, 23, S. 749-759, zitiert in Thornton et. al. 2001

Holtey-Weber, R. (2000): Analytik von Bisphenol A und endokrin wirksamen Substanzen in Wasser. Abstract für die Umweltanalytiktag NRW 3000, Mülheim

Höper, H.; Kues, J.; Nau, H.; Hamscher, G. (2002): Eintrag und Verbleib von Tierarzneimittelwirkstoffen in Böden. *Bodenschutz*, 4, S. 141-148

Horstmann, M.; McLachlan, M.S. (1995): Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDD) and Dibenzofurans (PCDF) in Urban Runoff and Household Wastewaters. *Chemosphere*, Vol. 31, No. 3, S. 2.887-2.896

Horstmann, M.; McLachlan, M.S.; Reissinger, M. (1993): Investigations of the origin of PCDD/F in municipal sewage sludge. *Chemosphere*, Vol. 27, No. 1-3, S. 113-120

Hosang, W.; Bishof, W. (1989): *Abwassertechnik*, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart

House, M.A.; Ellis, J.B.; Herricks, E.E.; Hvitved-Jacobsen, T.; Seager, J.; Lijklema, L.; Aalderink, H.; Clifford, I.T. (1993): Urban drainage - impacts on receiving water quality. *Water, Science & Technology*, Vol. 27, No. 12, S. 117-158

http://www.europa.eu.int/comm/environment/policy_en.htm, zitiert in Thornton et. al. 2001

Huang, X.; Pedersen, T.; Fischer, M.; White, R.; Young, T.M. (2004): Herbicide runoff along highways. 1. Field observations. *Environ. Sci. Technol*, 38, S. 3.263-3.271

Hübner, M. (1997): Beurteilung und Ermittlung der Wirkungsweise von Anlagen zur Regenwasserbehandlung. *Forum Siedlungswasserwirtschaft und Abfallwirtschaft*, Universität Essen, Band 10

Hullmann, H.; Kraft, U. (2003): Kupfer und Zink – Die Bedeutung der Abschwemmung von Metalldächern. *GWF-Wasser/Abwasser*, Jahrg. 144, Heft 2, S. 127-133

Hunter, M.; Stephenson, T.; Lester, J.N.; Perry, R. (1984): The influence of transient phenomena on the biodegradation of nitrilotriacetic acid in the activated sludge process. 1. Variations in hydraulic loading and sewage strength. *Water Air Soil Poll.*, 25, S. 415, zitiert in Langford und Lester 2003

Huntley, S.L.; Ianuzzi, T.J.; Avantaggio, J.D.; Carlson-Lynch, H.C.; Schmidt, C.W.; Finley, B.L. (1997): Combined sewer overflows (CSO's) as sources of sediment contamination in the lower Passaic River, New Jersey. II. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*, Vol. 34, No. 2, S. 233-250

Huppert, N. (1999): Elimination von Ibuprofen und NBBS in kommunalen Kläranlagen analysiert mittels Festphasenextraktion. *Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft*, Universität Karlsruhe (TH), Band 95, Oldenbourg Verlag, München

Huschek, G.; Hansen, P.D.; Maurer, H.H.; Kregel, D.; Kayser, A. (2004): Environmental risk assessment of medicinal products for human use according to European Commission Recommendations. *Wiley Periodicals*, www.interscience.wiley.com

Huth, B.; Rennert, S.; Lützner, K.; Grothhopp, H. (1995): Schadstoffeintrag durch atmosphärische Deposition. In: Hahn, H.H.; Xanthopoulos, C. (Hrsg.) *Schadstoffe im Regenabfluss III - 3. Präsentation des BMBF- Verbundprojektes: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen* (Phase II). *Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft*, Universität Karlsruhe (TH), Band 73, S. 169-198, Oldenbourg Verlag, München

Hütter, A. (1992): *Wasser- und Wasseruntersuchung*. Laborbücher, 5. Auflage, Otto Salle Verlag und Verlag Sauerländer, Frankfurt

Hütter, U.; Remmler, F. (1996): Stormwater infiltration at a site with critical subsoil conditions: Investigations of soil, seepage water and groundwater. *Proceedings "7th International Conference on Urban Storm Drainage"*, Hannover, S. 713-718

Hütter, U.; Remmler, F. (1997): Möglichkeiten und Grenzen der Versickerung von Niederschlagsabflüssen in Wasserschutzgebieten. Dortmund Beiträge zur Wasserforschung, 54a, Dortmund

Hütter, U.; Remmler, F.; Schöttler, U. (1999): Niederschlagswasserversickerung unter dem Aspekt des Grundwasserschutzes. Essener Tagung, GWA, 172, 36, S. 1-15, Aachen

Hutzinger, O.; McLachlan, M.S.; Reissinger, M.; Horstmann, M.; Kaune, A.; Buresch, H. (1992): Niederschlagsbedingte Einträge von polychlorierten Dibenzop-dioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen in ein städtisches Entwässerungssystem. Abschlußbericht: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen, Phase 1, - Teilprojekt 8 - , Eigenverlag des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe

Hvitved-Jacobsen, T. (1993): Quality models in urban drainage systems. Proceedings of the Conference on New Technologies applied to Design and Renovation of Sewer Systems, Benicasim, Spanien, zitiert Lammersen 1997

Hvitved-Jacobson, T.; Johansen, N.B.; Yousef, Y.A. (1994): Treatment systems for urban and highway run-off in Denmark. The Science of the Total Environment, (146/147), S. 499-506

Iannuzzi, T.J.; Huntley, S.L.; Schmidt, C.W.; Finley, B.L.; McNutt, R.P.; Burton, S.J. (1997): Combined sewer overflows (CSO's) as source of sediment contamination in the lower passaic river, New Jersey. I. Priority pollutants and inorganic chemicals. Chemosphere, Vol. 34, No. 2, S. 213-231

IGKb (Internationale Gewässerschutzkonferenz für den Bodensee): Abschätzung des einwohnerbezogenen Nährstoffeintrags aus Regenentlastungen im Einzugsgebiet des Bodensees. Bericht Nr. 49, ISSN 1011-1263, zitiert in Stotz und Haller 2002

Ingerslev, F.; Toräng, L.; Loke, M.-L.; Halling-Sorensen, B.; Nyholm, N. (2001): Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. Chemosphere, Vol. 44, No. 4, S. 865-872

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (1999): Rhein Bestandsaufnahme der Einträge prioritärer Stoffe 1996. IKSR-Sekretariat, Koblenz

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2002): Vergleich der Istzustandes des Rhein 1990 bis 2000 mit den Zielvorgaben. Bericht Nr. 123-d. IKSR-Sekretariat, Koblenz

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2003a): Rhein Bestandsaufnahme der Einträge prioritärer Stoffe 2000. IKSR-Sekretariat, Koblenz

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2003b): Rheinbilanz – Rheinlachs Bilanz 2003. IKSR-Sekretariat, Koblenz

Irmer, O. (1997): Zusatzuntersuchung: Bestimmung von PAK in Straßenkehrriech, Zentrum für Umwelttechnologie (ZfU), Labor für analytische Chemie, Fachhochschule Giessen Friedberg

Isensee, J.; Watermann, B.; Berger, H.-D. (1995): Emissions of antifouling-biocides into the North-Sea – an estimation. Deutsche Hydrographische Zeitschrift, 46, Nr. 4, S. 355-365

ISO 9377-1. und 2. (2000): International Organization for Standardization, Water quality – Determination of hydrocarbon oil index – Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography, ISO 9377-2:2000 (E), Geneva, Switzerland

Ittel (2002): persönliche Mitteilung

Jacobsen, B.N.; Guildal T. (2000): Novel aspects for management of xenobiotic compounds in wastewater treatment plants – linking theory, field studies, regulation, engineering, and experience, Water, Science & Technology, Vol. 42, No. 7-8, S. 315-322

Jekel, M. (1998): Gewässerbeurteilung – Sind wir am Ende mit den Qualitätskriterien?. Acta hydrochim. hydrobiol. 26, No. 1, S. 45-50

Jekel, M.; Wischnack, S. (2000): Herkunft und Verhalten iodorganischer Verbindungen im Wasserkreislauf. Schriftenreihe Wasserforschung 6, Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen, S. 61-69, TU Berlin

Jekel, M.; Reemtsma, T.; Klöpfer, A. (2003): Auftreten und Verhalten von Benzothiazolen in einer kommunalen Kläranlage. Tätigkeitsbericht des Fachgebietes Wasserreinigung, TU Berlin

Jenewein, I.; Schinner, M. (1982): Zur Frage der Zusammensetzung und möglicher Beeinflussung des Grundwassers von Regenabflüssen aus Hochleistungsstraßen am Beispiel der Brenner-Autobahn. Forum Städte-Hygiene, 33 (5-6), S. 113-116

Jobst, H. (1998): Chlorphenole und Nonylphenole in Klärschlämmen. Teil II: Hat die Belastung mit Pentachlorphenol und Nonylphenolen abgenommen?. Acta hydrochim. hydrobiol., 26, No. 6, S. 344-348

Johnson, A.C.; Belfroid, A.; Di Corcia, A. (2000): Estimating steroid oestrogen input into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. Sci. Total Environ., 256, S. 163, zitiert in Langford und Lester 2003

Joneck, M.; Prinz, R. (1996): Organische und anorganische Schadstoffe in straßennahen Böden unterschiedlich stark befahrener Verkehrswege in Bayern. Wasser & Boden, 48, Nr. 9, S. 49-54

Jones, O.A.H.; Voulvoulis, N.; Lester, J.N. (2002): Aquatic environmental risk assessment for the top 25 English prescription pharmaceuticals. Water Research, 36, S. 5.013-5.022

Jorgensen, S.E.; Halling-Sorensen, B. (2000): Drugs in the environment. Chemosphere, Vol. 40, No. 7, S. 691-699

Joss, A.; Andersen, H.; Ternes, T.; Richle, P.R.; Siegrist, H. (2004): Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: Consequences for plant optimization. *Environmental, Science & Technology*, Vol. 38, No. 11, S. 3.047-3.055

Kästner, M.; Müller, J.; Kappelmeyer, U.; Richnow, H.H.; Kusch, P. (2004): Analyse des mikrobiellen Abbaus von organischen Spurenstoffen in Anlagen zur Abwasserbehandlung. *Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser- /Abwassertechnik 2004: Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern*, C-9-C-16. IUV Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen

Kahn, S.J.; Ongerth, J.E. (2001): Estimation of pharmaceutical residues in primary and secondary sludge based on quantities of use and fugacity modelling. *Proceedings of the 2nd IWA World Water Congress "Efficient Water Management – Making it happen."*, Berlin

Kalbfus, W.; Zellner, A.; Frey, S.; Stanner, E. (1991): Gewässergefährdung durch organozinnhaltige Antifouling-Anstriche. *UBA Texte 44/91*, Umweltbundesamt Berlin

Kalbfus, W. (1997a): Belastung bayrischer Gewässer durch synthetische Östrogene. *Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie "Stoffe mit endokriner Wirkung"*. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft - Institut für Wasserforschung -, S. 190-198

Kalbfus, W. (1997b): Belastung bayrischer Gewässer durch Lipidsenker. *Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie "Stoffe mit endokriner Wirkung"*. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft - Institut für Wasserforschung -, S. 190-198

Kao, C.M.; Wang, J.Y.; Chen, K.F.; Lee, H.Y.; Wu, M.J. (2001): Non-point source pesticide removal by a mountainous wetland. *Proceeding of the 2nd IWA World Water Congress "Efficient Water Management – Making it happen."*, Berlin

Kari, G.; Herrmann, R. (1989): Abspülung von organischen Spurenschadstoffen und Schwermetallen aus einem städtischen Einzugsgebiet: Ganglinienanalyse, Korngrößenordnung und Metallspeziesauftrennung. *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, 33, Nr. 4/5, S. 172-183

Karlaganis, G.; Dettwiler, J. (1998): Richt-, Prüf- und Sanierungswerte für den Bodenschutz. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.*, 10, Nr. 4, S. 241-244

Kasting, U.; Gameh, O.; Grotehusmann, D. (2001): Bodenfilteranlagen zur Reinigung von Abflüssen stark verschmutzter Verkehrsflächen. *KA- Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall*, 48, Nr. 9, S. 1274-1284

Kasting, U. (2003): Reinigungsleistung von zentralen Anlagen zur Behandlung von Abflüssen stark befahrener Straßen. *Dissertation, Schriftenreihe FG Siedlungswasserwirtschaft, Universität Kaiserslautern, Heft 17*

Kaut, H. (1984): Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Sedimenten des Neckars, seiner Nebenflüsse, Rhein und Donau sowie in Klärschlämmen und Zu- und Abläufen von Kläranlagen. *Dissertation, Universität Tübingen, zitiert in Haritopoulou 1996*

- Kern, U.; Wüst, W.; Daub, J.; Striebel, T.; Herrmann, R. (1992): Abspülverhalten von Schwermetallen und organischen Mikroschadstoffen im Straßenabfluss. GWF-Wasser/Abwasser, Jahrg. 133, Heft 11, S. 567-574
- Kiss, G.; Varga-Puchony, Z.; Tolnai, B.; Varga, B.; Gelncser, A.; Krivacsy, Z.; Hlavay, J. (2001): The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary. Environmental Pollution, 114, S. 55-61
- Klein, H. (1982): Die Beschaffenheit der Niederschlagsabflüsse von Autobahnen. Wasserwirtschaft, Jahrg. 72, Heft 2, S. 37-43
- Klein, W.; Hund, K.; Kördel, W. (1996): Erfassung und Bewertung stofflicher Bodenbelastung. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox., 8, Nr. 2, S. 97-103
- Klein, W.; Hund-Rinke, K. (2004): Sorption an Klärschlamm – Risiko im Kreislauf? Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser- /Abwassertechnik 2004: Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern, B-1-B-14. IUV Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen
- Kloas, W. (2001): Wirkungen von endokrin wirksamen Stoffen (endocrine disruptors) auf Fische und Amphibien. Wasser & Boden, 53, Nr. 1/2, S. 16-21
- Klöpffer, W. (1996): Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Grundlagen. Schriftenreihe Angewandter Umweltschutz, ecomed Verlagsgesellschaft
- Klopp, R.; Kornatzki, K.-H. (1987): Emission und Immission von AOX im Ruhreinzugsgebiet. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 20, S. 160-167
- Klopp, R. (1994): Begrenzung der anorganischen Schadstoffe im Klärschlamm in Abhängigkeit vom Verhalten der Indirekteinleiter. WasserAbwasserPraxis, 4, S. 52-61
- Koch, M.; Rotard, W. (2001): On the contribution of background sources to the heavy metal content of municipal sewage sludge. Water, Science & Technology, Vol. 43, No. 2, S. 67-74
- Koch, R. (1989): Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- Kohnen, W.; Schön-Hölz, K.; Schwarz, T.; Volkmann, H.; Rissler, K.; Wurz, A.; Obst, U.; Jansen, B. (2004): Vorkommen und Ausbreitung der Antibiotikaresistenz in der aquatischen Umwelt. Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser- /Abwassertechnik 2004: Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern, B-51-B-60. IUV Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen
- Kollotzek, D.; Hartmann, E.; Kassner, W.; Kurrle, J.; Lemmert-Schmitt, E.; Beck, A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. UBA Texte 35/98, Umweltbundesamt Berlin

Kolossa-Gehring, M.; Apel, P.; Rönnefahrt, I. (2004): Aktuelle Entwicklungen bei der Risikobewertung von Humanarzneimitteln. Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik 2004: Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern, A-25-A-30. IUW Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen

Kolpin, D.W.; Furlong, E.T.; Meyer, M.T.; Thurman, E.M.; Zaugg, S.D.; Barber, L.B.; Buxton, H.T. (2002): Pharmaceuticals, Hormones, and other Organic Wastewater Contaminants in US Streams 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36, No. 6, S 1.202-1.211

Koppe, P; Stozek, A. (1998): Kommunales Abwasser; Seine Inhaltsstoffe nach Herkunft, Zusammensetzung und Reaktionen im Reinigungsprozess einschließlich Klärschlämme, 4. Auflage, Vulkan-Verlag, Essen

Körner, W; Bolz, U.; Süßmuth, W.; Hiller, G.; Schuller, W.; Hanf, V.; Hagenmaier, H. (2000): Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere*, Vol. 40, No. 9-11, S. 1131-1142

Kotzias, D.; Klein, W.; Korte, F. (1975): Beiträge zur ökologischen Chemie. Vorkommen von Xenobiotika im Sickerwasser von Mülldeponien. *Chemosphere*, 4, 301-306, zitiert in Fromme et al. 2002

Krauth, Kh. (1979): Der Regenabfluss und seine Behandlung beim Mischverfahren. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 66 Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Krauth, Kh.; Hauber, G. (1988): Gewässerbelastung durch Stickstoff und Phosphor aus dem Oberflächenabfluß von Straßen. *Korrespondenz Abwasser*, 35, Nr. 6, S. 558-562

Krauth, Kh.; Klein, H. (1982): Untersuchungen über die Beschaffenheit des Oberflächenwassers von Bundesautobahnen. Forschungsberichte aus dem Forschungsprogramm des Bundesministers für Verkehr und der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e.V., Heft 363

Krauth, Kh.; Schwentner, G. (1992): Einfluß von Stoßbelastungen bei Mischwasserabfluss auf die Ablaufqualität von Belebungsanlagen. Abschlußbericht: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen, Phase 1, - Teilprojekt 6 - , Eigenverlag des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe

Krauth, Kh.; Stotz, G. (1987): Menge und Beschaffenheit von Straßenoberflächenwasser beim Abfluß über bewachsene Seitenstreifen, Mulden und Böschungen (Auswertung von Forschungsarbeiten). Forschungsberichte aus dem Forschungsprogramm des Bundesministers für Verkehr und der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e.V., Heft 509

Krauth, Kh.; Stotz, G. (1993): Gewässerbelastung durch Straßenoberflächenwasser von lärmindernden Straßenbelägen durch längere Kontaktzeiten des Regenwassers mit den Verunreinigungen und den veränderten Salzkonzentrationen. UBA-Schlussbericht 102 04 381, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Krauth, Kh; Stotz, G. (1994): Qualitativer und quantitativer Einfluss von Absetzanlagen auf den Betrieb von Versickerungsbecken. Forschungsberichte aus dem Forschungsprogramm des Bundesministers für Verkehr und der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e.V., Heft 672

Krebs, P. (2002): Integrierte Simulation von Kanalisation, Kläranlage und Fließgewässer. Aktuelle Themen der Abwassertechnik. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 169, S. 43-64, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Kröber, B.; Häckl, M. (1990): 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, zitiert in Rippen 1987

Kuballa, J.; Jantzen, E.; Steffen, D. (1998): Endokrin wirkende Stoffe in kommunalen Kläranlagen - Beispiel zinnorganischer Verbindungen. Wasser & Boden, 59, (9), S. 30-32

Kubeck, E.; Naylor, C.G. (1990): Trace analysis of alkylphenol ethoxylates. J. Amer. Oil Chem. Soc., 67, S. 400-405, zitiert in Bennie 1999

Kuch, B.; Schneider, C.; Metzger, J.W. (2003): Monitoring der Desinfektionsmittel Triclosan, Triclocarban und Hexachlorophen in Fließgewässern, Sedimenten, Klärschlämmen, Zu- und Abfließen von Kläranlagen. Forschungsbericht FZKA-BWPLUS. Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft

Kühn, V.; Gebhard, V. (1998): Auswirkungen des Kanalnetzes auf die Abwasserbeschaffenheit. Wiener Mitteilungen, Band 145, S. 79-116. Institut für Wassergüte, TU Wien

Kühne, C. (2002): Verringerung der Gewässerbelastung durch EDTA, Emissionsbericht 2001, Landesamt für Umweltschutz, Baden-Württemberg

Kümmerer, K.; Al-Ahmad, A. (1997): Der Einfluss von Zytostatica auf die biologische Reinigung von Krankenhaus- und kommunalem Abwasser, Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene, Freiburg, zitiert in Robakowski 2000

Kümmerer, K.; Helmers, E. (1997): Hospital effluents as a source for platinum in the environment. The Science of the Total Environment, 193, S. 179-184, zitiert in Thornton et. al. 2001

Kümmerer, K. (2001a): Arzneimittel, Diagnostika und Desinfektionsmittel in der Umwelt, Beurteilung und Risikomanagement. UWSF-Z Umweltchem Ökotox, 13, Nr. 5, S. 269-276

Kümmerer, K. (Editor) (2001b): Emission and biodegradability of pharmaceuticals, contrast media, disinfectants and AOX from Hospitals. In: Pharmaceuticals in the Environment, Sources, Fate, Effects and Risks. S. 29-41, Springer Verlag, Berlin

Kümmerer, K. (2001c): Pharmaka im Abwasser am Beispiel von Antibiotika, Zytostatica, Diagnostika und Desinfektionsmittel. In: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft Techni-

sche Universität München, Nr. 161, 30. Abwassertechnisches Seminar & DECHEMA-Fachgespräch Umweltschutz, S. 167-184

Kummert, R.; Stumm, W. (1988): Gewässer als Ökosysteme, Grundlagen des Gewässerschutzes, Verlag der Fachvereine Zürich, Teubner Verlag, Stuttgart

Kuribashi, S.; Goto, M.; Tanaka, H. (1999): Study on endocrine disrupting chemicals in waste water treatment plant. Japan Institute of Wastewater Engineering Technology, zitiert in Schiewer et al. 2001

Kuschk, P.; Braun, P.; Möder, M.; Wießner, A.; Müller, J.; Kästner, M.; Müller, R.A. (2003): Elimination von Nonylphenolen und Bisphenol A in Teich- und Pflanzenkläranlagen. GWF-Wasser/Abwasser, Jahrg. 144, Heft 4, S. 297-301

La Guardia, M.J.; Hale, R.C.; Harvey, E.; Minor, T.M. (2001): Alkylphenol Ethoxylate degradation products in land-applied sewage sludge (biosolids). Environmental Science & Technology, 35, No. 24, S. 4798-4808

LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall) (1992): Merkblatt zur Entsorgung von PCB-haltigen Reststoffen und Abfällen. Mitteilungen der LAGA Nr. 24

Laine, S.; Poujol, T.; Dufay, S.; Baron, J.; Robert, P. (1998): Treatment of rainwater by air flotation - filtration - UV-Disinfection to ensure that treated water is of bathing water quality. Proceedings of 19th Biennial International Conference IAWQ. Vancouver, Canada, 95-102

Lammel, G. ; Flessa, H. (1998): Anthropogene Störung des Stickstoffkreislaufs, Ökotoxikologische Dimension. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 10, Nr. 5, S. 295-305

Lammersen, R. (1997): Die Auswirkung der Stadtentwässerung auf den Stoffhaushalt von Fließgewässern. Schriftenreihe Stadtentwässerung und Gewässerschutz, Band 15, Institut für Wasserwirtschaft, Universität Hannover

Landesamt für Umwelt und Gewerbeaufsicht (LfUG) Rheinland-Pfalz (2001): Altablagerungen, Altstandorte und Grundwasserschäden, Informationsblatt 05, Vorgehensweise bei der Erkundung von Tankstellengeländen

Landesamt für Wasser und Abfall NRW (1992): Regenwasseruntersuchungen auf Pestizide, nicht veröffentlicht, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Landesumweltamt (LUA) Brandenburg (2001): Tierarzneimittel in der Umwelt, Erhebung von Tierarzneimittelmengen im Land Brandenburg für den Zeitraum von Juli 1998 bis Juni 1999. Studien und Tagungsberichte Band 29, LUA Brandenburg, Potsdam

Landesumweltamt (LUA) Brandenburg (2002a): Bericht zur Klärschlammverwertung im Land Brandenburg im Zeitraum 1994-2001. www.brandenburg.de/land/mlur

Landesumweltamt (LUA) Brandenburg (2002b): Ökotoxikologische Bewertung von Humanarzneimitteln in aquatischen Ökosystemen. Studien und Tagungsberichte Band 39, Landesumweltamt Brandenburg, Potsdam

Landesumweltamt (LUA) Nordrhein-Westfalen (1999): Gewässergütebericht 1997, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen

Landesumweltamt (LUA) Nordrhein-Westfalen (2001a): Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern. Umwelt, Nr. 6, S. 424-425

Landesumweltamt (LUA) Nordrhein-Westfalen (2001b): Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern. Forschungsbericht 298 28 245, UBA-FB 00180, Umweltbundesamt Berlin

Landesumweltamt (LUA) Nordrhein-Westfalen (2002): Gewässergütebericht 2001, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen

Landesumweltamt (LUA) Nordrhein-Westfalen (2003): EDTA in Nordrhein-Westfalen, ein synthetischer Stoff in der aquatischen Umwelt, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen

Lange, F., Sacher, F.; Brauch, H.-J. (1999): Orientierende Untersuchungen zum Vorkommen von aromatischen Sulfonaten, Arzneimittelwirkstoffen und Bisphenol A in ausgewählten Grundwassermessstellen in Baden-Württemberg. Abschlussbericht zu einem Sonderuntersuchungsprogramm der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, zitiert in Robakowski 2000

Lange, G.; Moog, K.-H. (1992): Verringerung des Schadstoffeintrages durch Oberflächenabflüsse aus einem definierten Siedlungsgebiet in Gewässer und Grundwasser. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 109 03 001 des UBA, zitiert Brombach und Fuchs 2002

Lange, G.; Dieterich, M.; Grotehusmann, D.; Kasting, U.; Schütte, M.; Sondermann, W. (2001): Wirksamkeit von Entwässerungsbecken im Bereich von Bundesfernstraßen, Schlussbericht des Forschungsvorhabens FE 05.108/1996/GRB der Bundesanstalt für Straßenwesen

Langford, K.H.; Lester, J.N. (2003): Fate and behaviour of endocrine disrupters in waster treatment processes. S. 103-144. In: Birkett, J.W.; Lester, J.N. (2003): Endocrine Disruptors in Wastewater and Sludge Treatment Processes. Lewis Publishers, CRC Press, Florida, USA

Larsen, T.; Broch, K.; Andersen, M.R. (1998): First flush effects in an urban catchment area in Aalborg. Water, Science & Technology, Vol. 37, No. 1, S. 251-257

Laschka, D.; Nachtwey, M. (1987): Platinium in municipal sewage treatment plants. Chemosphere, Vol. 34, No. 4, S. 1.803-1.812, zitiert in Thornton et. al. 2001

Laschka, D. (1996): Anforderungen gemäß der Richtlinie des Rates und der nationalen Regelung – Einzelstoff oder AOX? Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie "Biochemische und ökologische Wirkmuster von Stoffen im aquatischen Bereich". Band 49, Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft - Institut für Wasserforschung -, S. 22-38

- Laschka, D.; Striebel, T.; Daub, J.; Nachtwey, M. (1996): Platin in Regenabfluß einer Straße. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox., 8, Nr. 3, S. 124-129
- Lau, S.-L.; Khan, E.; Stenstrom, M.K. (2001): Catch basin inserts to reduce pollution from stormwater. Water, Science & Technology, Vol. 44, No.7, S. 23-34
- Lau, S.-L.; Ma, K.-S.; Kayhanian, M.; Stenstrom, M.K. (2002): First flush of organics in highway runoff. Proceedings "9th International Conference on Urban Storm Drainage", Portland, USA
- LAUBW (2002): Vorkommen von Pharmaka und Hormonen in Grund-, Oberflächenwässern und Böden in Baden-Württemberg. Abschlussbericht. Projekt-Nr. U33-00.01. Laufzeit 01.06.2000-30.06.2002. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) (1997): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel - . Kulturbuch Verlag Berlin
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) (1998a): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – Chemische Gewässergüteklassifikation. Kulturbuch Verlag Berlin
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) (1998b): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III. Kulturbuch Verlag Berlin
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) (2003): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band III, Teil III; Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Herbiziden und Insektiziden in Oberflächengewässern für das Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaften“. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser,, Kulturbuch-Verlag, Berlin
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) (2004): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel - . Kulturbuch Verlag Berlin
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser UA „Gefährliche Stoffe“) (2005): Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen
- Lechner, K. (1985): Abflüsse von Straßen mit offenen Längsentwässerungen. Forschungsberichte aus dem Forschungsprogramm des Bundesministers für Verkehr und der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e.V., Heft 509
- Lee, H.B.; Peart, T.E. (1998): Occurrence and elimination of nonylphenol ethoxylates and metabolites in municipal wastewater end effluents. Water Qual. Res. J. Canada, 33, S. 389, zitiert in Langford und Lester 2003
- Lee, H.B.; Weng, J.; Peart, T.E.; Marguire, R.J. (1998): Occurrence alkylphenoxyacetic acids in Canadian sewage treatment plant effluents. Water Qual. Res. J. Canada, 33, S. 19, zitiert in Langford und Lester 2003

- Lee, H.B.; Peart, T.E. (2000): Determination of bisphenol A in sewage effluent and sludge by solid-phase and supercritical fluid extraction and gas chromatography/ mass spectrometry. *J AOAC Int* 83, S. 290-297
- Lee, J.H.; Bang, K.W. (2000): Characterization of urban stormwater runoff. *Water Research*, Vol. 34, No. 6, S. 1.773-1.780
- Legret, M.; Pagotto, C. (1999): Evaluation of pollution loadings in the runoff waters from a major rural highway. *The Science of the Total Environment*, (235), S. 143-150
- Leinweber, U. (2002): Anforderungen an die integrierte Modellierung von Entwässerungssystem und Kläranlage. Dissertation, Schriftenreihe FG Siedlungswasserwirtschaft, Universität Kaiserslautern, Heft 16
- Leithe, W. (1975): Die Analyse der organischen Verunreinigung in Trink-, Brauch- und Abwässern. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, zitiert in Hütter 1992
- Leschber, R. (1997): Organic pollutants in German sewage sludges and standardization of respective parameters. Speciality Conference on Management and Fate of Toxic Organics in Sludge Applied to Land, Copenhagen, zitiert in Thornton et. al. 2001
- Leuenberger, C.; Ligocki, M.P.; Pankow, J.F. (1985): Trace organic compounds in rain: 4. Identities, concentrations and scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain. *Environmental Science & Technology*, 19, No. 11, S. 1.053-1.058
- Leuenberger, C.; Czuczwa, J.; Heyerdahl, E.; Giger, W. (1988a): Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog. *Atmospheric Environment*, 22, No. 4, S. 695-705
- Leuenberger, C.; Czuczwa, J.; Tremp, J.; Giger, W. (1988b): Nitrated phenols in rain: Atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants. *Chemosphere*, Vol. 17, No. 3, S. 511-515
- Levsen, K.; Behnert, S. (1990): Determination of phenols in precipitation. *Vom Wasser*, 75, S. 105-114, zitiert in Levsen et al. 1991
- Levsen, K.; Behnert, S.; Prieß, B.; Winkler, H.-D. (1991): The contamination of precipitation in Hannover by hydrocarbons. *Vom Wasser*, 76, S. 109-126
- LfU Baden-Württemberg (Landesamt für Umweltschutz) (2000): Grundwasser-Überwachungsprogramm, Ergebnisse der Beprobung 2000, LfU Baden-Württemberg, Karlsruhe
- LfU Baden-Württemberg (Landesamt für Umweltschutz) (2001): Grundwasser-Überwachungsprogramm, Ergebnisse der Beprobung 2001, LfU Baden-Württemberg, Karlsruhe
- LfU Baden-Württemberg (Landesamt für Umweltschutz) (2003): Schadstoffe in klärschlammgedüngten Ackerböden Baden-Württembergs. *Bodenschutz Band 15*. LfU Baden-Württemberg, Karlsruhe

LfU Saarland (Landesamt für Umweltschutz) (2002): Pflanzenschutzmittel im Grundwasser des Saarlandes 1990 – 2000, LfU Saarland, Saarbrücken

Liess, M.; Schlutz, R.; Berenzen, N.; Nanko-Drees, J.; Wogrma, J. (2001): Pflanzenschutzmittel-Belastungen und Lebensgemeinschaften in Fließgewässern mit landwirtschaftlich genutztem Umland. UBA Texte 65/01, Umweltbundesamt Berlin

Linnenweber, B. (1999): PSM-Untersuchungsprogramm in Wickede an der Ruhr. GWF-Wasser/Abwasser, Jahrg. 140, Heft 9, S. 600

Litz, N.; Müller-Wegener, U. (1994): Organische Schadstoffe in Klärschlämmen und Komposten – bei landwirtschaftlicher Anwendung eine Gefahr für den Boden? Mitteilung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 73, S. 83-86, zitiert in ATV-DVWK IG-4.2, 2003b

Llyod, S.D.; Wong, T.H.F. (1999): Particulates, associated pollutants and urban stormwater treatment. Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage", Sydney, Australia, 1833-1840

Lygren, E.; Gjessing, E.; Berglind, L. (1984): Pollution transport from a highway. The Science of the Total Environment, (33), S. 147-159

Lyko, S.; Wintgens, T.; Melin, T. (2004): Möglichkeiten der Membranbioreaktor-Technologie hinsichtlich der Eliminierung endokrin wirksamer Substanzen aus Abwasser. Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser- /Abwassertechnik 2004: Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern, C-53-C-66. IUV Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen

Ma, K.-S.; Khan, S.; Kim, L.-H.; Ha, H.; Lau, S.-L.; Kayhanian, M.; Stenstrom, M.K. (2002): Implication of oil and grease measurement in stormwater management systems. Proceedings "9th International Conference on Urban Storm Drainage", Portland, USA

Mack, B.W.; Schmidt, M.F.; Solberg, M. (1998): Innovative Stormwater Management in New Development: Planning Case Study. In: Innovative Urban Wet-Weather Flow Management Systems (Heaney et al. Hrsg.) U.S. Environmental Protection Agency, Office of research and Development, Cincinnati, Ohio, USA

Mackay, L.G.; Croft, M.Y.; Selby, D.S.; Wells, R.J. (1997): Determination of nonylphenol and octylphenol ethoxylates in effluent by liquid chromatography with fluorescence detection. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 80, S. 401-407, zitiert in Bennie 1999

Macke, E.; Hartmann, A.; von Koerber, N. (2002): Zur Schmutzfracht von Regenwasser in großen, flach verlegten Mischwassernetzen. KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, 49, Nr. 1, S. 40-48

MacKenzie, M.J.; Hunter, J.V. (1979): Sources and fates of aromatic compounds in urban stormwater runoff. Environmental Science & Technology, 13, No. 2, S. 179-183

Maier, D.; Maier, M.; Sacre, C. (1999): Nutzen und Risiken der Verwendung von Dachablaufwasser im Haushalt. GWF-Wasser/Abwasser, Jahrg. 140, Heft 9, S. 633-645

Makepeace, D.K.; Smith, D.W.; Stanley, S.J. (1995): Urban stormwater quality: Summary of contaminant data. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25, No. 2, S. 93-139

Mangani, G.; Berloni, A.; Bellucci, F.; Tatano, F.; Maione, M. (2004): Evaluation of the pollutant content in road runoff first flush waters. *Water, Air and Soil Pollution*, 160, S. 213-228

Manoli, E.; Samara, C.; Konstantinou, I.; Albanis, T. (2000): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*, Vol. 41, No. 12, S. 1.845-1.855

Manoli, E.; Samara, C. (1999): Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage treatment plant. *J. Environ. Qual.*, 28, S. 176, zitiert in Birkett und Lester 2003

Marsalek, J.; Schroeter, H. (1988): Annual Loadings of toxic contaminants in urban runoff from the Canadian Great Lakes Basin. *Water Pollution Research Journal Canada*, 23, No. 3, S. 360-378

Marsalek, J. (1990): Evaluation of pollutant loads from urban nonpoint sources. *Water, Science & Technology*, Vol. 22, No. 10-11, S. 23-30

Marsalek, J.; Barnwell, T.O.; Geiger, W.; Grottker, M.; Huber, W.C.; Saul, A.J.; Schilling, W.; Torno, H.C. (1993): Urban drainage systems: Design and Operation. *Water, Science & Technology*, Vol. 27, No. 12, S. 31-70

Marsalek, J.; Anderson, B.C.; Watt, W.E. (2002): Suspended particulate in urban stormwater ponds: Physical, chemical and toxicological characteristics. *Proceedings "9th International Conference on Urban Storm Drainage"*, Portland, USA

Martin, K. (1995): Bilanzierung des Schadstoffrückhaltes am Regenüberlaufbecken Kläranlage Karlsruhe. Diplomarbeit am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe

Marttinen, S.K.; Kettunen, R.H.; Sormunen, K.M.; Rintala, J.A. (2003a): Removal of bis(2-ethylhexyl) phtalate, *Water Research*, Vol. 37, No. 6, S. 1.385-1.393

Marttinen, S.K.; Kettunen, R.H., Rintala, J.A. (2003b): Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates, *The Science of the Total Environment*, 301, S. 1-12

Mason, Y.; Amman, A.A.; Ulrich, A.; Sigg, L. (1999): Behaviour of heavy metals, nutrients, and major components during roof runoff infiltration. *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, No. 10, S. 1588-1597

Matsuda, T.; Adachi, J.; Takigami, H.; Shimizu, Y.; Matsui, S. (2001): The fate of estrogens in municipal sewage treatment plant. *Proceeding of the 2nd IWA World Water Congress "Efficient Water Management – Making it happen."*, Berlin

- McArdell, C.S. (2002): Antibiotika: Kehrseite der Medaille. EAWAG news, 53, S. 21-23
- McCarty, P.L.; Aieta, E.M. (1984): Chemical indicators and surrogate parameters in water treatment. J. AWWA 10/84, S. 98-106, zitiert in Römbke et al. 1996
- McIntyre, A.E.; Perry, R.; Lester, J.N. (1981): The behaviour of polychlorinated biphenyls and organochlorine insecticides in primary mechanical wastewater treatment. Environ. Pollution (Series B), 2, 223-233, zitiert in Pham und Proulx 1997
- McVeety, B.D.; Hites, R.A. (1998): Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach. Atmospheric Environment, 22, No. 3, S. 511-536
- Meakins, N.C.; Bubb, L.M.; Lester, J.N. (1994): The fate and behaviour of s-triazine herbicides, atrazine and simazine, in primary and secondary wastewater treatment processes. Chemosphere, 155, S. 61, zitiert in Langford und Lester 2003
- Meerts, I.A.T.M.; Letcher, R.J.; Hoving, S.; Marsh, G.; Bergmann, A.; Lemmen, J.G.; Van der Burg, B.; Brouwer, A. (2001): In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs and polybrominated bisphenol A. Environ. Health Perspect., 109, S. 99, zitiert in Birkett und Lester 2003
- Mehlhart, G.; Steltmann, Chr. (1994): Niederschlagsbedingte Belastungen von Fließgewässern, Identifizierung und Beurteilung kritischer Belastungsfälle, Quantifizierung der Wirkung und der Kosten weitergehender Maßnahmen. Korrespondenz Abwasser, 41, Nr. 11, S. 1994-2003
- Meißner, G.; Ried, A.; Stork, G. (1997): Untersuchungen von Klärschlämmen auf Schwermetalle und EDTA in kommunalen Abwässern. GWF-Wasser/Abwasser, Jahrg. 138, Heft 10, S. 507-510
- Melanen, M.J. (1984): Collection and analysis of urban runoff data in Finland. Water, Science & Technology, Vol. 17, No. 6/7, S. 1.175-1.185
- Melcer, H.; Steel, P.; Bedford, W.K. (1995): Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic nitrogen compounds in a municipal treatment plant. Water Environ. Res., 67, S. 926, zitiert in Langford und Lester 2003
- Melcer, H.; Bell, J.P.; Thompson, D.J.; Yandt, C.M.; Kemp, J.; Steel, P. (1999): Modelling volatile organic contaminants fate in wastewater treatment plants. Journal of Environmental Engineering, 120, No. 3, 588-609, zitiert in Thornton et. al. 2001
- Menacher, F.; Augustin, A. (1992): Retention im Mischwasserkanal. Schadstoffe im Regenabfluß II, Präsentation eines BMFT-Verbundprojektes, Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 64, Oldenbourg Verlag, München
- Menacher, F.; Hahn, H.H.; Hübner, H.; Augustin, A. (1993): Transport von anthropogenen Schadstoffen in einem flachen Einzugsgebiet unter besonderer Berücksichtigung der Retentionswirkung des Kanalnetzes. Abschlußbericht: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung

der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen, Phase 1, - Teilprojekt 4 -, Eigenverlag des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe

Merkel, W. (2004): Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt. Neue Herausforderung an Abwasserreinigung und Trinkwasseraufbereitung? *gw Wasser, Abwasser*, 145, Nr. 5, S. 326-335

Mertens, M. (1996): Hohe AOX-Werte durch PVC – PVC Analytik in Klärschlamm und Abwasser. *WasserAbwasserPraxis*, 4, S. 46-47

Metzger, J.W.; Bolz, U.; Schullerer, S.; Spengler, P. (2001): Vorkommen endokrin wirksamer Substanzen in Abwasser, Gewässern und Klärschlamm. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium „Aktuelle Tendenzen bei der Klärschlamm Entsorgung“. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Band 165, S. 127-145, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Metzger, J.W.; Kuch, B.; Schneider, C.; Krampe, J.; Schrader, C. (2004): Eliminierungsverfahren von Pharmaka auf Kläranlagen und Effizienz weitergehender Behandlungsstufen. *Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser- /Abwassertechnik 2004: Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern, C-1-C-8*. IUUV Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen

Metzner, G. (2003): persönliche Mitteilung, Auszug aus: Orientierende Messungen endokrin wirksamer Substanzen und persistenter organischer Verbindungen 1998, Band II

Mikkelsen, P.S.; Weyer, G.; Berry, C.; Walden, Y.; Colandini, V.; Poulsen, S.; Grotehusmann, D.; Rohlfing, R. (1993): Pollution from urban stormwater infiltration. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Urban Storm Drainage, Volume II*, S. 1.187-1.194, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Mikkelsen, P.S.; Häflinger, M.; Ochs, M.; Tjell, J.C.; Jacobsen, P.; Boller, M. (1996): Experimental assessment of soil and groundwater contamination from two old infiltration systems for road run-off in Switzerland. *The Science of the Total Environment*, (189/190), S. 341-347

Ministry of Environment and Energy, Danish Environmental Protection Agency (1997): Statutory Order No. 823 of September 16, 1996, on application of waste products for agricultural purposes. www.mst.dk/rules

Monteith, H.D.; Bell, J.P.; Thompson, D.J.; Kemp, J.; Yendt, C.M.; Melcer, H. (1993): Modelling the fate of metals in municipal water pollution control plants. *Water Environment Research*, Vol. 65, No. 2, S. 129-137

Montforts, M.H.M.M. (2001): Regulatory and methodological aspects concerning the risk assessment for medical products; need for research. In: Kümmerer, K.: *Pharmaceuticals in the Environment*, Springer Verlag, S. 159-174

Montgomery-Brown, J.; Drewes, J.E.; Fox, P.; Reinhard, M. (2003): Behaviour of alkylphenol polyethoxylate metabolites during soil aquifer treatment. *Water Research*, Vol. 37, S. 3.672-3.681

Montgomery-Brown, Reinhard, M. (2003): Occurrence and behaviour of alkylphenol polyethoxylates in the environment. Environmental Engineering Science, Vol. 20, No. 5, S. 471-486

Morrison, G.M.; Wei, Ch. (1993): Urban Platinum. The Science of the Total Environment, S. 652-657, zitiert in Laschka et al. 1996

Mühleck, R.; Grangler, A.; Jekel, M. (2002): Bewertung der Umweltauswirkungen von Abwasserkonzepten in urbanen Siedlungen. 15. Fachtagung Norddeutsche Tagung für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz. Hamburger Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 40, S. 99-108

Mungur, A.S; Shutes, R.B.E.; Revitt, D.M.; House, M.A. (1995): An assessment of metal removal from highway runoff by a natural wetland. Water, Science & Technology, Vol. 32, No. 3, S. 169-175

MUNLV NRW (2000) (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz in NRW): Entwicklung und Stand der Abwasserreinigung in NRW 2000. MUNLV Düsseldorf, munlv.nrw.de

MUNLV NRW (2004) (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz in NRW): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. MUNLV Düsseldorf, munlv.nrw.de

MUNLV (2004): Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Teil D: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen aus der kommunalen Abwasserbehandlung. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

MURL NRW (1991): (Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft in NRW) Allgemeine Güteanforderungen für Fließgewässer (AGA) RdErl. MURL vom 14.5.1991, Ministerialblatt für das Land Nordrhein-Westfalen – Nr. 42 vom 3. Juli 1991

Muschak, W. (1989): Straßenoberflächenwasser - eine diffuse Quelle der Gewässerbelastung. Vom Wasser, 72, S. 267-282

N.N. (1994): Anlagenband zum Teilbericht "Relativer und absoluter Vergleich der Berechnungsmethoden am Beispiel Düsseldorf-Oberkassel" Ingenieurhydrologie und Hydraulik, Institut für Wasserbau, TH Darmstadt

N.N. (1995): Stormwater Pollution control systems in EU member states. Final report from the European Waste Water Group, Water services Association, London

N.N. (1998): Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und der Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft für den Zeitraum 1996-1998, zitiert in Umweltbundesamt (UBA) 2000c

N.N. (1999a): Maßnahmenplan nachhaltige Wasserwirtschaft. Umwelt, Nr. 5, S. 235-239

- N.N. (1999b): Weltweites Verbot für zwölf gefährliche Chemikalien geplant. Umwelt, Nr. 11, S. 542-545
- N.N. (2000a): Eintrag von Spurenstoffen aus der Luft in Böden und Grundwasser. Umwelt, Nr. 3, S. 110-111
- N.N. (2000c): US dioxin limits for sludge to land. Water 21, February 2000, 4
- N.N. (2001b): Verordnung des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg über Qualitätsziel für bestimmte gefährliche Stoffe und über Programme zur Verringerung der Gewässerverschmutzung (Gewässerqualitätszielverordnung).
- N.N. (2003a): Einsatz von Nonylphenol und Nonylphenoethoxylat verboten. KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, 50, Nr. 12, S. 1.509
- N.N. (2003b): Pflanzenschutzmittel in Grundwasser, Untersuchungsergebnisse 1998 bis 2001. Umwelt, Nr. 10, S. 564-565
- Näf, C.; Broman, D.; Ishaq, R.; Zebühr, Y. (1990) PCDDs and PCDFs in water, sludge and air samples from various levels in a waste water treatment plant with respect to composition changes and total fluxes. Chemosphere, 20, S. 1.503-1.510, zitiert in Rippen 1987
- Nasu, M.; Goto, M.; Kato, H.; Oshima, Y.; Tanaka, H. (2001): Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants. Water, Science & Technology, Vol. 43, 2, S. 101-108
- Navarro, M.; Sanchez, M.; Lopez, H.; Lopez, M.C. (1993): Arsenic contamination levels in waters, soils and sludges in southeast Spain. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 50, No. 3, S. 356-362, zitiert in Thornton et. al. 2001
- Nayler, C.G.; Mieure, J.P.; Adams, W.J.; Weeks, J.A.; Castaldi, F.J.; Ogle, L.D.; Romano, R.R. (1992): Alkylphenol Ethoxylates in the Environment. Journal of the American Oil Chemical Society, Vol. 67, No. 7, S. 695-703, zitiert in Prechtel und Bischof 1998
- Neary, V.S.; Neel, T.C.; Dewey, J.B. (2002): Pollutant washoff and loading from parking lots in Cookeville, Tennessee. Proceedings "9th International Conference on Urban Storm Drainage", Portland, USA
- Negele, R.D.; Schwaiger, J. (1997): Untersuchungen der Wirkungen von Zinnorganyleen auf Fische. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie "Stoffe mit endokriner Wirkung". Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft - Institut für Wasserforschung -, S. 126-129
- Nehring, S. (2001): Antifouling oder Bioinvasion: Das TBT-Dilemma. wwt awt 2001, Nr. 2, S. 47
- Neumann, M.; Schulz, R.; Schäfer, K.; Müller, W.; Mannheller, W.; Liess, M. (2002): The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams. Water Research, Vol. 36, No. 4, S. 835-842

Neumayr, V. (1981): Verteilungs- und Transportmechanismen von chlorierten Kohlenwasserstoffen in der Umwelt. Wasser-Boden-Luft-Bericht 3/1981 (Aurand/Fischer: Gefährdung von Grund- und Trinkwasser durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe), zitiert in Hütter und Remmler 1997

Newman, A.P.; Coupe, S.J.; Puehmeier, T.; Morgann, J.A.; Henderson, J.; Pratt, C.J. (2002): Microbial ecology of oil degrading porous pavement structures. Proceedings "9th International Conference on Urban Storm Drainage", Portland, USA

Nguyen, D.-K.; Bruchet, A.; Arpino, P. (1995): Determination of sterols in sewage sludge by combined in situ trimethylsilylation/ supercritical fluid extraction and GC/MS. Environmental Science & Technology, 29, No. 6, S. 1.686-1.690

Nitschke, L. (1996): Gewässerbelastung durch Tenside aus Wasch- und Reinigungsmitteln. In: Biochemische und ökologische Wirkmuster von Stoffen im aquatischen Bereich. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft – Institut für Wasserforschung – Band 49, S. 409-418, Oldenbourg Verlag, München

Nitschke, L.; Schüssler, W.; Sengel, M.; Metzner, G. (1997): Monitoring von Kläranlagenabläufen in Bayern. In: „Pestzideinträge in Oberflächenwasser aus landwirtschaftlichen Hofabläufen“ UBA Texte 87/97, Umweltbundesamt Berlin, S. 31-41

Nitschke, L.; Schüssler, W. (1998): Surface water pollution by herbicides from effluents of waste water treatment plants. Chemosphere, Vol. 36, No. 1, S. 35-41

Noij, Th.H.; Bobeldijk, I. (2002): Novel monitoring concepts to acquire new water quality knowledge. In: AutMoNet 2002 "Automation in Water Quality Monitoring", S. 81-88, Wien

Nolte, R.F. (1986): Herkunft und Stoffbilanz der sieben Schwermetalle aller 564 hessischen Kläranlagen. Essener Tagung, Band 85, S. 457-465

Novotny, V.; Muehring, D.; Zitomer, D.; Smith, D.; Facey, R. (1997): Impact of Urban Non-point Source Snowmelt on Receiving Waters. "Workshop Innovating Tools Watershed Manage, 70th Annu. Water Environ. Fed. Conf. Exposition, Chicago 35, zitiert in Paschka et al. 1999

Novotny, V.; Muehring, D.; Zitomer, D.; Smith, D.; Facey, R. (1998): Cyanide and metal pollution by urban snowmelt: Impact of deicing compounds. Proceedings of 19th Biennial International Conference IAWQ. Vancouver, Canada, S. 219-226

Nowakowska-Blasczyk, A.; Zakrzewski, J. (1996): The sources and phases of increase of pollution in runoff waters in route to receiving waters. Proceedings "7th International Conference on Urban Storm Drainage", Hannover, Volume I, S. 49-53

Nyholm, N.; Jacobsen, B.O.; Pedersen, B.M.; Poulsen, O.; Damborg, A.; Schultz, B. (1992): Removal of organic micropollutants at ppb levels in lab activated sludge reactors under various operating conditions: biodegradation. Water Research, 26, S. 339, zitiert in Langford und Lester 2003

Oaks, J.L.; Gilbert, M.; Virani, M.Z.; Watson, R.T.; Meteyer, C.U.; Rideout, B.A.; Shivaprasad, H.L.; Ahmed, S.; Chaudry, M.J.I.; Arshad, M.; Mahmood, S.; Ali, A.; Khan, A.A. (2004): Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427, 630-633, zitiert in Kolossa-Gehring et al. 2004

Oberdörfer, M.; Breidenich, N.; Storck, H.-D. (2000): Hormonelle und andere Wirkstoffe im kommunalen Abwasser. Jahresbericht 2000. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, S. 52-65

Oberg, K.; Warman, K.; Oberg, T. (2002): Distributions and levels of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere*, 48, S. 805-809, zitiert in Birkett und Lester 2003

OECD (1997): Existing Chemical program: Draft Risk Assessment Report (United Kingdom: Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), zitiert in Bätscher et al. 1999

Oehlmann, J.; Schulte-Oehlmann, U.; Nauer, B.; Bettin, C.; Fioroni, P.; Leffler, U.S. (1997): Untersuchungen zur Ausbildung von Imposex bei Wasserschnecken durch Tributylzinn. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie "Stoffe mit endokriner Wirkung". Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft - Institut für Wasserforschung -, 102-125

Ohno, T. (1989): Determination of levels of Free Cyanid in Surface and Ground Waters Affected by MDOT Salt Storage Facilities. Tech. Report 86C; Maine Dep, Transportation zitiert in Paschka et al. 1999

Oman, C.; Hynning, P.-A. (1993): Identification of organic compounds in municipal landfill leachates. *Environ. Pollution*, 80, S. 265-271, zitiert in Bennie 1999

OSPAR (Oslo and Paris Commissions) (1998): OSPAR Strategy with regard to hazardous substances, OSPAR convention for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic, OSPAR 98/14/1, Annex 34, zitiert in Birkett und Lester 2003

OSPAR (Oslo and Paris Commissions) (2000): OSPAR Background Document on Musk Xylene and other Musks, OSPAR Commission, 2000

Otterpohl, R.; Oldenburg, M.; Büttner, S. (1999): Alternative Entwässerungskonzepte zum Stoffstrommanagement. *Korrespondenz Abwasser*, 46, Nr. 2, S. 204-212

Pagotto, C.; Berhard, N.; Bond, P.; Crosnier, J.; DeJong, S.P.; Semblat, L.; Zimmer, U.; Raimbault, G. (1999): Runoff pollution and stormwater infiltration. Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage", Sydney, Australia, S. 265-273

Palmgren, T.; Bennerstedt, K. (1984): Heavy metals in storm water – content and sources. In: Proceedings of "Planning and control of urban storm drainage", S. 919-928, Balmer and Pester, Göteborg

Pankow, J.F.; Thomson, N.R.; Johnson, R.L.; Baehr, A.R.; Zogorski, J.S. (1997): The urban atmosphere as a non-point source for the transport of MTBE and other volatile organic com-

pounds (VOC's) to shallow groundwater. *Environmental Science & Technology*, 31, No. 10, S. 2.821-2.829

Parlar, H.; Angerhöfer, D. (1991): *Chemische Ökotoxikologie*. Springer Verlag

Paschka, M.G.; Ghosh, R.S.; Dzombak, D.A. (1999): Potential water-quality effects from iron cyanide anticaking agents in road salt. *Water Environment Research*, Vol. 71, No. 6, S. 1.235-1.239

Paulsen, O. (1987): *Kontinuierliche Simulation von Abflüssen und Stofffrachten in der Trennentwässerung*. Mitteilungen des Instituts für Wasserwirtschaft, Hydrologie und landwirtschaftlichen Wasserbau, Universität Hannover, Band 62

Paulson, C.; Amy, G. (1993): Regulating metal toxicity in stormwater. *Water Environment & Technology*, S. 44-49

Paxeus, N. (1996a): Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden. *Water Research*, Vol. 30, No. 5, S. 1.115-1.122

Paxeus, N. (1996b): Vehicle washing as a source of organic pollutants in municipal wastewater in Göteborg, Sweden. *Water, Science & Technology*, 33, No. 6, 1-8, zitiert in Thornton et al. 2001

Paxeus, N.; Robinson, P.; Balmer, P. (1992): Study of organic pollutants in municipal wastewater in Göteborg, Sweden. *Water, Science & Technology*, Vol. 25, No.11, S. 249-256

Pettersson, T.J.R. (1998): Water quality improvement in a small stormwater detention pond. *Proceedings of 19th Biennial International Conference IAWQ*. Vancouver, Canada, S. 112-118

Pettersson, T.J.R.; German, J.; Svensson, G. (1999): Pollutant removal efficiency in two stormwater ponds in Sweden. *Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage"*, Sydney, Australia, S. 866-873

Pfeifer, R. (1998): *Schmutzstoffrückhalt durch chemisch-physikalische Regenwasserbehandlung im Trennsystem*. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 92, Oldenbourg Verlag, München

Pfluger, P.; Dietrich, D.R. (2001): Effects on pharmaceuticals in the environment – an overview and principle considerations. In: Kümmerer (Editor) *Pharmaceuticals in the Environment, Sources, Fate, Effects and Risks*. S. 11-16, Springer Verlag, Berlin

Pham, T.T.; Proulx, S. (1997): PCBs and PAH in the Montreal Urban Community (Quebec, Canada) Wastewater treatment plant and the effluent plume in the St. Lawrence River. *Water Research*, Vol. 31, No. 8, S. 1.887-1.896

Pick, V.; Fettig, J.; Miethe, M.; Strüber, K. (2002): *Dezentrale Behandlung des Niederschlagsabflusses von Verkehrsflächen in einer mehrstufigen Schachtanlage*. *KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall*, 49, Nr. 3, S. 312-320

- Pietsch, J.; Ricordel, D.; Imhof, L.; Schmidt, W.; Werner, P.; Croue, J.-P.; Brauch, H.-J. (1999): Trace analysis of veterinary chemotherapeutic residues in water by High-Performance Liquid Chromatography. *Vom Wasser*, 92, S. 51-59
- Pitt, R.; Field, R.; Lalor, M.; Brown, M. (1995): Urban stormwater toxic pollutants: assessment, sources and treatability. *Water Environment Research*, Vol. 67, No. 3, S. 260-275
- Planas, C.; Guadayol, J.M.; Droguet, M.; Escalals, A.; Rivera, J.; Caixach, J. (2002): Degradation of polyethoxylated nonylphenols in a sewage treatment plant. Quantitative analysis by isotopic dilution-HRGC/MS. *Water Research*, Vol. 36, No. 4, S. 982-988
- Poiger, T.; Field, J.A.; Field, T.M.; Siegrist, H.; Giger, W. (1998): Behaviour of fluorescent whitening agents during sewage treatment. *Water Research*, Vol. 32, No. 6, S. 1.939-1.947
- Pons, M.N.; Spanjers, H.; Batens, D.; Nowak, O.; Gillot, S.; Nouwen, J.; Schuttinga, N. (2004): Wastewater Characteristics in Europe – A survey. *European Water Management Online*, Official Publication of the European Water Association (EWA), S. 1-10
- Poppe, A. (2003): Richtwerte und Praxis der Indirekteinleiterüberwachung. *ATV-DVWK Wa-WI-Kurse L/1 „Entwässerungskonzepte“*. S. 165-192
- Pöppinghaus, K.; Fresenius, W.; Schneider, W. (1994): *Abwassertechnologie, Entstehung, Ableitung, Behandlung, Analytik der Abwässer*. 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin
- Prats, D.; Ruiz, F.; Vazquez, B.; Rodrigez-Pastor, M. (1997): Removal of anionic and non-ionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study. *Water Research*, Vol. 31, No. 8, S. 1.925-1.935
- Prechtel, S.; Bischof, F. (1998): Abbau organischer Schadstoffe im Klärschlamm durch thermophile Mikroorganismen. *Entsorgungspraxis*, Nr. 7-8, S. 61-65
- Puchelt, H.; Eckhardt, J.-D.; Schäfer, J. (1995): Einträge von Platingruppenelementen (PGE) aus Kfz-Abgaskatalysatoren in straßennahe Böden. *Handbuch Boden*, LfU Baden-Württemberg, Karlsruhe
- Purdom, C.E.; Hardiman, P.A.; Bye, V.J.; Eno, N.C; Tyler, C.R.; Sumpter, J.P. (1994): Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecology*, Vol. 8, S. 275-285, zitiert in Sattelberger 1999
- Raach, C.; Wiggering H. Bringezu, S. (1999): Stoffflussanalyse Abwasser – eine Abschätzung der Substanzflüsse deutscher Kläranlagen, *Vom Wasser*, 92, S. 11-35
- Radvanszky, A.; Remy, C.; Rimml, B.; Wiesmann, M. (2000): Nonylphenol in der Schweiz – Eine Abschätzung der Belastungssituation und der ökologischen Wirkungen. IKAÖ, Universität Bern
- Rappe, C.; Kjeller, L.-O.; Andersson, R. (1989): Analyses of PCDDs and PCDFs in sludge and water samples. *Chemosphere*, 19, S. 13-20, zitiert in Rippen 1987

- Rauch, S.; Morrison, G.M.; Motelica-Heino, M.; Donard, O. (1999): Evaluation of speciation, transport and ecological risk of palladium, platinum and rhodium in urban stormwater systems. Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage", Sydney, Australia, S. 202-209
- Reemtsma, T.; Putschew, A.; Jekel, M. (1999): Anwendung der toxizitätsgeleiteten Analytik zur Untersuchung industrieller Abwässer. *Vom Wasser*, 92, S. 243-255
- Reemtsma, T.; Gnirß, R.; Jekel, M. (2000a): Infiltration of combined sewer overflow and tertiary municipal wastewater: An integrated laboratory and field study on nutrients and dissolved organics. *Water Research*, Vol. 34, No.4, S. 1.179-1.186
- Reemtsma, T.; Gnirß, R.; Jekel, M. (2000b): Infiltration of combined sewer overflow and tertiary municipal wastewater: An integrated laboratory and field study on various metals. *Water Environment Research*, Vol. 72, No. 6, S. 644-650
- Reich, R.A.; Campell, E.I. Jr. (1985): Organics, plastics and synthetics industry Discharge: Performance and regulation. CEP, S. 16ff, zitiert in Rippen 1987
- Renner, I.; Schleyer, R.; Mühlhausen, D. (1990): Gefährdung der Grundwasserqualität durch anthropogene organische Luftverunreinigungen. VDI-Bericht 837, S. 705-727, zitiert in Rippen 1987
- Rennert, S.; Huth, B.; Lützner, K. (1998): Ursachen der Schadstoffbelastung im Niederschlag und im Oberflächenabfluss. In: *Stoffströme in der Urbanhydrologie - Oberfläche-*, Band 1, Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Karlsruhe, Band 85, zitiert in Fuchs 2000
- Revitt, D.M.; Hamilton, R.S.; Warren, R.S. (1990): The transport of heavy metals within a small urban catchment. *The Science of the Total Environment*, 93, S. 359-373
- Revitt, D.M.; Ellis, J.B.; Llewellyn, N.R. (1999): Herbizide behaviour in the runoff from an urban catchment. Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage", Sydney, Australia, S. 96-104
- Rhein-Überwachungsstation Weil (1998): Messresultate der Wasser- und Schwebstoffanalysen 1994-1997 (Datenblätter), zitiert in Bättscher et al. 1999
- Richardson, M.L.; Bowron, J.M. (1985): The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J. Pharm. Pharmacol.*, 37, S. 1-12
- Rippen, G. (1987): *Handbuch Umweltchemikalien, Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften*. 2. Auflage. Ecomed Verlag
- RL-EC/QS (2004): Directive of the European Parliament and of the Council on the environmental quality standards and emission controls in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC and 96/61/EC. (Draft)

- Robakowski, H. (2000): Arzneimittelrückstände und endokrin wirkende Stoffe in der aquatischen Umwelt. Literaturrecherche. Landesanstalt für Umweltschutz, Grundwasserschutz 8, Karlsruhe, Baden-Württemberg
- Roberts, P.V.; Dauber, L.; Novak, B.; Zobrist, J. (1976): Schmutzstoffe im Regenwasser einer städtischen Trennkanalisation. GWF-Wasser/Abwasser, Jahrg. 56, Heft 12, S. 672-679
- Rocker, W. (1999): Chemische Gewässergüteklassifizierung der LAWA. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, GWA Band 172, 34/1-14. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V. Aachen
- Rödter, A. (1997): Wirkung und Bemessung von Rückhaltstrecken nach Regenentlastungen. Forum Siedlungswasserwirtschaft und Abfallwirtschaft Universität GH Essen, Heft 11
- Roeleveld, P.J.; van Loosdrecht, M.C.M (2002): Experience with guidelines for wastewater characterisation in the Netherlands. Water, Science & Technology, Vol. 45, No. 6, S. 77-87
- Römbke, J.; Knacker, T.; Stahlschmidt-Allner, P. (1996): Umweltprobleme durch Arzneimittel. UBA Texte 60/95, Umweltbundesamt Berlin
- Römbke, J.; Knacker, T.; Teichmann, H. (2001): Ecotoxicological Evaluation of Pharmaceuticals. In: Kümmerer, K. (Editor) (2001b) Pharmaceuticals in the Environment, Sources, Fate, Effects and Risks. S. 123-141, Springer Verlag, Berlin
- Römpp (1995): Chemie Lexikon. Thieme Verlag, Stuttgart
- Röske, I.; Uhlmann, D. (2000): Die Nährstoffelimination bei der Behandlung häuslicher Abwässer aus Sicht der Wasserbeschaffenheit. Wasserkalender, S. 72 ff
- Rossi, L.; Krayenbuhl, L.; Froehlich, J.M. ; Fischer, Y. ; Khim-Heang, S.; Reyfer, G.; Vioget, Ph. (1997): Étude de la contamination induite par les eaux de ruissellement en milieu urbain, Lausanne 1997, zitiert in Von Arx 1999
- Rothe, J.C.; Christoffels, E.; Schindler, T. (1999): Folgerungen aus der neuen Gewässergüteklassifizierung für die Praxis. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, GWA Band 172, 35, S. 1-6. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V. Aachen
- Rott, U.; Schlichtig, B. (1994): Regenwassernutzung - Ein Beitrag zum Gewässerschutz oder eine Gefährdung für die Sicherheit unserer Wasserversorgung? Wasser und Boden, Nr. 11, S. 14-21
- Rohweder, U.; Friesel, P. (2004): Arzneimittel in der Umwelt – Ergebnisse des BLAC-Untersuchungsprogrammes. Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik 2004: Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern, A-3-A-24. IUV Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen

Rüffer, H. (1989): Zusammenfassende Berichte über einige ökotoxikologisch gefährliche Stoffe. Dokumentation und Schriftenreihe aus Wissenschaft und Praxis, Band 20, Abwassertechnische Vereinigung (ATV), St. Augustin

Ruhrverband (1996a): Vorkommen und Herkunft von Schwermetallen im Ruhrwasser. Auszug aus dem Bericht des Ruhrverbandes "Ruhrwassergüte 1996", S. 68-79, Ruhrverband, Essen

Ruhrverband (1996b): Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (AWWR) Ruhrwassergüte 1995. Untersuchungen zu Medikamentenrückständen in der Ruhr. Vorkommen und Identifizierung von Clofibrinsäure und anderen Medikamentenrückständen. Im Eigenverlag, 84-86, zitiert in Heberer und Stan 1998

Ruß (1993): persönliche Mitteilung an Brombach, zitiert in Brombach und Fuchs 2002

Sacher, F.; Lochow, E.; Bethmann, D.; Brauch, H.-J. (1998): Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächengewässern, Vom Wasser, 90, S. 233-243

Sacher, F. (2002): Vorkommen von Arzneimittelrückständen in Grund- und Oberflächenwässern in Baden-Württemberg. In: Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt – eine Bedrohung?. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 168, 59-69, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Sansalone, J.; Buchberger, S.G.; Koechling, M. (1995): Correlations between heavy metals and suspended solids in highway runoff - implications for control strategies. Trans. Res. Rec., 1483, 122-119, zitiert in Sansalone und Buchberger 1997a

Sansalone, J.; Buchberger, S.G.; Al-Abed, S. R. (1996): Fraction of heavy metals in pavement runoff. The Science of the Total Environment, 189/190, S. 371-378

Sansalone, J.; Buchberger, S.G. (1997a): Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water. Journal of Environmental Engineering, Februar 1997, S. 134-143

Sansalone, J.; Buchberger, S.G. (1997b): Characterisation of solid and metal element distribution in urban highway stormwater. Water, Science & Technology, Vol. 36, No. 8-9, S. 155-160

Sattelberger, R. (1999): Arzneimittelrückstände in der Umwelt, Bestandsaufnahme und Problemdarstellung. Report des Umweltbundesamtes Wien (R-162)

SCCNFP (Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products) (2002a): Opinion of the SCCNFP concerning 6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-Hexamethyltetraline (AHTN)

SCCNFP (Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products) (2002b): Opinion of the SCCNFP concerning Hexahydro-Hexamethyl-Cyclopenta(γ)-2-Benzopyran (HHCB)

Schäfer, M.; Hoffmann, E. (1997): Schadstoffmanagement auf Kläranlagen. Flockungstage 1997 Karlsruhe, S. 93-112

Schäfer, M.; Hoffmann, E. (1998): Reststoffmanagement auf kommunalen Kläranlagen, Teil 1: Stoffbilanzen. GWF-Wasser/Abwasser, Jahrg. 138, Heft 9, S. 586-591

Schäfer, M. (1999): Regionalisierte Stoffstrombilanzen in städtischen Einzugsgebieten - Möglichkeiten, Probleme und Schlussfolgerungen. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Band 97, Universität Karlsruhe (TH)

Schäfer, W.R.; Zahradnik, H.P.; Frijus-Plessen, N.; Schneider, K. (1996): Anthropogene Substanzen mit unerwünschter Östrogenwirkung, Auswahl an expositionsrelevanten Stoffen. Umweltmed Forsch Prax, 1, Nr. 1, S. 35-42

Schäfer, W.R.; Zahradnik, H.P. (1997): Untersuchungen zur Wirkung von Umweltchemikalien auf die Fortpflanzung. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie "Stoffe mit endokriner Wirkung". Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft - Institut für Wasserforschung -; S. 20-30

Scharf, S.; Schneider, M.; Zethner, M. (1998): Zur Situation der Verwertung und Entsorgung des kommunalen Klärschlammes in Österreich, UBA-Österreich-Monographien Band 95, Wien, zitiert in Thornton et. al. 2001

Scharf, S.; Gans, O.; Sattelberger, R. (2002): Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Bericht BE-201 des Umweltbundesamtes Österreich, Wien <http://www.ubavie.gv.at>

Scheffer, F.; Schachtschabel, P. (1989): Lehrbuch der Bodenkunde, 12. Auflage, Enke Verlag Stuttgart, zitiert in Grotehusmann 1995

Scherer, P.; Schlett, C. (1995): Ermittlung regionaler Gewässerbelastungen mit Pflanzenschutzmitteln im Einzugsbereich des Wasserwerks Haltern. GWF-Wasser/Abwasser, Jahrg. 136, Heft 10, S. 522-526

Schiedek, T. (1996): Vorkommen und Verhalten von ausgewählten Phthalaten in Wasser und Boden, Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, C33, Universität Tübingen, S. 112, zitiert in ATV-DVWK 2003b

Schiewer, S.; Meuser, K.; Wintgens, T. (2001): Verfahrenstechnische Aspekte des Verhaltens von endokrinen Substanzen in Kläranlagen. Wasser & Boden, 53, Nr. 1/2, S. 10-15

Schilling, W.; Rauch, W.; Vanrolleghem, P.A.; Krebs, P.; Aaldeerink, H. (1999): Setting up measuring campaigns for integrated wastewater modelling. Water, Science & Technology, Vol. 39, No. 4, S. 257-268

Schleyer, R.; Renner, I.; Mühlhausen, D. (1991): Immissionsbelastungen - Konsequenzen für die Grundwasserbeschaffenheit, Forschungsbericht Wasser 102 02 608, Umweltbundesamt Berlin, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Schleyer, R.; Hammer, J. (1992): Luftgetragene Immissionsbelastungen - Konsequenzen für die Grundwasserbeschaffenheit. Wasser Abfall Praxis, 4, S. 202-207

- Schlichtig, B.; Schüle, E.; Rott, U. (2001): Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in die Seefelder Aach. Wasser und Abfall, 3, S. 20-28
- Schmitt, B.; Zölch, C.; Schmidt, M. (1998): Regionale Ökobilanzen. In : Hrsg. Schmidt, H.; Höpfner, U.: 20-Jahre Ifeu-Institut, S. 319-328, Vieweg-Verlag
- Schmitt, T.G. (1986): Die Behandlung der Regenentlastungsbauwerke in der Schmutzfrachtmodellierung. Korrespondenz Abwasser, 33, Nr. 4, 290.296, zitiert in Leinweber 2002
- Schmitt, T.G. (1993): "Siedlungswasserwirtschaft an der Schwelle zum 21. Jahrhundert", Korrespondenz Abwasser, 40, Nr. 10, S. 1.616-1.627
- Schmitt, T.G. (1994): Detaillierte Schmutzfrachtberechnung nach ATV-Arbeitsblatt A 128. Korrespondenz Abwasser, Band 40, Nr. 12, S. 2.212-2.230, zitiert in Leinweber 2002
- Schmitt, T.G. (1996): Projektverbund „Niederschlag“, Phase II: Transport anthropogener Schadstoffe in Misch- und Regenwasserkanälen: BMBF-Statusseminar Leipzig „Umweltschutz vor neuen Aufgaben“, S. 961-977
- Schmitt, T.G. (Hrsg.) (1997): Stoffströme in der Urbanhydrologie – Kanalisation- Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 86, Oldenbourg Verlag, München
- Schmitt, T.G. (1998): Auswirkung von Maßnahmen der Regenwasserbewirtschaftung auf den Schmutzaustrag in Mischsystemen. Korrespondenz Abwasser, Band 45, Nr. 5, S. 914-921
- Schmitt, T.G.; Wiese, J.; Leinweber, U.; Welker, A. (1999): Effects of source control measures in urban storm water management of combined sewer systems. Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage", Sydney, Australia, 1.350-1.357
- Schmitt, T.G.; Dittmer, U. (2002): Berücksichtigung von Maßnahmen der Regenwasserbewirtschaftung und alternativer Behandlungsverfahren im Bemessungsverfahren nach ATV-Arbeitsblatt A 128. Bericht im Auftrag der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Universität Kaiserslautern, Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft, Kaiserslautern
- Schneider, C.; Metzger, J.W. (2001): Evaluation of the potential hazard of contaminants in a German river using a combination of chemical and biological methods. III. Analysis of pharmaceuticals. Poster at 11th Annual Meeting of SETAC Europe, May 6-10th 2001, Madrid
- Schneidmadl, J.; Hillenbrand, T.; Böhm, E.; Lange, J. (1999): Vergleich der Stoffflüsse von Abwasserkonzepten mit und ohne Teilstrombehandlung. Wasser & Boden, 51, Nr. 11, S. 14-20
- Schneidmadl, J.; Fuchs, S.; Hillenbrand, T. (2000): Vergleichende Ökobilanz unterschiedlicher Abwasserkonzepte. KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, 47, Nr. 5, S. 681-696

Schönberger, H. (1990): Klärschlamm – Kontamination auf Raten. Zur Schadstoffproblematik des Klärschlammes. Institut für ökotoxikologisches Recycling: Berlin 1990. ISBN 3-927764-01-9, zitiert in Rippen 1987

Schrey, P.; Wilhelm, M. (1998): Arzneimittel- Literaturstudie – Teil I.- Bericht der Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin der Ruhruniversität Bochum, Bochum, zitiert in Skark und Zullei-Seibert 2001

Schröder, F.R.; Schulze, C.; Matthies, M. (2002): Concentrations of LAS and Boron in the litter, comparison of measured data with results obtained by simulation with the GREAT-ER Software. ESPR – Environ Sci & Pollut Res, 9, 2, S. 130-135

Schröder, H.F. (2002): Bilanz ausgewählter endokrin wirksamer Stoffe bei der kommunalen Abwasserbehandlung. GWA 188, 35. Essener Tagung, Beitrag Nr. 30

Schüle, E. (2002): Zur Relevanz des Eintrages von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer und Vermeidungsstrategien. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 129-152 „Aktuelle Entwicklungen in der Wasserversorgung“, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Schullerer, S.; Bolz, U.; Metzger, J.W. (2001): Östrogen aktive Substanzen - Vergleich verschiedener Reinigungsstufen während der Abwasserbehandlung. Poster bei der Jahrestagung der Wasser Chemischen Gesellschaft, 21-23. Mai 2001, Bad Willingen

Schulte-Oehlmann (2001): Biologisches Effektmonitoring an Sedimenten der Elbe. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE), 2001, 27ff, zitiert in ATV-DVWK IG-5.4, 2002

Schulz, F. (2001): Niederschlags- und Regenwasserbeschaffenheit in Schleswig-Holstein. persönliche Mitteilung

Schulz, O. (1995): Gebietsspezifische Schmutzfrachtpotenziale flach verlegter und vorentlasteter Mischwassernetze. Mitteilungen des Leichtweiss-Instituts für Wasserbau der Technischen Universität Braunschweig, Heft 137, S. 1-172

Schulz, S. (1998): Der Kanal als Reaktor: Neubildung von AOX durch Wirkstoffe in Reinigungsmitteln. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 90, Oldenbourg Verlag, München

Schulz, W.; Wilderer, P.; Kleber-Lerchbaumer (1992): Wirksamkeit von Regenüberlaufbecken in Mischkanalisationen. Schadstoffe im Regenabfluß II, Präsentation eines BMFT-Verbundprojektes, Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 64, Oldenbourg Verlag, München

Schulze, G.; Gunkel, G. (1988): Verteilung und Umsetzung von Schwermetallen in der biologischen Stufe einer kommunalen Kläranlage, Vom Wasser, 70, S. 209-220

Schürmann, G. (2001): Stoffeigenschaften zu 57 Arzneimittel-Inhaltsstoffen, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, unveröffentlicht, zitiert in LUA Brandenburg 2002b

Schütte, M. (1997): Messung der Regenwasserverschmutzung im Einzugsgebiet des Biesdorfer Baggersees, Ingenieurgesellschaft für Stadthydrologie, Hannover

Scrimshaw, M.D.; Lester, J.N. (2003): Fate and behaviour of endocrine disruptors in sludge treatment and disposal, S. 145-176. In: Birkett, J.W.; Lester, J.N. (2003): Endocrine Disruptors in Wastewater and Sludge Treatment Processes. Lewis Publishers, CRC Press, Florida, USA

Seel, P.; Knepper, T.P.; Stanislava, G.; Weber, A.; Haberer, K. (1994): Einträge von Pflanzenschutzmitteln in ein Fließgewässer – Versuch einer Bilanzierung. Vom Wasser, 83, S. 357-372

Seel, P.; Lang, S.; Zullei-Seibert, N. (1995): Eintragungspfade von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer. Wasserwirtschaft, 85, S. 28-33

Seel, P.; Knepper, T.P.; Gabriel, S.; Weber, A.; Haberer, K. (1997): Kläranlagen als Haupteintragspfad für Pflanzenschutzmittel in ein Fließgewässer – Bilanzierung der Einträge. In: „Pestizideinträge in Oberflächenwasser aus landwirtschaftlichen Hofabläufen“ UBA Texte 87/97, Umweltbundesamt Berlin, 9-30

Seel, P. (1998): Arzneimittel in Gewässern – neue Umweltchemikalien. Beitrag zur Fachtagung „Arzneimittel in Gewässern – Risiko für Mensch, Tier und Umwelt?. Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden, S. 1-10

Seggelke, K. (2002): Integrierte Bewirtschaftung von Kanalnetz und Kläranlage zur Reduzierung der Gewässerbelastung. Dissertation. Veröffentlichung des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 124

Seggelke, K.; Rosenwinkel, K.H. (2002): Einsatz der online-Simulation von Kanalnetz und Kläranlage zur Regelung des Kläranlagenzuflusses, Dresdner Berichte, Band 19

Seidl, M.; Huang, V.; Mouchel, J.M. (1998): Toxicity of combined sewer overflow on river phytoplankton: the role of heavy metals. Environmental Pollution, 101, S. 107-116

Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin (2001): Abwasserbeseitigungsplan Berlin unter besonderer Berücksichtigung der Immissionszielplanung. Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Berlin

Servais, P.; Seidl, M.; Mouchel, J.-M. (1999): Comparison of parameters characterizing organic matter in a combined sewer during rainfall events and dry weather. Water Environment Research, Vol. 75, No. 4, S. 408-417

Sharma, M.; Marsalac, J.; McBean, E. (1994): Migration pathways and remediation of urban runoff for PAH. Journal of Environmental Management, 41, S. 325-336

Sharpe, R.M.; Skakkebaek, N.E. (1993): Are oestrogens involved in falling sperm counts and disorders of the male reproductive tract? Lancet, 341, S. 1.392, zitiert in Birkett und Lester 2003

Sheahan, D.A.; Brighty, G.C.; Daniel, M.; Jobling, S.; Harries, J.E.; Hurst, M.R.; Kennedy, J.; Kirby, S.J.; Morris, S.; Routledge, E.J.; Sumpter, J.P.; Waldcock, M.J. (2002): Reduction in the estrogenic activity of a treated sewage effluent discharge to an English river as a result of a decrease in the concentration of industrially derived surfactants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, S. 515, zitiert in Birkett und Lester 2003

Sheldon, L.S.; Hites, R.A. (1979): Sources and movement of organic chemicals in Delaware River. *Environ. Sci. Technol.*, 13, S. 574-579, zitiert in Bennie 1999

Shelley, P.E.; Driscoll, E.D.; Sartor, J.D. (1987): Probabilistic characterization of pollutant discharges from highway stormwater runoff. *The Science of the Total Environment*, 59, S. 401-410

Shinya, M.; Tsuchinaga, T.; Kitano, M.; Yamada, Y.; Ishikawa, M. (2000): Characterization of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban highway runoff. *Water, Science & Technology*, Vol. 42, No. 7-8, S. 201-208

Shu, P.; Hirmer, A.V. (1997): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Alkane in Niederschlägen und Dachabflüssen. *Vom Wasser*, 89, S. 247-259

Siebers, J.; Gottschild, D.; Nolting, H.G. (1994): Pesticides in precipitation in Northern Germany. *Chemosphere*, Vol. 28, No. 8, S. 1.559-1.570

Sieker, F.; Grottker, M. (1988): Beschaffenheit von Straßenoberflächenwasser bei mittlerer Verkehrsbelastung. *Forschung, Straßenbau und Straßenverkehrstechnik*, Heft 530, Bundesministerium für Verkehr, Bonn

Sieker, F.; Lammersen, R.; Ristenpart, E. (1993): Bilanzierung von Schmutzstoffeinleitungen aus dem Niederschlags-Abflussgeschehen in einem Gewässer. *Abschlussbericht: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen, Phase 1, - Teilprojekt 7 -*, Eigenverlag des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe

Sigg, L.; Behra, R.; Boller, M.; Eggen, R.; Meier, W.; Sulzberger, B.; Xue, H. (1999): Bedeutung der Einträge von Kupfer in die Gewässer. *EAWAG news*, 46D, S. 9-11

Sithole, B.B.; Allen, L.H. (1989): Determination of non-ionic nonylphenol ethoxylate surfactants in pulp and paper mill process samples by spectrometry and liquid chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 72, S. 273-276, zitiert in Bennie 1999

Sittig, M. (Hrsg.) (1980): Priority Toxicity pollutants – Health impact and allowable limits. *Environmental Health Series No. 1* Noyes Data Corp. Ridge, NJ, USA, zitiert in Rippen 1987

Skark, C.; Zullei-Seibert, N. (2001): Beeinflussung der Grundwasserqualität durch problematische Stoffe in Klärschlamm, Kompost und Gülle. *Verbundvorhaben von ATV-DVWK und DVGW. Endbericht des Instituts für Wasserforschung GmbH, Schwerte*

Smullen, J.T.; Shallcross, A.L.; Cave, K.A. (1999): Updating the U.S. Nationwide Urban Runoff Quality Data Base. *Water, Science & Technology*, Vol. 39, No. 12, S. 9-16

Sontheimer, H. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte- Institut der Universität Karlsruhe, zitiert in Hütter 1992

Sörme, L.; Lagerkvist, R. (2002): Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *The Science of the Total Environment*, 298, S. 131-145

Spengler, P.; Orth, C.; Kempfer, C.; Körner, W.; Metzger, J.W. (1999). Schwer abbaubare Substanzen mit östrogenartiger Wirkung im Abwasser von Kläranlagenabläufen. Jahrestagung 1999 der "Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker", Kurzreferate, S. 343-347, zitiert in Robakowski 2000

Spengler, P.; Körner, W.; Metzger, J.W. (2001): Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern germany. 1. Chemical analysis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, No. 10, S. 2.133-2.141

Spengler, P.; Metzger, J.W. (2001): Evaluation of the potential hazard of contaminants in a German river using a combination of chemical and biological methods. II. Analysis of compounds with estrogenic activity. Poster at 11th Annual Meeting of SETAC Europe, May 6-10th 2001, Madrid

Spengler, P.; Metzger, J.W. (2002): Hormonell wirksame Substanzen – Analytik und Ergebnisse für Abwässer. In: *Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt – eine Bedrohung?*. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 168, S. 25-35, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Spengler, P.; Schneider, C.; Kuch, B.; Metzger, J.W.; Busch, K.; Hegemann, W. (2002): Restemissionen in Kläranlagenabläufen – Konsequenzen für das Gewässer?. In: *GWA 188*, 35. Essener Tagung, Beitrag Nr. 31

Spengler, P.; Scholz-Muramatsu, H.; Gaiser, S.; Metzger, J.W. (2003): Verbleib ausgewählter Xenoestrogene in der Kläranlage. *GWF-Wasser/Abwasser*, Jahrg. 144, Heft 4, S. 284-291

Stähler, M. (1993): Niederschlagsmonitoring im Land Brandenburg. *Nachrichtenblatt des deutschen Pflanzenschutzdienstes*, 45, 2, S. 32-36, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Stahlschmidt-Allner, P.; Allner, B.; Römbke, J.; Knacker, T. (1997): Endocrine disruptors in the aquatic environment. *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 4, No.3, S. 155-162

Staples, C.A.; Peterson, D.R.; Pakerton, T.F.; Adams, W.J. (1997): The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere*, 35, S. 667, zitiert in Langford und Lester 2003

Statistiska centralbyran Sweden (1998): Discharges to water and sludge production in 1998. Municipal waste water treatment plants and some coastal industry, zitiert in Thornton et. al. 2001

Stan, H.J.; Heberer, T.; Linkerhägner, M. (1994): Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System- Führt die therapeutische Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser?. *Vom Wasser*, 83, S. 57-68

Stan, H.J.; Heberer, T. (1997): Pharmaceuticals in the aquatic environment. *Analysis*, 25, No. 7, M20-M23

Stanley, D.W. (1996): Pollutant removal by a stormwater dry detention pond. *Water Environment Research*, Vol. 68, No. 6, S. 1.076-1.083

Stechmann, H. (1993): Charakterisierung kraftzeugspezifischer partikelförmiger Emissionen und Quantifizierung ihrer Beiträge zu Aerosolen und Gewässerverunreinigungen. Schriftenreihe Anagewandte Analytik Nr. 20. Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

Steger-Hartmann (1995): Analytik und Ökotoxikologie klinikspezifischer Abwasserinhaltsstoffe mit Schwerpunkt auf die Zytostatica Cyclophosphamid und Ifosfamid, Dissertation Uni Freiburg, zitiert in Römbke et al. 1996

Steger-Hartmann, T.; Kümmerer, K.; Schecker, J. (1996): Trace analysis of the antineoplastics ifosfamide and cyclophosphamide in sewage water by two step solid-phase extraction and gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 726, S. 179-184

Steinberg, C.; Kern, J.; Pitzen, G.; Traunspurger, W.; Geyer, H. (1992): Biomonitoring organischer Schadstoffe in Binnengewässern. In: Rippen – Handbuch Umweltchemikalien (1989)– 14. Erg. Lfg. 3/92

Steuer, J.; Selbig, W.; Hornewer, N.; Prey, J. (1997): Sources of contamination in an urban basin in Marquette, Michigan and an analysis of concentrations, loads, and data quality. US Geological Survey, Water Resources Investigations Report 97-4242, Wisconsin Department of Natural Resources, Middleton, Wisconsin

Steuer, J.; Selbig, W.; Hornewer, N.; Prey, J. (2001): Stormwater Pollution Source Areas Isolated in Marquette, Michigan. Technical Note 105 from Watershed Protection Techniques, 3, 1, S. 609-612

Stier, E. (1986): Untersuchungsprogramm an Regenüberlaufbecken in Bayern. *Korrespondenz Abwasser*, 33, Nr. 6, S. 521-523

Stock, H.-D. (2002): persönliche Mitteilung

Stock, H.-D.; Alberti, J.; Reupert, R.R.; Hoffmann-Nogai, C.; Oberdörfer, M.; Delschen, T. (2002): Umweltrelevante Schadstoffe in Kärschlamm, Dünger und Kompost in Nordrhein-Westfalen. Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten. 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, GWA Band 188, 67/1-26. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V. Aachen

Stotz, G.; Knoche G. (2000): Herkunft und Auswirkung von Cu, Zn, Pb, Cd und Hg aus diffusen Quellen auf die Oberflächengewässer. UBA-Vorhaben Nr. 297 24 519, zitiert in Böhm et al. (2000)

Stotz, G.; Krauth, Kh. (1994): The pollution of effluents from pervious pavements of an experimental highway section: First results. *The Science of the Total Environment*, 146/147, S. 465-470, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Stotz, G.; Haller, B. (2002). Nährstoffeinträge durch Mischwassereinleitungen in Gewässer. *GWF-Wasser/Abwasser*, Jahrg. 143, Heft 1, S. 63-70

Strecker, E.W.; Quigley, M.M.; Urbonas, B.R. (1999): Determining urban stormwater BMP effectiveness. *Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage"*, Sydney, Australia, S. 1079-1086

Striebel, T.; Gruber, A. (1997): Schwermetalle in Straßenstäuben und Schlammtopfsedimenten in Bayreuth: Konzentrationsbereiche, Einfluß der Verkehrsbelastung, Bindungsformen. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 57, S. 325-331

Striebel, T. (1998): Umweltverträglichkeit der Versickerung des Niederschlagswassers von Metalldächern. In: *Dezentrale Versickerung*, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Materialien Nr. 75, Teil I, München

Studer, C. (2002): Vorkommen und Umweltverhalten von Cytostatika in Oberflächengewässern. *BUWAL (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft)*, Schweiz

Stuer-Lauridsen F.; Birkved, M.; Hansen, L.P.; Lützhof, H.C.; Halling-Sorensen, B. (2000): Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. *Chemosphere*, 40, S. 783-793, zitiert in LUA Brandenburg 2002b

Stumpf, M.; Ternes, T.A.; Haberer, K.; Seel, P.; Baumann, W. (1996a): Nachweis von Arzneimittelrückständen in Kläranlagen und Fließgewässern. *Vom Wasser*, 86, S. 291-303

Stumpf, M.; Ternes, T.A.; Haberer, P.; Baumann, W. (1996b): Nachweis von natürlichen und synthetischen Östrogenen in Kläranlagen und Fließgewässern. *Vom Wasser*, 87, S. 251-261

Sundberg, R.; Wallinder, I.O. (2001): Can metal run off from roofs have an environmental effect? *Metall*, 55, Nr. 7-8, S. 439-441

Sures, B. (2002): Metalle aus Autokatalysatoren in der Nahrungskette. *Umweltforschung Journal* 2002, S. 20-21

Svenson, A.; Allard, A.-S.; Ek, M. (2003): Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants, *Water Research*, Vol. 37, No. 18, S. 4.433-4.443

TA Luft (Technische Anleitung Luft) (1986): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz TA Luft – Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft vom 27. Februar 1986, *GMBl.* S.95, ber. S. 202

- Tabak, H.H.; Bloomhuff, R.N.; Bunch, R.L. (1981): Steroid hormones as water pollutants. II. Studies on the persistence and stability of natural urinary and synthetic ovulation-inhibiting hormones in untreated and treated wastewaters. *Develop. Ind. Microbiol.*, 22, S. 497-519, zitiert in Römbke et al. 1996
- Tanaka, J.; Hvitved-Jacobsen, T. (1999): Anaerobic transformation of wastewater organic matter under sewer conditions. *Proceedings "8th International Conference on Urban Storm Drainage"*, Sydney, Australia, S. 288-296
- TEGEWA e.V. (Verband Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff und Waschrohstoff-Industrie) (1998): Selbstverpflichtung zum Verzicht des Einsatzes von Alkyphenolethoxylaten (APEO) in Polyacrylamid-Emulsionspolymeren zum Zwecke der Abwasser- und Klärschlammbehandlung, *Korrespondenz Abwasser*, 45, Nr. 12, S. 2.176
- Ternes, T.A.; Schuppert, B.; Hirsch, R.; Stumpf, M.; Haberer, K. (1997): Vorkommen von Pharmaka und Antiseptika in der aquatischen Umwelt. Jahrestagung 1997 "Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker", Kurzfassung der Vorträge, 98-102, ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie, zitiert in Robakowski 2000
- Ternes, T.A. (1998a): Occurrence of drugs in German sewage treatment plant and rivers. *Water research*, Vol. 32, No. 11, S. 3.245-3.260
- Ternes, T.A. (1998b): Simultaneous determination of antiseptics and acidic drugs in sewage and river water. *Vom Wasser*, 90, S. 295-309
- Ternes, T.A.; Hirsch, R.; Stumpf, M.; Eggert, T.; Schuppert, B.; Haberer, K. (1999): Nachweis und Screening von Arzneimittelrückständen, Diagnostika und Antiseptika in der aquatischen Umwelt. Abschlussbericht des ESWE-Instituts für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH zum Forschungsvorhaben 02WU9567/ des BMBF, zitiert in LUA Brandenburg 2002b
- Ternes, T.A.; Stumpf, M.; Müller, J.; Wilken, R.D.; Servos, M. (1999b): Behaviour and Occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci. Total Environ.*, 225, S. 81, zitiert in Langford und Lester 2003
- Ternes, T.A.; Knacker, T.; Oehlmann, J. (2003): Körperpflegemittel in der aquatischen Umwelt. *USWF – Z Umweltchem Ökotox*, 15, Nr. 3, 169-180
- Ternes, T.A.; Joss, A.; Siegrist, S. (2004): Scutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environmental, Science & Technology*, S. 393-395
- Terzioglu, K.; Peter, A.; Sarfert, F. (1987): Regenklärbecken am Dianasee in Berlin. *Korrespondenz Abwasser*, 34, Nr. 12, S. 1.296-1.302
- Thöle, D. (1999): Dynamische Simulation von Kanalnetz und Kläranlage zur Minimierung der Gesamtemissionen. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 106
- Thomas, P.R.; Greene, G.R. (1993): Rainwater quality from different roof catchments, *Water, Science & Technology*, Vol. 28, No. 3-5, S. 291-299

Thornton, I.; Butler, D.; Docw, P.; Hesison, M.; Makropoulous, C.; McMullen, M.; Nieuwenhusjen, M.; Pitman, A.; Rautiu, R.; Sawyer, R.; Smith, S.; White, D.; Wilderer, P.; Paris, S.; Marani, D.; Braguglia, C.; Palerm, J. (2001): Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge. European Communities, Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities

Tomei, M.C.; Annesini, M.C.; Liberti, R.; Cento, G.; Senia, A. (2003): Kinetics of 4-nitrophenol biodegradation in a sequencing batch reactor. *Water Research*, 37, S. 3.803-3.814

Torno, H.C. (Editor) (1994): Stormwater NPDES Related Monitoring Needs. Proceedings of an Engineering Foundation Conference. Am. Society Civil Eng. (ASCE), New York

Torslov J. et al. (1997): zitiert in Thornton et al. 2001

Triebskorn, R.; Adam, S.; Bolz, U.; Honnen, W.; Köhler, H.-R.; Luckenbach, T.; Schwaiger, J.; Siligato, S.; Körner, W. (2002a): Das Projekt "VALIMAR": Expositions- und Effektmonitoring an zwei Fließgewässern in Baden-Württemberg. In: *Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt – eine Bedrohung?* Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 168, S. 83-102, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Triebskorn, R.; Jungmann, D.; Köhler, H.-R.; Ladewig, V.; Ludwichoski, K.-U.; Mösenfechtel, A.; Scheil, V.; Schirling, M.; Nagel, R. (2002b): Das Projekt "XehoGramm" – Endokrine Effekte bei Flohkrebse auf unterschiedlichen biologischen Ebenen. In: *Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt – eine Bedrohung?* Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 168, S. 103-125, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Twachtmann, U., Petrick, S., Merz, W. und Metzger, J. W. (1998): Zum Einfluss umweltrelevanter Konzentrationen des Komplexbildners EDTA auf die Remobilisierung von Schwermetallen im Belebungsverfahren. *Vom Wasser*, 91, S. 101 -120

U.S. Environmental Protection Agency (1983): Results of Nationwide Urban Runoff Program. Volume 1- Final Report, Water Planning Division, Washington D.C.

Uhl, M. (1993): Genauigkeit von Messungen Grundlagen und Beispiele aus der Stadtentwässerung. Schriftenreihe Stadtentwässerung und Gewässerschutz, Band 7, Institut für Wasserwirtschaft, Universität Hannover

Uhl, M.; Kasting, U. (2002): Verschmutzung des Niederschlagsabflusses in Misch- und Trennsystemen und von Straßen. *Wasser und Abfall*, 3, S. 14-22

UminBW (Umweltministerium Baden-Württemberg) (1993): Stoffbericht Hexacyclohexan (HCH) www.uvm.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/berichte/tba09-93/hch-4.html

UminBW (Umweltministerium Baden-Württemberg) (1994): Kompostierungserlaß. Stuttgart Az. 48-8981.31/264 vom 30.06.1994, zitiert in Fricke und Einzmann 1996

UMK-AG (Umweltministerkonferenz-AG) (1997): Konzept zur Ermittlung und Bewertung der Relevanz schädlicher organischer Inhaltsstoffe im Klärschlamm – Entwurf -. UMK-AG „Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan“

Umweltbundesamt (UBA) (1995): Praxisbezogenes Auswahlverfahren zur Identifizierung gewässerrelevanter, gefährlicher Stoffe. Umwelt, Nr. 10, S. 420-423

Umweltbundesamt (UBA) (1998): Organische Schadstoffe im Klärschlamm, Umwelt, Nr. 7-8, S, 385-386

Umweltbundesamt (UBA) (1999b): Informationen zur neuen Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Umwelt, Nr. 7-8, Sonderteil S. I-VIII

Umweltbundesamt (UBA) (2000a): Nährstoffbilanzierung der Flussgebiete Deutschlands - Ergebnisse eines abgeschlossenen Forschungsvorhabens-. Umwelt, Nr. 1

Umweltbundesamt (UBA) (2000b): Alternativen zu giftigen Antifouling-Anstrichen. Umwelt, Nr. 3, S. 142-143

Umweltbundesamt (UBA) (2000c): Sachstandsbericht: Abtrag von Kupfer und Zink von Dächern, Dachrinnen und Fallrohren durch Niederschläge <http://umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/cuznda.ch.pdf>

Umweltbundesamt (UBA) (2000d): Dioxine in der Umwelt. <http://umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/dioxine.htm>

Umweltbundesamt (UBA) (2001a): Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien, Teil II: Umweltchemikalien, die auf das Hormonsystem wirken – Belastungen, Auswirkungen, Minderungsstrategien. Umweltbundesamt Berlin

Umweltbundesamt (UBA) (2001b): Übersicht über Qualitätsanforderungen der EG, der internationalen Flussgebietsgemeinschaften und der LAWA. http://umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s2_2.htm

Umweltbundesamt (UBA) (2001c): Pflanzenschutzmittelbelastung und Lebensgemeinschaften in Fließgewässern mit landwirtschaftlich genutztem Umland, UBA Texte 65/01, Umweltbundesamt Berlin

Umweltbundesamt (UBA) (2002a): Wasser – Oberflächengewässer – Pestizide www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s4_6.htm

Umweltbundesamt (UBA) (2002b): Schwermetall- und Lindaneinträge in die deutschen Oberflächengewässer. Umwelt, Nr. 1, S. 734-737

Umweltbundesamt (UBA) (2003a): Informationen zum Thema EDTA <http://umweltbundesamt.de/wasser/themen>

Umweltbundesamt (UBA) (2003b): Informationen zum Thema Polychlorierte Biphenyle
<http://umweltbundesamt.de/uba-info-daten>

Umweltbundesamt (UBA) (2003c): Referenzwert für Platin im Urin, Stellungnahme der Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes. Bundesgesundheitsblatt-Gesundheitsforsch- Gesundheitsschutz, 5, S. 448-450

Umweltbundesamt (UBA) (2003d): Umweltproben, Untersuchungsparameter Aldrin, Dieldrin, Heptachlor, <http://umweltbundesamt.de/umweltproben/upb19.htm>

Umweltbundesamt Österreich (2001): Sechster Umweltkontrollbericht – 18. Pflanzenschutzmittel und sonstige Biozide, Umweltbundesamt Österreich, Wien

Uni Bayreuth und Trischler (1995): Dioxinbilanz für Hamburg. <http://fhh.hamburg.de/stadt/Aktuell/behoerden/umwelt-gesundheit/zz-stammdaten/download/umwelt/dioxinbilanz-pdf>

URömpf (1993 und 2000): Römpf Lexikon Umwelt, 1. und 2. Auflage, Hrsg. Hulpke, H.; Koch, H.A.; Nießner, R.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart

van Buren, M. A.; Watt, W.E.; Marsalak, J. (1997): Application of the log-normal and normal distributions to stormwater quality parameters. Water Research, Vol. 31, No. 1, S. 95-104

Van Dam, C.H.; Scholten, M.; van de Ven, F.H. (1986): Urban Water Quality in Leystad, Rainfall and Runoff from selected surfaces. International Conference "Urban Storm Water Quality and Ecological Effects upon Receiving Waters", Wageningen, S. 25-37, zitiert in Brombach und Fuchs 2002

Van den Berg, R. (1995): Risk assessment of contaminated soil: General approach for the Dutch intervention values for soil clean-up (formerly C-values) for organic compounds (phthalates and dioxins). DECHEMA: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine und Phthalate, S. 565-585, zitiert in ATV-DVWK IG-4.2, 2003b

Van der Heide, E.F.; Hueck van der Plas, E.H. (1984): Geneesmiddelen en milieu. Pharmaceutisch Weekblad 119, S. 936-947, zitiert in Römbke et al. 1996

Vanrolleghem, P.A.; Schilling, W.; Rauch, W.; Krebs, P.; Aalderink, H. (1999): Setting up measuring campaigns for integrated wastewater modelling. Water, Science & Technology, Vol. 39, No. 4, S. 257-268

Van Luin, A.B.; van Starckenburg, W.: (1984): Hazardous substances in waste water. Water, Science & Technology, Vol. 17, No. 6/ 7, S. 843-853

Van Wensen, J. (2001): Hydrologische Gesamtbetrachtung eines Entwässerungssystems. Schriftenreihe Stadtentwässerung und Gewässerschutz, Band 24, Institut für Wasserwirtschaft, Universität Hannover

Vikelsee, J.; Thomsen, M.; Carlson, L. (2002): Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *The Science of the Total Environment*, 296, No. 1-3, S. 105-116, zitiert in ATV-DVWK IG-4.2, 2003b

Vogt, K. (2002): Chemische Qualitätskomponenten der WRLL – Anforderungen und Zwischenergebnisse. 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, GWA Band 188, 10/1-11. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V. Aachen

Vollertsen, J.; Hvitved-Jacobsen, T. (1999): Stoichiometric and kinetic model parameters for microbial transformations of suspended solids in combined sewer systems. *Water Research*, Vol. 33, No. 14, S. 3.127-3.141

Von Arx, U. (1999): Bauprodukte und –Inhaltsstoffe. VSA-Fachtagung „Bauen und Grundwasser- Qualitative Grundwassergefährdung durch Baumassnahmen“, BUWAL (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft), Schweiz

Wachs, B. (1998): Ökobewertung der Schwermetallbelastung von Fließgewässern mittels Pflanzen- und Zoobenthon-Arten. *Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie*, Band 51, S. 534-585

Wachter, T.; Herrmann, R. (2002): Behaviour of polynuclear aromatic hydrocarbons, polynuclear aromatic sulphur heterocycles and polynuclear aromatic ketons during roof and road runoff. *Proceedings “9th International Conference on Urban Storm Drainage”*, Portland, USA

Wagner, A.; Geiger, W.F. (1998): Sind Regenüberläufe besser als ihr Ruf?. *Korrespondenz Abwasser*. 45, Nr. 7, S. 1.301-1.308

Wagott, A. (1981): Trace organic substances in the river Lee. In: *Chemistry in Water Reuse*. Cooper, W.J. (ed.). Ann. Arbor Publ., S. 55-59, zitiert in Römbke et al. 1996

Watts, C.D.; Crathorne, M.; Fielding, M.; Steel, C.P. (1983): Identification of non-volatile organics in water using field desorption mass spectroscopy and high performance liquid chromatography. In: *Analysis on organic micropollutants in water*. Angeletti, G. et al. (eds.). Reidel Publ. Corp., Dordrecht, S. 120-131, zitiert in Römbke et al. 1996

Webb, S.F. (2001a): A data-based perspective on the environmental risk assessment of human pharmaceuticals I – Collation of available ecotoxicity data. In: *Kümmerer, K.: Pharmaceuticals in the Environment*, Springer Verlag, S. 175-201

Webb, S.F. (2001b): A data-based perspective on the environmental risk assessment of human pharmaceuticals III – Indirect human exposure. In: *Kümmerer, K.: Pharmaceuticals in the Environment*, Springer Verlag, S. 221-230

Wegener, G.; Persin, J.; Karrenbrock, F.; Rörden, O.; Hübner, I. (1999): Vorkommen und Verhalten von natürlichen und synthetischen Östrogenen und deren Konjugate in der aquatischen Umwelt. *Vom Wasser*, 92, S. 347-360

Weinlein, U. (1997): Untersuchungen zur Auswirkung von Regenwasserbewirtschaftungsmaßnahmen auf die Bemessung von Regenentlastungsbauwerken und die Gewässerbelastung. Diplomarbeit an der Universität Kaiserslautern, Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft, Kaiserslautern

Weiß, G.; Michelbach, S. (1998): Strategie zur wirtschaftlichen Phosphor-Rückhaltung in Regenüberlaufbecken und Kläranlagen. Uft Umwelt und Fluid-Technik, Bad Mergentheim, zitiert in Böhm et al. 2002

Weiss, P.; May, R.; Schröder, P. (2001): Nitrophenols, halogenated hydrocarbons and enzymatic reactions in norway spruce needles of sites close to emission sources. . Monographien des Umweltbundesamtes, Band 151, Umweltbundesamt Österreich, Wien

Weißer, M. (1992): Untersuchungen zur Belastung kommunaler Klärschlämme durch organische Schadstoffe. Abschlußbericht zum BMFT-Forschungsvorhaben 02 WS 464/8. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 63, Oldenbourg Verlag, München

Welker, A.; Leinweber, U.; Klepyszewski, K., Schmitt, T.G. (1999): "Effects of integrated stormwater management strategies on the combined sewer system and the wastewater treatment plant-river system". Water, Science & Technology, Vol. 39, No. 2, S. 151-157

Welker, A.; Schmitt, T.G. (2001): "Assessment of commonly used quality parameters of wet weather flow for monitoring campaigns and simulation models and probably future changes". Proceedings of the "Urban Drainage Modeling Symposium" within the Congress of "World Water Environmental Resources", Orlando, Florida, S. 313-325

Weltin, D.; Bilitewski, B. (2001): Mobilität endokrin wirksamer Substanzen im Boden nach Klärschlammaufbringung. Wasser & Boden, 53, Nr. 1/2, S. 22-26

Wendling, K.; Michels, R.; Rupprecht, R.; Fischer, J. (1997): Einfluß von Mischwassereinleitungen auf den Stoffhaushalt und die Biozönose kleiner Fließgewässer im ländlichen Raum. Forschungsbericht im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz, Mainz

Werner, W. (1999): Ökologische Aspekte des Phosphor-Kreislaufs. Anthropogene Eingriffe in den globalen Phosphorkreislauf und deren Folgen für die Umwelt. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 11, Nr. 6, S. 343-351

Wichmann, K. (1996): Berücksichtigung des Grundwasserschutzes bei der Versickerung. Abwasser- und Abfallwirtschaft Umweltschutz vor neuen Aufgaben, ATV-Bundestagung, 14.-16. Oktober 1996, ATV-Schriftreihe 04, S. 533-557

Wiggering, H.; Schenk, D. (1999): Grundwasserschutz konsequent weiterentwickelt. Wasser und Abfall, 1-2, S. 22-28

Wilderer, P. A.; Kolb, F. R. (1997): Abwasserexfiltration und Niederschlagswasserversickerung, Studie im Auftrag der Landeshauptstadt München, zitiert in Thornton et. al. 2001

Wilken, R.-D.; Ternes, T.A. (2001): Pharmaka- und Haushaltsrückstände in der Umwelt - Verhalten bei der Wasserwiederverwendung. In: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, TU München, Nr. 161 „DESAR Kleine Kläranlagen und Wasserwiederverwendung“, S. 156-165

Winckler, C.; Grafe, A. (2000): Charakterisierung und Verwertung von Abfällen aus der Massentierhaltung unter Berücksichtigung verschiedener Böden. UBA Texte 44/00, Forschungsbericht 297 33 911, Umweltbundesamt Berlin

Wittenberg, D.; Borchardt, D.; Liebsch, H.; Rohlfing, R.; Rüdtenklau, R.; Schirmer, M.; Sieker, F.; Wedemeyer, A.; Wolf, P. (1992): Entwicklung der Gewässergüte im Bremer Einzugsbereich der Kleinen Wümme/Maschinenfleet bei verschiedenen Varianten des Bremer Kanalnetzes. Stadtentwässerung und Gewässerschutz, Heft 19, S. 3-94

Wizgall, R. (2002): Arzneimittel und Hormone im Wasser- Initiativen des Landes Baden-Württemberg. In: Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt – eine Bedrohung?. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 168, S. 7-24, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Wolf, P.; Borchardt, D. (1990): Ein Ansatz für die ökologische Bewertung der Gewässerbelastung aus Mischwassereinleitungen. Korrespondenz Abwasser, 37, Nr. 11, S. 1.350-1.355

Wright, D.A.; Welborn, P. (2002): Environmental Toxicology. Cambridge University Press, Cambridge, S. 630, zitiert in Birkett und Lester 2003

WTI (Water Technology International Corporation) (1998): A report on alkylphenol ethoxylate persistence in biosolids treated field soils. Project 71773. A report prepared for the National Water research Institute, Environment Canada, zitiert in Bennie 1999

Würsch, D.; Spahr, M.; Renaud, P. (1993): Organische Schadstoffe in Berner Klärschlämmen (Bern: Amt für Gewässerschutz und Abfallwirtschaft des Kantons Bern, Gewässer- und Bodenschutzlabor), zitiert in Bättscher et al. 1999

WWF (1998): Hormonell und reproduktionstoxisch wirksame Pestizide. Umweltstiftung WWF-Deutschland

Xanthopoulos, C. (1990): Niederschlagsbedingter Schmutzstoffeintrag in Kanalsysteme – erneute Bilanzierung aufgrund weitergehender Erfassung von Ereignissen. In: Schadstoffe im Regenabfluß aus städtischen Gebieten, Präsentation einer BMFT-Verbundprojektes, Band 58, S. 115-146, Eigenverlag des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe

Xanthopoulos, C.; Hahn, H.H. (1993): Anthropogene Schadstoffe auf Straßenoberflächen und ihr Transport mit dem Niederschlagsabfluss. Abschlußbericht zum Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen, Phase 1, - Teilprojekt 2 - , Eigenverlag des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe

Xanthopoulos, C.; Hahn, H.H. (1994): Priority pollutants from urban storm water runoff into the environment. *European Water Pollution Control*, 4 (5), S. 32-41, zitiert in Hütter und Remmler 1997

Xanthopoulos, C. (1995): Schweb- und Schadstofftransport in Regenwasserwasserkanalisationen. In: Hahn, H.H.; Xanthopoulos, C. (Hrsg.) *Schadstoffe im Regenabfluss III - 3. Präsentation des BMBF- Verbundprojektes: Niederschlagsbedingte Schmutzbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen* (Phase II). Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 73, S. 415-438, Oldenbourg Verlag, München

Xanthopoulos, C.; Hahn, H.H. (1995): Neuere Untersuchungen zur Verschmutzung des Regen- und Mischwasserabflusses. *WasserAbwasserPraxis*, 4, S. 40-44

Xanthopoulos, C. (1996): Möglichkeiten und Grenzen von Maßnahmen in Einzugsgebieten. In: Hahn, H.H.; Trauth, R. (Hrsg.) *Wechselwirkung zwischen Einzugsgebiet und Kläranlage*. Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe (TH), Band 78, S. 1-23, Oldenbourg Verlag, München

Yaziz, M.I.; Gunting, H.; Sapari, N.; Ghazali, A.W. (1989): Variations in rainwater quality from roof catchments. *Water Research*, Vol. 23 No. 6, S. 761-765

Yousef, Y.A.; Wanelista, M.P.; Hvitved-Jacobsen, T.; Harper, H.H. (1984): Fate of heavy metals in stormwater runoff from highway bridges. *The Science of the Total Environment*, 33, S. 233-244

Zellner, A.; Kalbfus, W. (1997): Belastung bayrischer Gewässer durch Nonylphenole. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie "Stoffe mit endokriner Wirkung". Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft - Institut für Wasserforschung -, S. 55-64

Zessner, M. (1999): Bedeutung und Steuerung von Nährstoff- und Schwermetallflüssen des Abwassers. *Wiener Mitteilungen*, Band 157, Wien

Zobrist, J; Müller, S.R.; Amman, A.; Bucheli, T.D.; Mottier, V; Ochs, M.; Schoenenberger, R.; Eugster, J.; Boller, M. (2000): Quality of roof runoff for groundwater infiltration. *Water Research*, Vol. 34, No. 5, S. 1.455-1.462

Zuccato (2000): zitiert in Thornton et al. 2001

Zullei-Seibert, N.; Willme, U.; Gatzemann, U.; Preuß, G. (2000): Arzneimittelwirkstoffe und hormonelle Substanzen in der mittleren Ruhr – Vorkommen und Verhalten bei der künstlichen Grundwasseranreicherung. In: *Ruhrwassergütebericht 2000*. AWWR Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr, Ruhrverband, S. 111-114

Zurmühl, T. (1990): Development of a method for the determination of phthalate esters in sewage sludge including chromatographic separation from polychlorinated biphenyls, pesticides and polyaromatic hydrocarbons. *Hydrocarbons. Analyst* 115, S. 1.171-1.175, zitiert in Rippen 1987

Zwiener, C.; Frimmel, F.H. (2003): Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac. *The Science of the Total Environment*, (309), S. 201-211

Rechtliche Regelungen

17. BImSchV (1990): Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe. BGBl. I, S. 2545

AbfKlärV (1992): Klärschlammverordnung. BGBl. I, S. 912

AbwAG (2001): Abwasserabgabengesetz. Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer. BGBl. I, S. 2.331ff

AbwV (2002): Abwasserverordnung. Anhang 1, Häusliches und kommunales Abwasser. BGBl. I, S. 4.057-4.058

AltöIV (1987): Altölverordnung. BGBl. I, S. 2335

BBodSchV (1999): Bundes- Bodenschutz- und Altlastenverordnung. BGBl. Nr. 36, S. 1554

ChemVerbotsV (1996): Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe. Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung). BGBl. I, S. 1151

EU (1975): Richtlinie 75/440/EWG des Rates vom 16. Juni 1975 über die Qualitätsanforderungen an Oberflächenwasser für die Trinkwassergewinnung in den Mitgliedstaaten (ABl. Nr. L 194 vom 25.07. 1975 S. 26;

EU (1978): Richtlinie des Rates 78/659/EWG vom 18. Juli 1978 über die Qualität von Süßwasser, das schutz- oder verbesserungsbedürftig ist, um das Leben von Fischen zu erhalten (ABl. Nr. L 222 vom 14.8.1978 S. 1)

EU (1979): Richtlinie 79/117/EWG des Rates vom 21. Dezember 1978 über das Verbot des Inverkehrbringens und der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln, die bestimmte Wirkstoffe enthalten (ABl. Nr. L 33 vom 8.2.1979 S. 36)

EU (1991): Richtlinie 91/414/EWG des Rates vom 15. Juli 1991 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (ABl. Nr. L 230 vom 19.8. 1991 S. 1)

EU (1996b): Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) (Integrated Pollution Prevention and Control - "IPPC-Richtlinie") (ABl. Nr. L 257 vom 10.10. 1996 S. 26)

EU (1996c): Richtlinie 96/59/EG des Rates vom 16. September 1996 über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle (PCB/PCT) (ABl. Nr. L 243 vom 24.09. 1996 S. 31)

EU (2000a): Working Document on Sludge, 3rd Draft; ENV.E.3/LM, European Commission, Belgium

EU (2000b): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im

Bereich der Wasserpolitik - Wasser-Rahmen-Richtlinie - (ABl. Nr. L 327 vom 22.12.2000 S. 1)

GefStoffV (1999): Gefahrstoffverordnung. Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen, Gefahrstoffverordnung. BGBl. I, S. 2233

GefStoffV (2004): Gefahrstoffverordnung. Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen, Gefahrstoffverordnung. BGBl. I, S. 3.758-3.816

Kosmetik-VO (1997): Verordnung über kosmetische Mittel. BGBl. I, S. 2.410

PCP-VO (1989): PCP-Verbotsverordnung. BGBl. I, S. 2.235

Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung (1992): Verordnung über Anwendungsverbote für Pflanzenschutzmittel vom 10. November 1992. BGBl. I S. 1887

PflSchG (1998): Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen PflSchG - Pflanzenschutzgesetz * Fassung vom 14. Mai 1998. BGBl. I 1998 S. 971

PflSchMV (1998): Verordnung über Pflanzenschutzmittel und Pflanzenschutzgeräte PflSchMV – Pflanzenschutzmittelverordnung. Fassung vom 17.8.1998. BGBl. I 1998 S. 2161

PHöchstMengV (1980): Verordnung über Höchstmengen für Phosphate in Wasch- und Reinigungsmitteln. BGBl. I, S. 664

TensV (1977): Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln (Tensidverordnung). BGBl. I, S. 244

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Trinkwasserverordnung, BGBl. I, S. 959

UVP-VwV (1995): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Ausführung des Gesetzes über die Umweltverträglichkeitsprüfung. GMBL., S.671, zitiert in Kasting 2003

VwVwS (1999): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe – VwVwS) Bundesanzeiger, 51, Nr. 98a, ISSN 0720-6100

WHG (2002): Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts WHG - Wasserhaushaltsgesetz) vom 19. August 2002 (BGBl. I Nr. 59 vom 23.8.2002 S. 3245)

WRMG (1987): Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Wasch- und Reinigungsmittelgesetz). BGBl. I, S. 875