

Gefährliche Stoffe in Kläranlagen

Schriftenreihe, Heft 5/2010



**Untersuchungen zu Vorkommen, Quellen und Eliminationsmöglichkeiten
bestimmter gefährlicher Stoffe in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen
in Sachsen**

Dr. Petra Schneider, Dr. Thomas Günther, Nicole Gottschalk, Daniel Zänder

Inhaltsverzeichnis

1	Veranlassung	15
2	Gefährliche Stoffe vor dem Hintergrund der EU-Wasserrahmenrichtlinie	16
2.1	Einleitung	16
2.2	Grundlagen der Bewertung gefährlicher Stoffe	17
2.3	Vorgehensweise bei der Literaturrecherche	20
3	Herkunft und Charakteristik der gefährlichen Stoffe	21
3.1	Einführung	21
3.2	Metalloide	22
3.2.1	Cobalt (Co)	22
3.2.1.1	Eigenschaften	22
3.2.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	24
3.2.1.3	Ökotoxizität	24
3.2.2	Molybdän (Mo)	26
3.2.2.1	Eigenschaften	26
3.2.2.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	27
3.2.2.3	Ökotoxizität	27
3.2.3	Silber (Ag)	28
3.2.3.1	Eigenschaften	28
3.2.3.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	29
3.2.3.3	Ökotoxizität	29
3.2.4	Uran (U)	30
3.2.4.1	Eigenschaften	30
3.2.4.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	32
3.2.4.3	Ökotoxizität	32
3.2.5	Vanadium (V)	33
3.2.5.1	Eigenschaften	33
3.2.5.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	34
3.2.5.3	Ökotoxizität	34
3.2.6	Zinn (Sn)	35
3.2.6.1	Eigenschaften	35
3.2.6.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	35
3.2.6.3	Ökotoxizität	35
3.3	Industriechemikalien: Phenole und Alkylphenole	36
3.3.1	Pentachlorphenol	36
3.3.1.1	Eigenschaften	36
3.3.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	37
3.3.1.3	Ökotoxizität	37
3.3.2	p-iso-Nonylphenol	38

3.3.2.1	Eigenschaften	38
3.3.2.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	38
3.3.2.3	Ökotoxizität	39
3.3.3	Nonylphenol	39
3.3.3.1	Eigenschaften	39
3.3.3.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	40
3.3.3.3	Ökotoxizität	42
3.3.4	Bisphenol A	43
3.3.4.1	Eigenschaften	43
3.3.4.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	43
3.3.4.3	Ökotoxizität	43
3.4	Industriechemikalien: Polychlorierte Biphenyle (PCB)	44
3.4.1	PCB	44
3.4.1.1	Eigenschaften	44
3.4.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	46
3.4.1.3	Ökotoxizität	48
3.4.2	PCB 28	49
3.4.2.1	Eigenschaften	49
3.4.2.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	49
3.4.2.3	Ökotoxizität	50
3.4.3	PCB 52	50
3.4.3.1	Eigenschaften	50
3.4.3.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	50
3.4.3.3	Ökotoxizität	50
3.4.4	PCB 101	51
3.4.4.1	Eigenschaften	51
3.4.4.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	51
3.4.4.3	Ökotoxizität	51
3.4.5	PCB 138	51
3.4.5.1	Eigenschaften	51
3.4.5.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	52
3.4.5.3	Ökotoxizität	52
3.4.6	PCB 153	52
3.4.6.1	Eigenschaften	52
3.4.6.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	53
3.4.6.3	Ökotoxizität	53
3.4.7	PCB 180	53
3.4.7.1	Eigenschaften	53
3.4.7.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	53
3.4.7.3	Ökotoxizität	54

3.4.8	PCB 118	54
3.4.8.1	Eigenschaften	54
3.4.8.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	54
3.4.8.3	Ökotoxizität	54
3.5	Industriechemikalien: Bromierte Diphenylether	55
3.5.1	2,4,4',5,5'- und 2,3',4,4',6-Pentabromdiphenylether	55
3.5.1.1	Eigenschaften	55
3.5.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	56
3.5.1.3	Ökotoxizität	57
3.6	Industriechemikalien: Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW)	58
3.6.1	Trichlormethan	58
3.6.1.1	Eigenschaften	58
3.6.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	59
3.6.1.3	Ökotoxizität	59
3.7	Industriechemikalien: Weichmacher	59
3.7.1	Diethylhexylphthalat	60
3.7.1.1	Eigenschaften	60
3.7.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	60
3.7.1.3	Ökotoxizität	61
3.7.2	Tri-iso-butylphosphat	62
3.7.2.1	Eigenschaften	62
3.7.2.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	62
3.7.2.3	Ökotoxizität	63
3.8	Industriechemikalien: Aromatische und Aliphatische Amine	63
3.8.1	Dimethylamin	63
3.8.1.1	Eigenschaften	63
3.8.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	64
3.8.1.3	Ökotoxizität	64
3.8.2	Diethylamin	65
3.8.2.1	Eigenschaften	65
3.8.2.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	65
3.8.2.3	Ökotoxizität	65
3.9	Aromatische Amine	66
3.9.1	Anilin	66
3.9.1.1	Eigenschaften	66
3.9.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	66
3.9.1.3	Ökotoxizität	67
3.10	Biogene, geogene und anthropogene organische Verbrennungsprodukte	67
3.10.1	PAKs	67
3.10.1.1	Eigenschaften	67

3.10.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	69
3.10.1.3	Ökotoxizität	70
3.10.2	Fluoranthen	71
3.10.2.1	Eigenschaften	71
3.10.2.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	72
3.10.2.3	Ökotoxizität	72
3.10.3	Benzo-(a)-pyren	73
3.10.3.1	Eigenschaften	73
3.10.3.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	74
3.10.3.3	Ökotoxizität	75
3.10.4	Benzo-(b)-fluoranthen	75
3.10.4.1	Eigenschaften	75
3.10.4.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	76
3.10.4.3	Ökotoxizität	76
3.10.5	Indeno-(1.2.3-cd)-pyren	77
3.10.5.1	Eigenschaften	77
3.10.5.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	77
3.10.5.3	Ökotoxizität	77
3.10.6	Anthracen	77
3.10.6.1	Eigenschaften	77
3.10.6.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	78
3.10.6.3	Ökotoxizität	78
3.10.7	Benzo-(g,h,i)-perylene	79
3.10.7.1	Eigenschaften	79
3.10.7.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	79
3.10.7.3	Ökotoxizität	79
3.10.8	Benzo-(k)-fluoranthen	80
3.10.8.1	Eigenschaften	80
3.10.8.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	80
3.10.8.3	Ökotoxizität	80
3.10.9	Benz-(a)-anthracen	81
3.10.9.1	Eigenschaften	81
3.10.9.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	81
3.10.9.3	Ökotoxizität	82
3.11	Pflanzenbehandlungs- und schutzmittel	83
3.11.1	Bentazon	83
3.11.1.1	Eigenschaften	83
3.11.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	83
3.11.1.3	Ökotoxizität	84
3.11.2	Diflufenican	84

3.11.2.1	Eigenschaften.....	84
3.11.2.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	84
3.11.2.3	Ökotoxizität.....	85
3.11.3	Diuron	85
3.11.3.1	Eigenschaften.....	85
3.11.3.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	86
3.11.3.3	Ökotoxizität.....	87
3.11.4	Isoproturon	87
3.11.4.1	Eigenschaften.....	87
3.11.4.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	88
3.11.4.3	Ökotoxizität.....	89
3.11.5	2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (MCPA)	89
3.11.5.1	Eigenschaften.....	89
3.11.5.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	90
3.11.5.3	Ökotoxizität.....	90
3.11.6	Metazachlor	91
3.11.6.1	Eigenschaften.....	91
3.11.6.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	91
3.11.6.3	Ökotoxizität.....	92
3.11.7	Prometryn	92
3.11.7.1	Eigenschaften.....	92
3.11.7.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	93
3.11.7.3	Ökotoxizität.....	93
3.11.8	Terbutylazin	93
3.11.8.1	Eigenschaften.....	93
3.11.8.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	94
3.11.8.3	Ökotoxizität.....	95
3.11.9	Terbutryn	95
3.11.9.1	Eigenschaften.....	95
3.11.9.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	96
3.11.9.3	Ökotoxizität.....	96
3.11.10	Lindan.....	96
3.11.10.1	Eigenschaften.....	96
3.11.10.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	97
3.11.10.3	Ökotoxizität.....	97
3.11.11	p,p'-DDT	97
3.11.11.1	Eigenschaften.....	97
3.11.11.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	98
3.11.11.3	Ökotoxizität.....	98
3.11.12	Mecoprop.....	99

3.11.12.1	Eigenschaften	99
3.11.12.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	100
3.11.12.3	Ökotoxizität	100
3.11.13	Dichlorprop	100
3.11.13.1	Eigenschaften	100
3.11.13.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	101
3.11.13.3	Ökotoxizität	101
3.11.14	Trifluralin	101
3.11.14.1	Eigenschaften	101
3.11.14.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	102
3.11.14.3	Ökotoxizität	102
3.12	Zinnorganische Verbindungen	103
3.12.1	Tributylzinn-Kation	103
3.12.1.1	Eigenschaften	103
3.12.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	104
3.12.1.3	Ökotoxizität	107
3.12.2	Tetrabutylzinn-Kation	111
3.12.2.1	Eigenschaften	111
3.12.2.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	112
3.12.2.3	Ökotoxizität	114
3.12.3	Dibutylzinn-Kation	114
3.12.3.1	Eigenschaften	114
3.12.3.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	115
3.12.3.3	Ökotoxizität	117
3.12.4	Triphenylzinn-Kation	119
3.12.4.1	Eigenschaften	119
3.12.4.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	120
3.12.4.3	Ökotoxizität	122
3.12.5	Diocetylzinn-Kation	124
3.12.5.1	Eigenschaften	124
3.12.5.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	125
3.12.5.3	Ökotoxizität	125
3.13	Arzneistoffe	126
3.13.1	Carbamazepin	127
3.13.1.1	Eigenschaften	127
3.13.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	127
3.13.1.3	Ökotoxizität	128
3.13.2	Clofibrinsäure	128
3.13.2.1	Eigenschaften	128
3.13.2.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	129

3.13.2.3	Ökotoxizität.....	129
3.13.3	Diclofenac.....	130
3.13.3.1	Eigenschaften.....	130
3.13.3.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	130
3.13.3.3	Ökotoxizität.....	131
3.14	Hormone.....	132
3.14.1	Ethinylestradiol (EE2).....	132
3.14.1.1	Eigenschaften.....	132
3.14.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	133
3.14.1.3	Ökotoxizität.....	134
3.14.2	Estradiol (E2).....	135
3.14.2.1	Eigenschaften.....	135
3.14.2.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	135
3.14.2.3	Ökotoxizität.....	136
3.14.3	Estron (E1)	136
3.14.3.1	Eigenschaften.....	136
3.14.3.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	137
3.14.3.3	Ökotoxizität.....	137
3.15	Toxische Anionen.....	138
3.15.1	Cyanid	138
3.15.1.1	Eigenschaften.....	138
3.15.1.2	Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit	139
3.15.1.3	Ökotoxizität.....	139
4	Eliminationsmöglichkeiten gefährlicher Stoffe.....	140
4.1	Abwasserbehandlung in Kläranlagen	140
4.2	Übersicht der Eliminationsmethoden für gefährliche Stoffe in Kläranlagen mit unterschiedlichen Ausbaustufen.....	141
4.2.1	Verbesserung der Elimination gefährlicher Stoffe.....	141
4.2.2	Optimierung des Aufbereitungsprozesses.....	141
4.2.3	Erweiterung um zusätzliche Ausbaustufen.....	142
4.3	Metalloide	143
4.3.1	Mechanische Eliminierungsverfahren.....	143
4.3.2	Biologische Eliminierungsverfahren.....	143
4.3.3	Sonstige Eliminierungsverfahren	144
4.4	Industriechemikalien: Phenole und Alkylphenole.....	145
4.4.1	Mechanische Eliminierungsverfahren.....	145
4.4.2	Biologische Eliminierungsverfahren.....	146
4.4.3	Sonstige Eliminierungsverfahren	147
4.5	Industriechemikalien: Polychlorierte Biphenyle (PCB).....	148
4.5.1	Mechanische Eliminierungsverfahren.....	148

4.5.2	Biologische Eliminierungsverfahren.....	148
4.5.3	Sonstige Eliminierungsverfahren.....	148
4.5.4	Industriechemikalien: Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW).....	148
4.5.4.1	Mechanische Eliminierungsverfahren.....	148
4.5.4.2	Biologische Eliminierungsverfahren.....	148
4.5.4.3	Sonstige Eliminierungsverfahren.....	149
4.6	Biogene, geogene und anthropogene organische Verbrennungsprodukte (PAK).....	149
4.6.1	Mechanische Eliminierungsverfahren.....	149
4.6.1.1	Biologische Eliminierungsverfahren.....	149
4.6.1.2	Sonstige Eliminierungsverfahren.....	150
4.7	Industriechemikalien: Weichmacher.....	150
4.7.1	Mechanische Eliminierungsverfahren.....	150
4.7.2	Biologische Eliminierungsverfahren.....	150
4.7.3	Sonstige Eliminierungsverfahren.....	150
4.8	Industriechemikalien: Aromatische und Aliphatische Amine.....	151
4.8.1	Mechanische Eliminierungsverfahren.....	151
4.8.2	Biologische Eliminierungsverfahren.....	151
4.9	Pflanzenbehandlungs- und schutzmittel.....	151
4.9.1	Mechanische Eliminierungsverfahren.....	151
4.9.2	Biologische Eliminierungsverfahren.....	151
4.9.3	Sonstige Eliminierungsverfahren.....	151
4.10	Industriechemikalien: Zinnorganische Verbindungen.....	151
4.10.1	Mechanische Eliminierungsverfahren.....	151
4.10.1.1	Biologische Eliminierungsverfahren.....	152
4.10.1.2	Sonstige Eliminierungsverfahren.....	152
4.11	Arzneistoffe.....	152
4.11.1	Mechanische Eliminierungsverfahren.....	152
4.11.2	Biologische Eliminierungsverfahren.....	153
4.11.3	Sonstige Eliminierungsverfahren.....	153
4.12	Hormone.....	154
4.12.1	Mechanische Eliminierungsverfahren.....	154
4.12.1.1	Biologische Eliminierungsverfahren.....	155
4.12.1.2	Sonstige Eliminierungsverfahren.....	156
4.13	Toxische Anionen: Cyanid.....	156
4.13.1	Mechanische Eliminierungsverfahren.....	156
4.13.2	Biologische Eliminierung.....	156
4.13.3	Sonstige Eliminierung.....	157
5	Methodik zur Eliminationsratenermittlung gefährlicher Stoffe in Kläranlagen.....	157
5.1	Einleitung.....	157
5.2	Methodik.....	157

5.2.1	Entwicklung der Labormethodik zur Bestimmung der Eliminationsraten	158
5.2.2	Anforderungen an die Laborkläranlagen.....	158
5.2.3	Anforderungen an die Prozessparameter	160
5.2.4	Anforderungen an die Analytik.....	162
5.2.5	Bilanzierung der Eliminierungsraten	163
6	Eliminationsversuche gefährlicher Stoffe in Kläranlagen	164
6.1	Vorgehensweise	164
6.2	Material und Methoden	165
6.2.1	Allgemeine Versuchskonzeption.....	165
6.2.2	Apparative Ausstattung der Laborkläranlagen.....	165
6.2.3	Prozessparameter der Kläranlagen	168
6.2.4	Synthetisches Abwasser.....	168
6.2.5	Zusatz der Targetsubstanzen (Gefährliche Schadstoffe).....	170
6.2.6	Messwerterfassung.....	172
6.2.7	Chemisch-analytische Methoden: Gefährliche Stoffe	174
6.2.7.1	4-Nonylphenol, p-iso-Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate.....	174
6.2.7.2	Bisphenol A	175
6.2.7.3	Estron, 17 β -Estradiol, 17 α -Ethinylestradiol.....	175
6.2.7.4	DEHP.....	175
6.2.7.5	Pentabromdiphenylether.....	176
6.2.7.6	Mecoprop, Dichlorprop, Bentazon, MCPA, Diclofenac	176
6.2.7.7	Trichlormethan.....	176
6.2.7.8	Cyanid	176
6.2.7.9	Tributylzinn, Triphenylzinn, Dibutylzinn, Dioctylzinn, Tetrabutylzinn	176
6.2.8	Chemisch-analytische Methode: Begleitparameter	177
6.3.1	Allgemeiner Versuchsablauf	177
6.3.1.1	Versuchsdurchlauf A.....	178
6.3.1.2	Versuchsdurchlauf B.....	181
6.3.1.3	Versuchsdurchlauf C	183
6.3.1.4	Versuchsdurchlauf D	187
6.3.1.5	Versuchsdurchlauf E.....	189
6.3.1.6	Versuchsdurchlauf F.....	192
6.3.1.7	Versuchsdurchlauf G	193
6.3.2	Eliminierung der gefährlichen Stoffe in den Laborkläranlagen.....	195
6.3.2.1	p-iso-Nonylphenol.....	195
6.3.2.2	4-Nonylphenol	198
6.3.2.3	Nonylphenoethoxylate	201
6.3.2.4	Diethylhexylphthalat (DEHP)	204
6.3.2.5	Bisphenol A	206
6.3.2.6	Estron	209

6.3.2.7	17 β -Estradiol	211
6.3.2.8	17 α -Ethinylestradiol	214
6.3.2.9	Pentabromdiphenylether.....	216
6.3.2.10	Mecoprop.....	218
6.3.2.11	Dichlorprop	221
6.3.2.12	Bentazon	224
6.3.2.13	MCPA	226
6.3.2.14	Diclofenac.....	228
6.3.2.15	Trichlormethan.....	231
6.3.2.16	Cyanid	233
6.3.2.17	Tributylzinn	236
6.3.2.18	Tetrabutylzinn	238
6.3.2.19	Dibutylzinn	241
6.3.2.20	Diocetylzinn	243
6.3.2.21	Triphenylzinn	246
7	Diskussion der Ergebnisse und Handlungsempfehlungen	249
8	Zusammenfassung	263
	Literaturverzeichnis	265
	Anhang - Chemische Struktur und CAS-Nummer der gefährlichen Stoffe	294
Tabelle A1:	Metalloide	294
Tabelle A2:	Industriechemikalien: Phenole und Alkylphenole	294
Tabelle A3:	Industriechemikalien: Polychlorierte Biphenyle (PCB).....	295
Tabelle A4:	Industriechemikalien: Bromierte Diphenylether (Flammschutzmittel)	295
Tabelle A5:	Industriechemikalien: Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe	296
Tabelle A6:	Biogene, geogene und anthropogene organische Verbrennungsprodukte: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).....	296
Tabelle A7:	Industriechemikalien: Weichmacher	297
Tabelle A8:	Industriechemikalien: Aliphatische und aromatische Amine	297
Tabelle A9:	Pflanzenbehandlungs- und schutzmittel	298
Tabelle A10:	Zinnorganische Verbindungen.....	300
Tabelle A11:	Arzneistoffe	301
Tabelle A12:	Hormone.....	301
Tabelle A13:	Toxische Anionen	302

Abkürzungsverzeichnis

Das Abkürzungsverzeichnis enthält nicht die Abkürzungen der chemischen Verbindungen, diese sind in den entsprechenden Kapiteln erklärt.

ADI	Acceptable Daily Intake, wird in mg/kg Körpergewicht angegeben; darf nur von der Joint FAO/WHO Expertengruppe festgelegt werden.
AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
ATD	annehbare Tagesdosis
ATV	Abwassertechnische Vereinigung (jetzt: DWA)
ANT	Anthracen
BaANT	Benz-(a)-anthracen
B(a)P	Benzo-(a)-pyren
BbFLA	Benzo-(b)-flouranthen
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BMU	Bundesministerium für Umwelt und Reaktorsicherheit
BPA	Bisphenol A
BPe	Benzo-(ghi)-perylen
BUA	Bundesamt für Umwelt
C	Konzentration
CAS	Chemical Abstract Service
CH	Chrysen
DBT	Dibutylzinn-Kation
DEHP	Diethylhexylphthalat
DMA	Dimethylamin
DOC	Dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
DOT	Dioctylzinn-Kation
DTA	duldbare tägliche Aufnahme
DVGW	Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches
E	Einwohner
EC	Effektkonzentration (Effekt bei Reproduktion)
EC10	10 % effect concentration (Konzentration eines Stoffes, die einen Effekt bei 10 % der Versuchsorganismen hervorruft)
EC50	50 % effect concentration (Konzentration eines Stoffes, die einen Effekt bei 50 % der Versuchsorganismen hervorruft)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure bzw. Ethylendiamintetraacetat
EPA	siehe US EPA
EW	Einwohnerwert
FLA	Flouranthen
FSM	Flammschutzmittel
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

HBCD	Hexabromcyclododecan
IPCS	International Programme on Chemical Safety
K	krebserzeugend
KA	Kläranlage
KG	Körpergewicht
K _{OW}	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
KS	Klärschlamm
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LC50	50 % letale Konzentration (tödliche Konzentration eines Stoffes für 50 % der Versuchsorganismen)
LD	Letale Dosis
LHKW	Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe
LfU BW	Landesamt für Umwelt Baden-Württemberg
LOAEL	Lowest observed adverse effect level
LOEL	Lowest observed effect level (niedrigste Testkonzentration eines Stoffes, bei der ein Effekt beobachtet wurde)
M	mutagen (erbgutverändernd)
M	Stoffmengenkonzentration mol/l
MTB	Monobutylzinn
MUNLV	Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Schleswig-Holstein
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No observed effect concentration (höchste Testkonzentration eines Stoffes, bei der kein Effekt auf die Versuchsorganismen beobachtet wurde)
NOEL	no observed effect level, sagt aus, welche Dosis noch ohne erkennbare Wirkung bleibt oder sie gibt die Konzentrationsschwelle an, unterhalb derer keine Wirkung einer Substanz zu beobachten ist.
NP	Nonylphenol
NPEO	Nonylphenoethoxylat
NTA	Nitilotriessigsäure
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBB	Polybromierte Biphenyle
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PBT	Persistent, bioakkumulierbar, toxisch
PBSM	Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel
PEC	Predicted environmental concentration; vorhergesagte (= abgeschätzte) Umweltkonzentration
PHE	Phenanthren
PH	Phenanthren

PNEC	Predicted no effect concentration (Konzentration eines Stoffes, bei der keine Wirkungen in der Umwelt zu erwarten sind)
PNEC	Predicted no-effect concentration, vorhergesagte (= abgeschätzte) Umweltkonzentration ohne (negativen) Effekt
POP	Persistent organic pollutants; persistente organische Schadstoffe
ppm	Parts per million
PY	Pyren
R _F	fruchtbarkeitsgefährdend (Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit)
R _E	fruchtschädigend (entwicklungsschädigend)
TBBPA	Tetrabrombisphenol A
TBT	Tributylzinn
TCM	Trichlormethan
TCL ₀	Lowest Published Toxic Concentration
TDI	Tolerable daily intake
TD50	Tumorigenic Dose fifty (Dosis, in mg/kg Körpergewicht pro Tag, die über die Lebenszeit der Spezies verabreicht die Wahrscheinlichkeit halbiert, dass ein Versuchstier keinen Tumor innerhalb dieses Zeitraumes bekommt)
TM	Trockenmasse
TOC	Gehalt an organischem Kohlenstoff
TPT	Triphenylzinn-Kation
TRK	Technische Richtkonzentration
TTBT	Tetrabutylzinn-Kation
TM	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt
US-EPA	United States Environmental Protection Agency (korrekt: U.S. EPA)
VCI	Verband der Chemischen Industrie Deutschland
WGK	Wassergefährdungsklasse
WHO	World Health Organization

1 **Veranlassung**

Wasser ist Grundlage des Lebens, sauberes und hygienisch einwandfreies Wasser deshalb unabdingbare Voraussetzung für die Gesundheit der Lebewesen und die nachhaltige Entwicklung des Menschen. Nach Gebrauch ist ein großer Teil des vom Menschen genutzten Wassers mit Partikeln, Kolloiden, Keimen, Nährstoffen oder/und Schadstoffen belastet, sodass vor der Rückführung in den natürlichen Wasserkreislauf eine Reinigung erforderlich ist. Die Belastung des Abwassers wird dabei durch mechanische, biologische, chemische und/oder physikalische Vorgänge reduziert.

Die in kommunalen Abwässern enthaltenen Nährstoffverbindungen, pathogenen Keime sowie organischen und anorganischen Schadstoffe müssen im Zuge der Abwasserreinigung auf ein Minimum reduziert werden, um Eutrophierung und die Kontamination der Umwelt mit Krankheitserregern und Schadstoffen zu vermeiden. Der bei der Abwasserreinigung anfallende Klärschlamm dient dabei als Schadstoffsene, in der hauptsächlich Partikel, organische und anorganische Schadstoffe sowie Keime angereichert werden. Das reaktive Gemisch wird während der Klärschlammbehandlung durch Reduktion des organischen Anteils und/oder andere geeignete Maßnahmen weitestgehend stabilisiert, organische Schadstoffe werden zumindest teilweise transformiert und mineralisiert sowie pathogene Keime eliminiert bzw. inaktiviert.

Untersuchungen zur Umsetzung der Sächsischen Gewässerverschmutzungsverringerungsverordnung (SächsGewVVO) und der Wasserrahmenrichtlinie (SächsWRRL-VO) ermittelten gefährliche Stoffe, die im Ablauf kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen in Sachsen vorkommen und die Qualität der Gewässer potenziell beeinträchtigen. Zur Planung künftiger Maßnahmen des Gewässerschutzes werden Kenntnisse der Herkunft und der Reduzierungspotenziale für diese gefährlichen Stoffe benötigt. Zur Schließung dieser Kenntnislücken wurde im Auftrag des Sächsischen Landesamtes für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie das Forschungsvorhaben „Untersuchungen zu Vorkommen, Quellen und Eliminationsmöglichkeiten bestimmter gefährlicher Stoffe in kommunalen und industriellen Abwasserbehandlungsanlagen in Sachsen“ durch die C&E Consulting und Engineering GmbH Chemnitz mit dem Nachauftragnehmer AUA Agrar- und Umweltanalytik GmbH Jena bearbeitet. Das Vorhaben beinhaltete folgende Schwerpunkte:

- Herkunfts- und Eliminationsstudie für 61 gefährliche Stoffe
- Entwicklung einer Methodik, mit der die Eliminierungsrate für bestimmte gefährliche Stoffe im Rahmen der biologischen Abwasserbehandlung experimentell ermittelt werden kann
- Die laborative Methode wurde beispielhaft an Hand des Stoffes Nonylphenol verifiziert und das Eliminationsverhalten bei der biologischen Abwasserbehandlung (ohne und mit weitergehender Behandlung) experimentell bestimmt.
- Anwendung der entwickelten Methodik zur Eliminierungsratenbestimmung auf folgende Stoffgruppen: Isononylphenole, hormonaktive Stoffe, Nonylphenoethoxylate, Phthalate, Bromierte Diphenylether, Phenoxy-carbonsäuren, Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW), Cyanide und Zinnorganika.

Im Rahmen der Laborversuche wurden mit einer Methodik in Anlehnung an Belebtschlamm-Simulationstests in Laborkläranlagen gemäß DIN EN ISO 11733 Eliminationsversuche bezüglich gefährlicher Stoffe während der Abwasserreinigung durchgeführt. Besonderes Augenmerk wurde darauf gerichtet, Bedingungen im Labor zu simulieren, die den Verbleib von gefährlichen Stoffen während der Zweit- und der weitergehenden Abwasserbehandlung widerspiegeln. Diese Methodik ermöglicht eine Simulation von kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen mit mechanisch/biologischer und weiterführender Behandlung. Die Methodik erlaubt es, den Anteil von biologischen Abbauprozessen einzuschätzen und das Eliminierungsverhalten von einstufigen Anlagen mit mechanisch/biologischer Reinigung und von zweistufigen Anlagen mit einer weitergehenden Behandlung (u. a. Denitrifikation) zu unterscheiden.

2 Gefährliche Stoffe vor dem Hintergrund der EU-Wasserrahmenrichtlinie

2.1 Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen zur Umsetzung der SächsGewVVO und der SächsWRRL-VO wurden gefährliche Stoffe ermittelt, die im Ablauf kommunaler und industrieller Abwasserbehandlungsanlagen in Sachsen vorkommen. Durch große kommunale Kläranlagen und bedeutende industriell-gewerbliche Einleiter werden große Abwassermengen in Oberflächengewässer eingeleitet und damit Frachten dieser gefährlichen Stoffe eingetragen, die die Qualität der Gewässer signifikant beeinträchtigen können.

Die von Seiten des LfULG für die Literaturstudie vorgegebenen Stoffe wurden wegen der Überschreitung der in den Qualitätsnormen (QN) der SächsWRRL-VO (Stand 2005) bzw. Qualitätsnormvorschlägen und Qualitätskriterien angegebenen Konzentrationen ausgewählt. Zu berücksichtigen bleibt hierbei, dass sich die Qualitätskriterien auf die Konzentration im Gewässer bzw. Vorfluter bezieht. Die Messungen des LfULG wurden im Ablauf der Kläranlagen vorgenommen, d. h. dass die Stoffkonzentrationen im Ablauf der Kläranlagen zu einer Erhöhung der Stoffkonzentration im Gewässer führen können. Tabelle 1 zeigt die zu untersuchenden Stoffe auf.

Tabelle 1: Übersicht der für die Bearbeitung zu berücksichtigenden gefährlichen Stoffe

Stoffgruppe	Stoffe
Organische Industriechemikalien	p-iso-Nonylphenol, Nonylphenole (NP), Pentachlorphenol, Diethylhexylphthalat (DEHP), Chloroform (Trichlormethan), Diethylamin, Dimethylamin, Bisphenol A, Nonylphenoethoxylate (mit einer oder zwei Ethoxygruppen), Bromierte Diphenylether (2,4,4',5,5'- u. 2,3',4,4',6-Pentabromdiphenylether), PCB- 28, PCB-138 PCB-153, PCB- 52, PCB-101, PCB-118, PCB-180, Tri-iso-butylphosphat, Anilin

Stoffgruppe	Stoffe
Org. Verbrennungsprodukte	Fluoranthren, Benzo-(a)-pyren, Benzo-(b)-fluoranthren, Indeno-(1.2.3-cd)-pyren, Anthracen, Benzo-(g,h,i)-perylen, Benzo-(k)-fluoranthren, Benz-(a)-anthracen
Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel	Prometryn, Diflufenican, Mecoprop, Diuron, Metazachlor, Trifluralin, Terbutryn, Diflufenican Lindan, Isoproturon, Bentazon, Terbutylazin, MCPA, p,p'-DDT, Dichlorprop
Organische Zinnverbindungen	Tributylzinn, Dioktylzinn, Dibutylzinn, Tetrabutylzinn, Triphenylzinn
Arzneistoffe	Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac
Hormone	Estron, Estradiol, Ethinylestradiol
Toxische Anionen	Cyanid
Metalloide	Molybdän, Silber, Uran, Zinn, Vanadium, Cobalt

Abwasseremissionen können sowohl aus kommunalen und industriell-gewerblichen Punktquellen als auch aus nicht genau lokalisierbaren, diffusen Quellen, sogenannten „urbanen Flächen“, stammen (vgl. LFUG 2007). Im Freistaat Sachsen existieren gemäß LFUG (2007) ca. 1.600 Abwasserdirekteinleitungen in oberirdische Gewässer (Punktquellen), darunter 768 kommunale Abwasserbehandlungsanlagen mit einer Behandlungskapazität ≥ 50 EW und 240 quantifizierbare industriell-gewerbliche Direkteinleitungen. In den kommunalen Kläranlagen wird eine Abwasserlast von ca. 4,6 Mio. EW behandelt (vgl. LFUG 2007). Diese Abwasserlast beinhaltet vor allem den häuslichen Abwasseranfall sowie Indirekteinleitungen aus Industrie und Gewerbe. Der Anschlussgrad der sächsischen Bevölkerung an öffentliche Abwasserbehandlungsanlagen beträgt etwa 83 % (Stand 2006).

2.2 Grundlagen der Bewertung gefährlicher Stoffe

Gefährliche Stoffe gemäß EG-WRRL

Der mit der EU-Wasserrahmenrichtlinie angestrebte gute Zustand der Oberflächen-, Grund-, Mündungs- und Küstengewässer vereinigt den guten ökologischen und den guten chemischen Zustand. Erstgenannter basiert auf biologischen Merkmalen, die durch hydromorphologische und physikochemische Kenngrößen unterstützt werden. Der gute chemische Zustand leitet sich an Hand der Europäischen Umweltqualitätsstandards (EQS) für Gewässer ab. In der Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik wurden im Anhang I Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe und bestimmte andere Schadstoffe festgelegt.

In der EG-WRRL werden "gefährliche Stoffe" als Stoffe oder Gruppen von Stoffen definiert, die persistent, bioakkumulierbar und toxisch sind, und sonstige Stoffe oder Gruppen von Stoffen in diese Definition einbezogen, die in ähnlichem Maße Anlass zu Besorgnis geben. Daneben werden "prioritäre Stoffe" benannt, d. h. Stoffe, die nach Artikel 16 Absatz 2 bestimmt werden und in Anhang X aufgeführt sind. Zu diesen Stoffen gehören auch die prioritären gefährlichen Stoffe, das heißt die Stoffe, die nach Artikel 16 Absätze 3 und 6 bestimmt werden und für die Maßnahmen nach Artikel 16 Absätze 1 und 8 ergriffen werden müssen. Die gefährlichen Stoffe sind Substanzen, die Gewässerorganismen sehr stark schädigen und daher zukünftig von den Gewässern ferngehalten bzw. deren Level deutlich abgesenkt werden müssen. Für diese und weitere gefährliche Stoffe wurden bereits teilweise Qualitätsnormen bzw. Qualitätsnormvorschläge benannt. In Sachsen wurden für eine Reihe gefährlicher Stoffe Qualitätsnormen in der Sächsischen Wasserrahmenrichtlinienverordnung SächsWRRL-VO von 2005 festgeschrieben.

Stoffbezogene Risikobewertung

Für die stoffbezogene Risikobewertung eignen sich ökotoxikologische Angaben. International einheitlich wurden hierfür entsprechende Testverfahren entwickelt, mit denen folgende Konzentrationswerte und deren Wirkung auf Organismen ermittelt werden:

EC	Effektkonzentration (bezieht sich auf Effekt auf die Reproduktion)
EC50	Konzentration mit 50 % Effekt auf die Reproduktion
NOEC	No Observed Effect Concentration
LC	lethale Konzentration, auch Letaldosis LD
LC50	Konzentration mit 50 % Effekt auf die Sterblichkeit, auch LD50
PNEC	Predicted No-Effect-Concentration

Weitere übliche Konzentrationsangaben im Zusammenhang mit toxikologischen Bewertungen sind:

ADI	Acceptable Daily Intake, wird in mg/kg Körpergewicht angegeben; darf nur von der Joint FAO/WHO Expertengruppe festgelegt werden.
ATD	annehmbare Tagesdosis
DTA	duldbare tägliche Aufnahme
NOEL	no observed effect level, sagt aus, welche Dosis noch ohne erkennbare Wirkung bleibt, oder sie gibt die Konzentrationsschwelle an, unterhalb derer keine Wirkung einer Substanz zu beobachten ist.
LOEL	lowest observed effect level, gibt die Konzentrationsschwelle/Dosis an, bei der erstmals eine Wirkung einer Substanz zu beobachten ist

AGW-Werte entsprechen im Allgemeinen der Wirkungsschwelle (NOEL) und dürfen nicht überschritten werden, ohne dass ein klares Risiko eingegangen wird und gesundheitliche Folgen auftreten.

Grenzwerte für die Allgemeinheit liegen in der Regel mit einem Sicherheitsabstand weit unter der Wirkungsschwelle, was zur Folge hat, dass bei einer leichten Überschreitung keine gesundheitli-

chen Folgen zu befürchten sind. Die toxischen Wirkungen von Stoffen können wie folgt charakterisiert werden:

<i>Akut:</i>	Wirkung, die nach einmaliger Gabe bzw. kurzer Einwirkzeit einer relativ hohen Dosis auftritt
<i>Chronisch:</i>	Wirkung, die nach wiederholter Gabe oder langer Einwirkzeit relativ niedriger Dosis auftritt
<i>Reversibel:</i>	rückbildungsfähig, z. B. Übelkeit nach akuter Alkoholintoxikation
<i>Irreversibel:</i>	permanenter Dauerschaden, z. B. Lungenkarzinom durch Asbest

Permanente Dauerschäden können durch folgende Wirkungen verursacht werden:

<i>Mutagenität:</i>	Mutagene sind Substanzen, die bei Menschen oder Tieren Mutationen auslösen können. z. B. durch Strahlung oder Viren (andere Beispiele bei Stoffbeispiele)
<i>Teratogenität:</i>	Teratogene sind Substanzen, die bei Menschen oder Tieren angeborene Fehlbildungen auslösen können, z. B. Kontagan
<i>Karzinogenität:</i>	Karzinogene sind Substanzen, die bei Menschen oder Tieren bösartige Tumore erzeugen können, z. B. Asbest

Bei der Bewertung gefährlicher Stoffe in der Umwelt ist deren *geochemisches Verhalten* zu berücksichtigen. Das Ausmaß der Ausbreitung einer Substanz wird von folgenden Einflüssen bestimmt:

- chemisch-physikalische Eigenschaften der Substanz,
- Löslichkeit der Substanz,
- Sorptionsverhalten,
- biologische Abbaubarkeit,
- Eliminierung und Festlegung an der Feststoffmatrix.

Je stärker eine Substanz an der Feststoffmatrix gebunden ist, desto weniger kann sie transportiert werden. Die Wasserlöslichkeit ist ein Maß für die Menge der Substanz, die sich in Wasser lösen lässt. Die Angabe der Wasserlöslichkeit von Feststoffen oder Flüssigkeiten erfolgt als Gehalt eines Stoffes bei Sättigung in destilliertem Wasser bei einer bestimmten Temperatur.

Die *Persistenz* trifft eine Aussage über die Beständigkeit von Stoffen in der Umwelt bzw. ihren Widerstand gegen Abbau oder Umbau in der Natur. Es gibt beabsichtigte Persistenzen (Erhöhung der Haltbarkeit von Stoffen) und unbeabsichtigte Persistenzen (sehr lange Beständigkeit von Schadstoffen in der Umwelt, z. B. DDT). Bei der unbeabsichtigten Persistenz ist zu beachten, dass sich eine Substanz durch lange Haltbarkeit sehr weit ausbreiten und somit über einen großen Zeitraum Schäden verursachen kann. Zu den persistenten Substanzen werden auch die gezählt, die selber nicht persistent sind, sondern nur ihre organischen Abbauprodukte oder auch Schwermetalle, die immer persistent sind, da nur ihre Verbindungen abgebaut werden, sie selbst aber nicht.

Akkumulation bedeutet Anreicherung, davon spricht man, wenn in einem Organismus oder in einem Teil der Biosphäre die Konzentration eines Stoffes höher ist als in seiner Umgebung. Es gibt die Bioakkumulation (z. B. in Fischen) und die Geoakkumulation (z. B. in Sedimenten). Zur Anreicherung im Organismus kommt es nur, wenn er die Aufnahme der Substanz nicht verhindern kann oder aber die Substanz schneller aufgenommen wird als sie wieder ausgeschieden werden kann. Es kann nicht beliebig viel Substanz aufgenommen werden, sondern sie reichert sich nur bis zu einem Sättigungslevel an.

Bioakkumulation erfolgt häufig über die Nahrungskette, die bei den Algen beginnt. Diese nehmen Schadstoffe aus dem Wasser auf. Die Algen werden u. a. von Wasserflöhen gefressen und so gelangt der Schadstoff in ihren Körper. Die Wasserflöhe sind Nahrungsgrundlage u. a. von den Hüpferlingen, welche von den Fischen gefressen werden. Es ist zu beachten, dass verschiedene Organismen Stoffe unterschiedlich schnell und unterschiedlich stark anreichern.

2.3 Vorgehensweise bei der Literaturrecherche

Für die vorkommenden gefährlichen Stoffe waren mögliche Quellen des Stoffeintrags zusammenzustellen, die Eliminierungsraten in konventionellen Abwasserbehandlungsanlagen zu ermitteln und die Einflussmöglichkeiten für eine künftige Reduzierung zu diskutieren. Das Eliminationsverhalten der gefährlichen Stoffe sollte in Kläranlagen mit unterschiedlichen Ausbaustufen nach EG-Richtlinie Kommunalabwasser (Zweitbehandlung, weitergehende Behandlung) untersucht werden. Die Planung von geeigneten künftigen Maßnahmen des Gewässerschutzes setzt die Kenntnis des Vorkommens, der Quellen und der Reduzierungspotenziale für gefährliche Stoffe voraus.

In einer umfangreichen Literaturrecherche wurden die Quellen bzw. die Herkunft der gefährlichen Stoffe identifiziert. Im Rahmen der Recherche zur Herkunft der Stoffe wurden die aktuellen Untersuchungen des UBA, DVGW, DWA, UFZ, der BfG, der EAWAG und sonstiger Forschungseinrichtungen ausgewertet. Hierfür erfolgten Recherchen in den einschlägigen Forschungs- und Literaturdatenbanken, insbesondere im Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ). Die Ergebnisse sind in den Kapiteln 3 und 4 zusammengestellt. Im Anhang sind die Strukturformeln und CAS-Nummern der gefährlichen Stoffe zusammengestellt.

3 Herkunft und Charakteristik der gefährlichen Stoffe

3.1 Einführung

Die Literaturstudie zur Stoffherkunft und Stoffcharakteristik ist nach Stoffgruppen strukturiert. Folgende Stoffgruppen wurden in Bezug auf die oben dargestellten gefährlichen Stoffe bearbeitet:

- Metalloide
- Industriechemikalien: Phenole und Alkylphenole
- Industriechemikalien: Polychlorierte Biphenyle (PCB)
- Industriechemikalien: Aliphaten und Aromaten
- Industriechemikalien: Bromierte Diphenylether
- Industriechemikalien: Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW)
- Industriechemikalien: Weichmacher
- Industriechemikalien: Tri-iso-butylphosphat
- Industriechemikalien: Aliphatische und Aromatische Amine
- Biogene, geogene und anthropogene organische Verbrennungsprodukte: Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Pflanzenbehandlungs- und -schutzmittel (PBSM)
- Zinnorganische Verbindungen
- Arzneistoffe
- Toxische Anionen.

Für alle zu betrachtenden Stoffe wurden Informationen zu folgenden Schwerpunkten recherchiert:

- Eigenschaften
 - Herstellung, Verwendung
 - Chemisch-physikalische Eigenschaften
 - Sorptionsverhalten
- Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit
 - Bioabbau und Bioakkumulation
 - Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung
 - Belastung von Böden und Klärschlämmen
- Ökotoxizität
 - Toxizität
 - Kanzerogenität und Mutagenität
 - Endokrine Wirkungen.

Die Ergebnisse der Recherche zu Eigenschaften und Herkunft der Stoffe sind im Folgenden zusammengestellt.

3.2 Metalloide

In der Gruppe der Metalloide waren folgende Elemente zu betrachten:

- Cobalt (Co)
- Molybdän (Mo)
- Silber (Ag)
- Uran (U)
- Vanadium (V)
- Zinn (Sn).

3.2.1 Cobalt (Co)

3.2.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Cobalt ist mit etwa 20 mg/kg an der Erdkruste vertreten und kommt weitgehend vergesellschaftet mit Nickel vor. In Lagerstätten tritt es oft in Co-Ni-Sulfid-Formationen als Cobaltpentlandit, Hauchecornit, Siegenit, in Cu-haltigem Magnetkies sowie als Cu-Fe-Erz auf. Weiterhin existieren vulkanosedimentäre Sulfidlagerstätten und oxidisch-lateritische Nickellaterit-Lagerstätten mit Gehalten von bis zu 2,5 % Cobalt. Gesteinsbildende Cobalt-Mineralen sind nicht bekannt geworden. Cobalt gehört zur 8. Nebengruppe des Periodensystems. Cobalt-Verbindungen besitzen in der Regel eine geringe Wasserlöslichkeit.

Die Gewinnung des Metalls erfolgt je nach Zusammensetzung der Ausgangsstoffe durch eine Kombination von aufarbeitungstechnischen, schmelz- und nassmetallurgischen Prozessstufen. Zu den Hauptanwendungsgebieten zählt der Einsatz in der chemischen Industrie (Mischkatalysatoren), als Pigmentfarben sowie Legierungsbestandteil. Cobalt wird genutzt zur Herstellung von hochwarmfesten Cobalt-Legierungen für Maschinenbauteile, Hart- und Schneidmetalle, zur Herstellung von Magnetlegierungen, zur Verfestigung von Wolframcarbid für Schneidwerkzeuge, zur Herstellung von Pigmenten in der Glas-, Email- und Keramik-Industrie.

Co-60 hat ein recht breites Anwendungsfeld in der Nuklearmedizin, in der Diagnostik und in der Kerntechnik. Das in Reaktoren gewinnbare radioaktive Isotop Co-60 wird anstelle von Radium zur Krebsbehandlung verwendet und findet u. a. Anwendung in der Gammagraphie, Sterilisation, Konservierung, Strahlenchemie. Ebenfalls Verwendung findet Cobalt als Acetat in Trocknern für Farben und Lacke und als Hydroxid oder Lithium-Cobalt-Oxid in Batterien. Bedeutung besitzt Cobalt als essentielles Spurenelement; es ist Zentralatom im Vitamin B12, das hauptsächlich zur Bildung der roten Blutkörperchen benötigt wird. Wiederkäuer benötigen Cobalt, damit Vitamin B12 durch Bakterien im Pansen synthetisiert werden kann.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Cobalt hat nur ein stabiles Isotop, das die Massenzahl 59 hat. Von den 11 Radionukliden hat Co-60 mit einer Halbwertszeit von 5,3 Jahren die längste Zerfallsrate. Co-53 ist dagegen schon nach eini-

gen Millisekunden zerfallen. Das reine Cobalt zeigt ähnlich wie Nickel und Eisen starken Metallglanz; es ist härter und fester als Stahl sowie außerordentlich zäh. An Luft und Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig; beim Erhitzen wird es oxidiert und bildet ein schwarzes Oxid. Cobalt bildet mit vielen Elementen Legierungen, unter ihnen sind Molybdän, Platin, Wolfram, Chrom sowie Seltenerdmetalle. Die wichtigsten Oxidationsstufen von Cobalt sind +2 und +3, aber auch -1, 0, +1, +4 und +5 sind möglich. Bei den einfachen Cobalt-Verbindungen ist die zweiwertige Oxidationsstufe wesentlich beständiger als die dreiwertige, in Gegenwart von Komplexbildnern lässt sich Co(II) dagegen leicht zu Co(III) oxidieren. Co(II) bildet eine Vielzahl einfacher Salze. Cobalt-Verbindungen besitzen in der Regel eine geringe Wasserlöslichkeit. In Ionenform tritt Cobalt im Wasser in der Oxidationsstufe +2 auf, meist jedoch in komplexierter Form (Huminstoffe, synthetische Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren). Ausgeprägt sind seine Mitfällung an Fe- und Mn-Oxiden bzw. die Sorption an diesen.

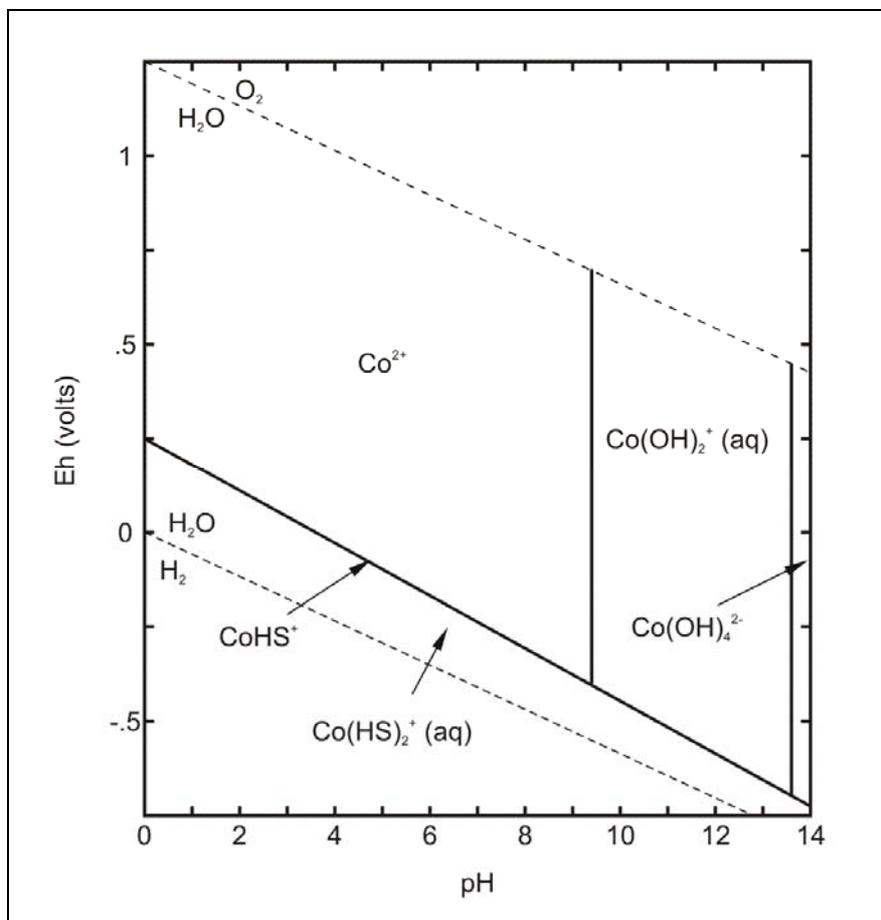


Abbildung 1: Prädominanzdiagramm für gelöste Cobaltspezies bei 25 °C und einer Konzentration von 10 – 14,8 mol/l gelöstem Cobalt in Anwesenheit von Chlorid, Nitrat, Sulfat und Karbonat (KRUPKA und SERNE 2002).

Sorptionsverhalten

Die Mitfällung von Cobalt mit Eisen- und Manganoxiden bzw. die Sorption an diesen Oxiden scheint ein wichtiger Faktor bei der Begrenzung der Cobaltkonzentration in Wässern zu sein (HEM 1978; 1980). Ebenso wurde die Fixierung durch Ionenaustausch und die Sorption an Oxidüberzügen von Sandkörnern beobachtet. An Biotit und Vermiculit konnten in einem sandigen Aquifer bis zu 30 mal soviel festgelegtes Cobalt ermittelt werden wie an der Quarz- und Feldspatfraktion (KILLEY et al. 1984). JACOBS et al. (1996) fanden, dass die Sorption von Cobalt an Calcit-Oberflächen in zwei Schritten abläuft. KHARKER et al. (1972) untersuchten die Sorption von Cobalt unter Verwendung von Co-60 als Tracer und stellten fest, dass Cobalt nach der Festlegung an Flusssedimenten bei Eintritt in die Ozeane durch die Änderung der Lösungszusammensetzung wieder desorbiert wird.

3.2.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Cobalt unterliegt nicht dem Bioabbau und wird bioakkumuliert.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität der Metalloide zur Sorption an der Feststoffmatrix erfolgt eine Elimination der Stoffe während der Abwasserreinigung.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Cobalt reichert sich als Schwermetall auf Grund seiner Affinität zur Sorption am Feststoff in Böden und Klärschlämmen an.

3.2.1.3 Ökotoxizität

Cobalt hat eine geringe ökotoxikologische Relevanz.

Toxizität

Cobalt besitzt bei oraler Aufnahme für den Menschen eine relativ geringe Giftigkeit. Erst bei Dosierungen von 25 - 30 mg pro Tag tritt eine toxische Wirkung auf, die zu Haut- und Lungenerkrankungen, Magenbeschwerden, Leber-, Herz- und Nierenschäden führt.

Kanzerogenität und Mutagenität

Entsprechend der TRGS 901 - Begründungen und Erläuterungen zu Grenzwerten - sind für Cobalt und seine Verbindungen folgende TRK-Werte festgelegt:

- Herstellung von Cobaltpulver und Katalysatoren, Hartmetall- und Magnetherstellung (Pulveraufbereitung, Pressen und mechanische Bearbeitung nichtgesinterter Werkstücke): 0,5 mg/m³ (berechnet als Co im Gesamtstaub)
- im übrigen: 0,1 mg/m³ (berechnet als Co im Gesamtstaub)

Im Verzeichnis krebserzeugender Arbeitsstoffe der Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe, Anhang II Nr. 1, sind Cobaltmetall und schwerlösliche Cobaltsalze bei Massengehalten > 1 % in

Gruppe II (stark gefährdend) und bei Massengehalten < 1 % bis 0,1 % in Gruppe III (gefährdend) eingeordnet (TRGS 901 1997).

Auf der Liste der BGIA zu den Verwendungsverboten lt. GefStoffV (kmr-Liste) mit dem Stand November 2008 sind bereits verschiedene Cobaltverbindungen aufgeführt (BGIA 2008):

- Cobalt(II)-acetat (Cobalt(II)-acetat * 4 H₂O)
- Cobalt(II)-carbonat
- Cobalt(II)-sulfat (Cobalt(II)-sulfat * 7 H₂O)

Laut TRGS 905 - Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe - werden die Cobaltverbindungen in die Kanzerogenitätskategorie 3 (Stoffe, die wegen möglicher kanzerogener Wirkung beim Menschen Anlass zu Besorgnis geben) eingestuft.

Tabelle 2: Einstufung von Cobaltverbindungen laut TRGS 905 (TRGS 905 2005)

Stoffidentität			Bewertung des AGS			
Bezeichnung	EG-Nr.	CAS-Nr.	K	M	R _F	R _E
Cobalt-Verbindungen (bioverfügbar, in Form atembarener Stäube/Aerosole), ausgenommen die in dieser Liste bzw. in Anhang I der RL 67/548/EWG namentlich aufgeführten Cobaltverbindungen sowie mit Ausnahme von Hartmetallen, Cobalt-haltigen Spinellen und organischen Cobalt-Sikkativen			3	-	-	-
Cobalt-Metall (bioverfügbar, in Form atembarener Stäube/Aerosole) mit Ausnahme von Hartmetallen, Cobalthaltigen Spinellen und organischen Cobalt-Sikkativen	231-158-0	7440-48-4	3	-	-	-
Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat (bioverfügbar, in Form atembarener Stäube/Aerosole)		6147-53-1	2	3	2	-
Cobaltcarbonat (bioverfügbar, in Form atembarener Stäube/Aerosole)	208-169-4	513-79-1	2	3	2	-
Cobaltdichlorid (bioverfügbar, in Form atembarener Stäube/Aerosole)	231-589-4	7646-79-9	2	3	2	-
Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat (bioverfügbar, in Form atembarener Stäube/Aerosole)		10026-22-9	2	3	2	-

Stoffidentität			Bewertung des AGS			
Bezeichnung	EG-Nr.	CAS-Nr.	K	M	R _F	R _E
Cobaltoxid (bioverfügbar, in Form atembarer Stäube/Aerosole)	215-154-6	1307-96-6	3	-	-	-
Cobalt(II)sulfat-Heptahydrat (bioverfügbar, in Form atembarer Stäube/Aerosole)		10026-24-1	2	3	2	-
Cobaltsulfid (bioverfügbar, in Form atembarer Stäube/Aerosole)	215-273-3	1317-42-6	3	-	-	-

3.2.2 Molybdän (Mo)

3.2.2.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Molybdän gehört zu den Elementen der 6. Nebengruppe des PSE und ist schon seit dem Altertum in einigen Mineralformen bekannt. Als chalkophiles Element findet man Molybdän zu etwa 90 % in Form von MoS₂ (Molybdänit, Molybdänglanz), jedoch sind nur wenige Lagerstätten wirklich abbauwürdig, so in den USA, Kanada, Mexiko, Russland, Korea, Australien und Norwegen. In kleinen Zusätzen dient Molybdän zur Härtung von Stahl. Mehr als 2/3 des hergestellten Molybdäns wird zur Erzeugung von Metalllegierungen wie Ferro-Molybdän verbraucht. Wolframverknappung im Ersten Weltkrieg führte zu vermehrtem Einsatz von Molybdän zur Herstellung von hochfesten Werkstoffen. Bis heute ist Molybdän ein Legierungselement zur Steigerung von Festigkeit, Korrosions- und Hitzebeständigkeit. Der größte Teil des Molybdäns wird als Metall zur Legierung für Edelstähle verwendet. Mo-Stähle werden in der Rüstungsindustrie, im Fahrzeug-, Flugzeug- und chemischen Apparatebau eingesetzt. Man kann Molybdän zu Blechen, Drähten, Stäben, Röhren usw. verarbeiten. Reines Molybdän findet in Form von Drähten in der Glühlampen- und Röhrenproduktion sowie als Heizwiderstände in elektrischen Widerstandsöfen Anwendung. Molybdän wird zur Herstellung von Flugzeug- und Raketenteilen verwandt. In der Ölverarbeitung wird es als Katalysator zur Schwefelentfernung eingesetzt.

Molybdändisulfid ist aufgrund seiner Schichtstruktur ein ideales Schmiermittel, auch bei erhöhten Temperaturen. Es kann als Feststoff, wie Graphit, aber auch suspendiert in herkömmlichen Schmierölen verwandt werden. Auch in elektronischen Bauteilen ist Molybdän zu finden. In TFTs (Dünnschichttransistoren) dient es als leitende Metallschicht. Molybdate werden zur Imprägnierung von Stoffen verwendet, um diese schwer entflammbar zu machen. Molybdän findet auch in der Röntgendiagnostik als Targetmaterial in der Anode Verwendung. Röntgenröhren mit Molybdänanode werden wegen der niedrigeren Energie der charakteristischen Röntgenstrahlung des Molybdäns (K α bei 17,4 keV und K β bei 19,6 keV im Vergleich zu 58/59,3 keV bzw. 67,0/67,2/69,1 keV von Wolfram) v. a. bei der Untersuchung der weiblichen Brust (Mammographie) eingesetzt. Die vielfälti-

gen anorganischen Verbindungen des Molybdäns besitzen keine besondere wirtschaftliche Bedeutung, sieht man von MoO_3 ab, das in der Großchemie als Katalysator Verwendung findet (Dehydrierung von Schwerbenzin am $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt). Molybdän ist ein essentielles Spurenelement. Es ist Bestandteil der Enzyme Nitrogenase und Nitratreduktase, die bei der Stickstoff-Fixierung durch Blaualgen und Knöllchenbakterien sowie bei der Nitrat-Assimilation und -Dissimilation in grünen Pflanzen und Bakterien beteiligt sind.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Molybdän steht neben Chrom und Wolfram in der 6. Nebengruppe des Periodensystems. Molybdän ist ein sprödes Metall, welches auch bei hohen Temperaturen eine große Festigkeit aufweist. In Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure und Königswasser ist es löslich, aber nicht in Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Kalilauge. Als typisches Übergangsmetall tritt Molybdän in den Oxidationsstufen 0 bis +6 mit Ausnahme von +1 auf. Von der Oxidationsstufe +6 leiten sich ausschließlich Säuren ab, deren Alkalisalze, die Molybdate (Me_2MoO_4), recht gut wasserlöslich sind. Die Molybdän (VI)-Verbindungen sind die stabilsten. Es ist mit vielen Metallen legierbar.

Sorptionsverhalten

Molybdän wird an Eisen-, Aluminium und Manganoxiden sorbiert bzw. mit diesen Oxiden copräzipitiert. Dabei spielt der pH-Wert eine entscheidende Rolle. Im Bereich des pH-Wertes von 3 - 4 ist die Copräzipitation von negativ geladenen Mo-Komplexen mit positiv geladenen Eisenhydroxokolloiden ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) am stärksten (JONES 1974) ausgeprägt. Untersuchungen von CHAN und RILEYS (1966) zeigen, dass die Copräzipitation von Molybdän mit Manganhydroxiden noch effektiver und weniger pH-abhängig ist. Im pH-Bereich von 4 - 5 kann Mo auch durch die Sorption und Mitfällung auf Aluminiumhydroxiden dem Wasser entzogen werden.

3.2.2.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Molybdän unterliegt nicht dem Bioabbau und wird bioakkumuliert.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität der Metalloide zur Sorption an der Feststoffmatrix erfolgt eine Elimination der Stoffe während der Abwasserreinigung.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Molybdän reichert sich als Schwermetall auf Grund seiner Affinität zur Sorption am Feststoff in Böden und Klärschlämmen an.

3.2.2.3 Ökotoxizität

Die Aufnahme größerer Molybdän-Mengen führt bei Tieren zu Durchfall und Wachstumshemmungen. Bei hohen Molybdän-Werten im Boden kann es zur Anreicherung in Pflanzen kommen. Da-

durch können bei Molybdän-Gehalten > 15 mg/kg Vergiftungserscheinungen bei Weidetieren auftreten (DYE und O'HARA 1959), während eine toxische Wirkung auf das Wachstum von Pflanzen selbst bei 100 mg/kg nicht festgestellt wurde.

Toxizität

Allerdings kann es bei hohen Molybdän-Konzentrationen in der Nahrung zu toxischen Wirkungen kommen (Molybdänose).

3.2.3 Silber (Ag)

3.2.3.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Silber zählt zu den kulturgeschichtlich bedeutsamen Metallen der Menschheit. Seine Hauptlagerstätten sind in der Chalkosphäre zu vermuten, denn die meisten Silbererze sind in der Regel sulfidischer Natur. Durch geologische Prozesse und geochemische Umwandlungen kann Silber in sekundären Lagerstätten sowohl gediegen als auch in verschiedenen Verbindungen vorkommen. Dazu zählen Ag_2SO_4 und AgCl . Auch im Vorkommen des Bleiglanz (PbS) und Kupferkies (CuFeS_2) tritt Silberglanz (Ag_2S) auf, zum Teil in Form von Doppelsulfiden. Da die eigentlichen Silber-Erze selten sind, gewinnt man heute mehr als 50 % des Silbers als Nebenprodukt bei der Verhüttung von Bleiglanz, der gewöhnlich 0,01 - 0,3 % (gelegentlich sogar mehr als 1 %) Silber enthält. Die Reinherstellung von Silber erfolgt durch elektrolytische Raffination: Man hängt das zu reinigende Silber in Plattenform als Anode in eine Silbernitrat-Lösung oder in stark verdünnte Salpetersäure, wobei sich Ag an der Kathode mit einem Reinheitsgrad von 99,9 % niederschlägt. Auf Grund seines hellen, dauerhaften Glanzes und seiner guten Polierbarkeit wird Silber zur Herstellung von Spiegeln, Schmuck- und Kunstgegenständen sowie zum Versilbern von Gebrauchsgegenständen benutzt. Auch in der Elektroindustrie wird es noch angewendet. Im fotografischen Prozess nutzt man die Lichtempfindlichkeit von schwerlöslichen Silberhalogeniden, um Filme, Platten und Folien zu sensibilisieren. Gelegentlich wird kolloidales Silber zur speziellen Desinfektion von Trinkwasser genutzt, da bereits Spuren an metallischem Silber antibakteriell wirken.

Silber ist das meistgeförderte und meistgebrauchte Edelmetall (RÖMPP 1995). Um seine Härte zu steigern, wird es in der Regel mit Kupfer legiert. Bei Münzen beträgt der Ag-Gehalt meist 40 – 90 %, bei Ag-Waren 80 - 92,5 %. Silber spielte von alters her als Münzmetall eine wichtige Rolle; heute sind nur noch wenige Silber-Münzen im Umlauf. Feinsilber dient zum Bau chemischer Apparaturen, zur Herstellung von Anoden für galvanische Bäder, in der Elektro-Industrie zur Herstellung von elektrischen Kontakten, Elektroden und in Form von Ag-Cu-Legierungen mit mindestens 80 % Silber zur Herstellung von Schmuckwaren und Bestecken. Weiterhin wird Silber in der Fotografie als lichtempfindliche Schicht auf Photoplatten, Filmen und Papieren (meist Silberbromid) verwendet sowie zum Versilbern und Plattieren, für Silber-Zink- und Silber-Cadmium-Batterien, für Kondensatoren in der Hochfrequenztechnik, Spiegel, phototrope Gläser (s. Photochromie) und für Dental-Legierungen in der Zahnheilkunde (weiße Edelmetall-Legierungen aus 60 – 70 % Ag,

20 – 30 % Pd, 10 % Cu, Zn, Co, Ni und dgl.) sowie als Katalysator für zahlreiche organische Synthesen und Umlagerungen, für Arzneimittel, zur Reizkörper-Therapie, zur Entkeimung, als Pigment für Zuckerwaren, Dragées und in der Kosmetik etc. In der westlichen Welt gliedert sich der Silber-Verbrauch etwa wie folgt: Fotoindustrie 30 %, Elektrotechnik 20 %, Schmuck 15 %, private Hor- tung, chemische Industrie und Hartlote je 10 %, Elektronik 5 % und Zahnmedizin 1 %.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

In Verbindungen tritt Silber in den Oxidationsstufen +1 und +2 auf. Silber ist mit den meisten Metal- len legierbar, wobei sich intermetallische Verbindungen, im Fall von Gold und Palladium Mischkris- talle bilden. Silber besitzt von allen Metallen die höchste Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität. Es ist nach Gold das dehnbarste Metall. Man kann Silber zu Blättchen von 0,0027 mm hämmern und zu Drähten (1 km wiegt nur 0,05 g) ausziehen. Die Wasserlöslichkeit vieler Silber-Verbindungen liegt zwischen 100 ng/l und 10 µg/l, sieht man von AgF, AgNO₃ (2,1 kg/l), Ag₂SO₄ und Silberacetat ab, die wesentlich besser löslich sind.

Sorptionsverhalten

Bei Versuchen der Sorption von gelöstem Silber zeigte sich, dass Montmorillonit und Illit rund 20 – 30 % des gelösten Silbers sorbieren können, während der Kaolinit wesentlich weniger sorbiert. Eisenhydroxid und Manganoxid legen große Mengen an Silber fest, während der Anteil beim Ei- senoxid sehr viel geringer ist. Im Meer wird ein Teil des Silbers wieder desorbiert, da es durch Natrium- und Magnesium-Ionen verdrängt wird.

3.2.3.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Wasserpflanzen reichern Silber um mehr als das Hundertfache an (PETERING 1984).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität der Metalloide zur Sorption an der Feststoffmatrix erfolgt eine Elimination der Stoffe während der Abwasserreinigung.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Silber reichert sich im Boden und Klärschlämmen auf Grund seiner Tendenz zur Sorption an der Feststoffmatrix an.

3.2.3.3 Ökotoxizität

Silber wirkt (auch gebunden) stark antiseptisch, da die in der Oxid-Schicht der Metalloberfläche enthaltenen Ag-Ionen in den Mikroorganismen eine blockierende Wirkung auf die Thiol-Enzyme ausüben. Besondere Ag-Ionen wirken stark fungizid und bakterizid. Silber-Ionen töten Bakterien und andere Kleinstlebewesen ab. Die akute Toxizität von Silber bei Süßwasserpflanzen liegt zwi- schen 30 und 7.500 µg/l und hängt von den jeweiligen Silberverbindungen ab, am toxischsten ist

Silbernitrat, während Silberthiosulfat und lösliche Chlorokomplexe die geringste Toxizität aufweisen (PETERING 1984). Bei Süßwasserfischen wird die toxische Wirkung von Silber durch höhere Mineralgehalte sowie die Anwesenheit von Chlorid-Ionen vermindert. Die LC_{50} -Werte von $AgNO_3$ betragen für Fische 0,4 mg/l, für Daphnien 0,03 mg/l (ROTH 1985).

Toxizität

Für den Menschen ist es praktisch ungiftig, da es bei oraler Aufnahme vom Darm so gut wie nicht resorbiert und nahezu vollständig wieder ausgeschieden wird.

Kanzerogenität und Mutagenität

Der Kontakt mit Silber ist für den Menschen nicht krebserregend (Petering 1984).

3.2.4 Uran (U)

3.2.4.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Uran gehört zu den seltenen Metallen der Erdkruste (ca. 2×10^{-5} % an der Erdkruste). Obwohl etwa fünf Prozent aller Gesteine Uran enthalten, sind hochprozentige Erze relativ selten. Das wichtigste Uran-Mineral ist die Pechblende (U_3O_8). Außerdem sind Coffinit und Autunit von technischer Bedeutung. Größere Uranmengen sind zudem in phosphathaltigen Erzen anzutreffen. Uran kommt als U-238 (alpha-Strahler mit Halbwertszeit von $4,5 \times 10^9$ a als Ausgangsnuklid der natürlichen Uran-Radium-Zerfallsreihe) und als U-235 (alpha-Strahler mit einer Halbwertszeit von $7,07 \times 10^8$ a der Uran-Actinium-Zerfallsreihe) in der Natur vor. Bergmännisch werden U-Vorkommen nur abgebaut, wenn der U-Gehalt gerechnet als $U_3O_8 > 0,03$ % ist und die Lagerstätte wirtschaftlich ausreichende Mengen enthält (RÖMPP 1995). Das Erz wird nach der Intensität der Radioaktivität sortiert und gemahlen. Durch saure oder alkalische Laugung werden Uranylsulfat (UO_2SO_4) bzw. das Na-Salz des Uranyltriscarbonato-Komplexes ($Na_4[UO_2(CO_3)_3]$) erhalten. Aus den Lösungen gewinnt man das Uran durch Ionenaustauscherverfahren oder durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln (unter anderem Tributylphosphat). Die Anwendung von Uran findet im Wesentlichen im Bereich der Kerntechnik (Brennstoff für Kernkraftwerke, Spaltmaterial für Kernwaffen), der chemischen Katalyse (UC_2 auf U_{met} in der Ammoniak-Synthese) sowie in den letzten Jahren als Legierungsmittel zur Härtung panzerbrechender Munition statt. Uran ist in Form des Oxids und der Mischoxide mit Plutonium (die Nitride oder Carbide werden nicht mehr verwendet) derzeit der wichtigste Kernbrennstoff. Neben U-235 wird für diesen Zweck auch U-238 nutzbar gemacht, indem es im Reaktor in Plutonium umgewandelt wird, das seinerseits spaltbar ist. Für nicht nukleare Zwecke verwendet man Uran, dem sein ^{235}U -Anteil weitgehend entzogen ist (abgereichertes Uran, vgl. MEINRATH et al. 2003), als Werkstoff hoher Dichte in der Luftfahrtindustrie, als Strahlenschutzmaterial, als Zusatz zu Katalysatoren oder Stahlsorten (Ferrouren), in geringem Maße auch in Fotozellen, Röntgenröhren und dergleichen. In Porzellan glasuren dient es zur Schwärzung, in der Photographie zur Tonung, in der Textilfärberei als Beize.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Alle Isotope des Urans sind instabil und radioaktiv. Natürlich vorkommendes Uran ist ein Isotopen-Gemisch aus 99,275 % U-238, 0,720 % U-235 und 0,005 % U-234. U-238 ist mit einer Halbwertszeit von 4,47 Milliarden extrem langlebig. Uran vermag eine Vielzahl von Verbindungen einzugehen, da es die Oxidationsstufen von +2 bis +6 durchgehend betätigen kann. Die in der Natur beständigsten Uranverbindungen leiten sich von den Oxidationsstufen +4 und +6 ab. Die Vielfalt der wasserlöslichen Uran-Spezies ist außerordentlich groß. Dabei nimmt das thermodynamisch sehr stabile Uranyl-Kation UO_2^{2+} eine zentrale Stellung ein, während UO_2 kaum wasserlöslich ist. UO_2^{2+} kann kationische, neutrale oder anionische Komplexe bilden, die in wässriger Phase zum Teil hochmobil sind (LIENERT et al. 1994), wobei der partikulär-gebundene Transport in Abhängigkeit von den hydrochemischen Bedingungen im jeweiligen Einzugsgebiet zu beachten ist.

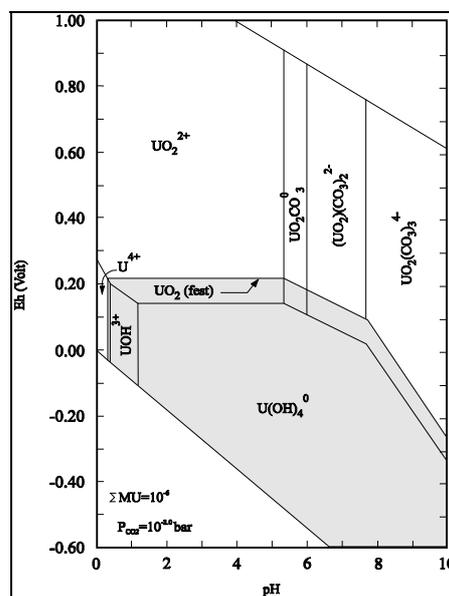


Abbildung 2: Prädominanzdiagramm für gelöste Uranspezies im System U-O₂-H₂O mit 10⁶ mol/l U (GIRIDHAR und LANGMUIR 1997)

Im Unterschied zu vielen anderen chemischen Elementen und ihren im Wasser gelösten Verbindungen migriert Uran unter aeroben Bedingungen wesentlich leichter als unter anaeroben (reduzierenden), d. h. die Uranverbindungen verhalten sich gegensätzlich bei der Migration. Die Beeinflussung der Löslichkeit von Uran durch den pH-Wert der aquatischen Phase ist extrem stark. Das freie Uranyl-Kation ist nur bei pH-Werten unter 3 - 4 dominant. Das Minimum der Löslichkeit liegt dabei im pH-Bereich zwischen 6 und 8. Hohe Sulfatwerte bei pH < 4 bringen Uran ebenfalls leicht in Lösung (vgl. auch Abbildung 2).

Uranyl-Kationen haben eine ausgeprägte Tendenz, mit anderen Ionen (besonders Sulfat, Chlorid und Carbonat) in wässrigen Lösungen Komplexe zu bilden. Auch organische Liganden wie Humin- und Fulvosäuren, EDTA, Oxalate u. a. können zur Komplexbildung von Uran führen.

Sorptionsverhalten

Uran wird von organischem Material (Huminstoffen) sehr gut sorbiert. Ebenfalls eine Sorption von Uran erfolgt auf kohligem Material, Tonmineralen und Zeolithen sowie an Eisen- und Manganhydroxiden.

3.2.4.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Uran unterliegt nicht dem Bioabbau und wird bioakkumuliert.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität der Metalloide zur Sorption an der Feststoffmatrix erfolgt eine Elimination der Stoffe während der Abwasserreinigung.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Uran reichert sich als Schwermetall auf Grund seiner Affinität zur Sorption am Feststoff in Böden und Klärschlämmen an.

3.2.4.3 Ökotoxizität

Uran ist sowohl chemischtoxisch als auch radioaktiv. D. h., die ökotoxikologische Wirkung besteht sowohl in dem Risiko der Intoxikation als auch der strahlenschädigenden Wirkung.

Toxizität

Uran-Verbindungen sind stark giftig und verursachen Nieren- und Leberschäden sowie innere Blutungen, wobei naturgemäß die löslichen Uranyl-Verbindungen und Chloride am giftigsten, die unlöslichen Oxide am wenigsten giftig sind. Neben seiner radioaktiven Wirkung ist Uran als Schwermetall auch ein sehr wirksames chemisches Gift. Außerdem sind beim Umgang mit Uran und Uran-Verbindungen wegen der natürlichen Radioaktivität die Grenzwerte der Strahlenschutz-VO und andere Richtlinien zur Verwendung radioaktiver Stoffe zu beachten.

Kanzerogenität und Mutagenität

Uranverbindungen haben kanzerogene Wirkung bei Menschen und Säugetieren.

3.2.5 Vanadium (V)

3.2.5.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Vanadium ist in seinen Verbindungen mit 0,013 ‰ am zugänglichen Teil der Erde enthalten. Die wichtigsten V-Mineralien sind der Vanadinit, Roskoelit, Patronit und Canotit mit Gehalten zwischen 10 % und 20 %. Für seine technische Gewinnung werden oft Titanomagnetitminerale mit Gehalten zwischen 0,3 % bis 0,8 % genutzt, deren Lagerstätten meist besser bewirtschaftet werden können. Vanadium kommt nahezu ubiquitär in Böden und Gesteinen sowie in fossilen Brennstoffträgern (Kohle, Erdöl) in Verbindungen der Oxidationsstufe +3 vor. Metallisches Vanadium oder Ferrovandium sind wichtige Legierungsbestandteile von Stählen. Ungefähr 80 % des produzierten Vanadiums werden in Form von Ferrovandium in den Handel gebracht oder als Legierungszusatz in der Stahlherstellung verbraucht. Harte und zähe Vanadiumstähle enthalten allerdings selten mehr als 1 % Vanadium. Die Anwendungsgebiete sind:

- Sonderedelstähle für die Herstellung von medizinischen Instrumenten und die Werkzeugherstellung,
- rostbeständige Schnellarbeitsstähle (Werkzeugstähle),
- mit Aluminium als Legierungszusatz in Titanlegierungen in fliegenden Gasturbinen und Hochgeschwindigkeitsflugzeugen,
- vanadinhaltige Stähle finden Anwendung als Wellen, Kurbelwellen, Zahnräder im Getriebebau, und anderen kritischen Bauteilen,
- Karbidbildner in der Stahlherstellung,
- Vanadiumfolien als Pufferschicht beim Plattieren von Titan auf Stahl,
- Bänder aus Vanadin-Gallium zur Herstellung von supraleitenden Magneten mit einer Flussdichte von 175.000 Gauss (175 Tesla),
- Vanadinverbindungen dienen als Katalysator bei der Herstellung von Maleinsäureanhydrid und Schwefelsäure,
- Vanadiumpentoxid (V_2O_5) wird in der Keramikherstellung und als Katalysator verwendet.

Mit 86 % des Vanadium-Verbrauchs ist die Stahlindustrie die wichtigste Abnehmerbranche, gefolgt von der Nichteisen-Metallurgie (ca. 9 %) und der Chemie (ca. 3 %). Vanadium-Legierungen gewinnen als Hüllwerkstoff für Kernbrennstoffe zunehmend an Beachtung. Vanadium ist für Pflanzen und Tiere ein essentielles Spurenelement, das z. B. die Chlorophyll-Synthese stimuliert und das Wachstum von Jungtieren fördert. Vanadiumhaltige Nitrogenase nutzen einige stickstofffixierende Mikroorganismen. Ratten und Hühner benötigen ebenfalls Vanadium in sehr geringen Mengen.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Vanadium ist ein nichtmagnetisches, zähes, schmiedbares und silbrigglänzendes Übergangsmetall. Es weist eine gute Korrosionsbeständigkeit auf. In Alkalien, Schwefel- und Salzsäure ist es gut beständig. In Verbindungen liegt Vanadium meist in der Oxidationsstufe +5 vor. Aber auch die

Stufen +2, +3, +4 kommen häufig vor, neigen aber zum Übergang nach Stufe +5. Vanadium(II)- und Vanadium(III)-Oxid reagieren basisch, Vanadium(IV)-Oxid amphoter und Vanadium(V)-Oxid sauer.

Sorptionsverhalten

In allen Umweltmedien tritt Vanadium vor allem gebunden an Partikel auf. In Luft sind dies kleine anorganische Aerosolpartikel, die anthropogenen, teilweise auch natürlichen Quellen entstammen. In wässrigen Medien und auch im Boden liegt Vanadium primär gebunden in Chelatkomplexen vor. Die Gehalte der Böden an löslichem Vanadium sind deshalb auch um 2 - 3 Zehnerpotenzen kleiner als die Gesamt-Vanadiumgehalte. Hier kommt der ausgeprägte Charakter des Übergangsmetalls zur Bildung von Komplexen, nicht nur mit anorganischen Liganden, zum Ausdruck. In den verschiedenen Umweltmedien tritt Vanadium auch in unterschiedlichen Redoxzuständen auf. In Luft als oxidierendem Medium liegt Vanadium vorwiegend in der Oxidationsstufe +V vor, während in wässrigen neutralen Medien die Oxidationsstufen +IV und +V zu finden sind. In Sedimenten und Böden herrscht die Oxidationsstufe +IV vor, alle anderen möglichen Oxidationsstufen sind in den Umweltmedien und in biologischen Systemen nicht existent (LFU BW).

3.2.5.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Vanadium unterliegt nicht dem Bioabbau und wird bioakkumuliert.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität der Metalloide zur Sorption an der Feststoffmatrix erfolgt eine Elimination der Stoffe während der Abwasserreinigung.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Vanadium reichert sich als Schwermetall auf Grund seiner Affinität zur Sorption am Feststoff in Böden und Klärschlämmen an.

3.2.5.3 Ökotoxizität

Vanadationen VO_4^{3-} zeigen eine ähnliche Wirkung wie Insulin. Allerdings sind die notwendigen Dosen toxisch. Das weit weniger giftige Vanadylion VO_2^+ wird vom Körper aber nicht in ausreichender Menge aufgenommen. Die besondere biologische Bedeutung des Vanadiums resultiert aus der Fähigkeit, einerseits in anionischer Form als Vanadat (V) kompetitiv zum Phosphat in dessen Stoffwechsel einzugreifen (Inhibierung oder Stimulierung von Enzymen), andererseits in kationischer Form wie ein Übergangsmetall-Ion mit biogenen Liganden (auch Proteinen) in Wechselwirkung zu treten. Zu den Vanadium-Verbindungen, denen therapeutische Bedeutung beigegeben wird, gehören die Peroxovanadat(V)-Komplexe, die sich als Cytostatika bei bestimmten Leukämie-Formen erwiesen haben (RÖMPP 1995).

3.2.6 Zinn (Sn)

3.2.6.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zinn wird gegenwärtig kaum noch zur Herstellung von Industrieprodukten verwendet. Hauptanwendungsgebiete sind das Verzinnen von Metallen (z. B. Weißblech) für den Korrosionsschutz, Legierungsbestandteile und Lötmittel sowie der Einsatz als Lagermetall in Achslagern (Legierungen von Sn, Cu und Pb). Zinn kommt in der Natur nur sehr selten gediegen vor. Wichtigstes Zinnerz ist SnO₂ (Zinnstein). Zinn ist außerdem als sogenannter Seifenzinn in Granit, Sanden und Ton enthalten. Auch in fossilen Kohlenstoffträgern ist Zinn in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Zinn kommt in der Natur nur sehr selten gediegen vor. In fossilen Kohlenstoffträgern ist Zinn in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten. Unter den Bedingungen der Erdrinde wirken Sn²⁺-Ionen als Reduktionsmittel. Unter Normalbedingungen ist elementares Zinn gegenüber Wasser und Luftsauerstoff stabil. Aus Zinnverbindungen resultierende Spezies treten in den Oxidationsstufen +2 und +4 auf. In der Wasserphase haben Sn(II)-Ionen eine starke Neigung, in Sn(IV) überzugehen. Insgesamt ist die Chemie des Zinns im Wasser äußerst komplex.

Sorptionsverhalten

Zinn hat wie die übrigen Schwermetalle eine Affinität zur Sorption an der Feststoffmatrix. Es wird an Eisen- und Manganoxiden mitgefällt.

3.2.6.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Zinn ist wie die meisten Spurenelemente bioverfügbar. Es wird in der Pflanze angereichert und ist essentiell.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität der Metalloide zur Sorption an der Feststoffmatrix erfolgen eine Elimination der Stoffe während der Abwasserreinigung und eine Anreicherung im Klärschlamm.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Alle Metalloide reichern sich, da sie nicht biologisch abbaubar, aber gut sorbierbar sind, in Böden an. Bei der Recherche wurden für Zinn folgende Wertespannbreiten im Klärschlamm ermittelt:

2,7 – 113 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)

13,45 – 17,40 mg/kg TM (UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH 2000).

3.2.6.3 Ökotoxizität

Im Gegensatz zur metallischen Form können einige zinnorganische Verbindungen überaus giftig sein, sodass sie teilweise als Pilz- und Bakteriengifte im Einsatz sind.

Toxizität

Zinn ist vermutlich für einige Organismenarten essentiell. So ist es unter Umständen auch für den Menschen lebensnotwendig, gesicherte Erkenntnisse gibt es darüber aber nicht. Im Körper eines Erwachsenen mit einem durchschnittlichen Körpergewicht von 70 kg findet man ca. 15 mg Zinn. Die toxische Dosis liegt bei zwei Gramm; eine letale Dosis ist nicht bekannt.

3.3 Industriechemikalien: Phenole und Alkylphenole

In der Gruppe der Phenole und Alkylphenole waren folgende Elemente zu betrachten:

- Pentachlorphenol
- p-iso-Nonylphenol
- Nonylphenol
- Bisphenol A.

3.3.1 Pentachlorphenol

3.3.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Pentachlorphenol (PCP) ist ein desinfizierendes und pilztötendes Pulver (RÖMPP 1995). PCP gehört als Verbindung der Chlorphenole zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen. PCP hat bakterizide und fungizide Eigenschaften und wird als Wirkstoff in Algiziden, Fungiziden und Desinfektionsmitteln, im Leder-, Holz- und Textilschutz sowie in der Zellstoff-, Papier- und Pappeproduktion als Konservierungsmittel verwendet (AK UMB/UMA 1999). In Deutschland war insbesondere die frühere Verwendung von PCP in Holzschutzmitteln verbreitet. PCP hat aber auch noch andere Einsatzbereiche: In der Baumwollgewinnung wird es ebenso verwendet wie in der Papierindustrie, der Textil- und Lederindustrie und bei der Herstellung von Klebern und Leimen, in Dispersions- und Ölfarben. Als Zusatzstoff kann sich PCP in Kautschuk und Kosmetika finden.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Die wichtigsten physikalischen und chemischen Daten von PCP sind in Tabelle 3 zusammengefasst. PCP ist eine geruchlose Verbindung, die in farblosen Nadeln kristallisiert.

Tabelle 3: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Pentachlorphenol (ALFAWEB 1996)

	Molmasse [g/mol]	Aggregatzustand [25 °C]	Dampfdruck (20 °C) [hPa]	Löslichkeit in H ₂ O (20 °C, pH 7) [g/l]	log K_{ow} (pH 7)
Pentachlorphenol	266,34	farblose, monokline Prismen	5,1 x 10 ⁻⁵	2,0	ca. 3

Sorptionsverhalten

In Wasser ist PCP nur schwer löslich, gut dagegen in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

3.3.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

PCP ist stabil gegenüber Hydrolyse, auch bei unterschiedlichen pH-Werten (pH 3 - 9). PCP kann unter Absorption von Lichtenergie eine Reihe von Reaktionen unter sehr milden Bedingungen eingehen. Die UV-Absorption ist pH-abhängig. PCP wird in Wasser wie auch in organischen Lösungsmitteln photolytisch abgebaut. Dieser Abbau führt über die entsprechenden Chinone und Hydrochinone sowie über Dichlormaleinsäure zu CO₂ und HCl. Trotz seiner breiten Wirkung als Fungizid und Bakterizid kann PCP von einer Vielzahl von Mikroorganismen metabolisiert werden. Bakterien und Pilze sind dabei in der Lage, PCP zu cometabolisieren oder als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle zu verwenden (ALFAWEB 1996).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Pentachlorphenol wird nur teilweise während der Abwasserbehandlung eliminiert. Außerdem weist Pentachlorphenol eine starke Hemmwirkung auf die anaerobe Klärschlammbehandlung auf.

3.3.1.3 Ökotoxizität

PCP hat bakterizide und fungizide Eigenschaften und wird als Wirkstoff in Algiziden, Fungiziden und Desinfektionsmitteln angewendet.

Das biologisch schwer abbaubare PCP ist ein starkes Gift und hemmt die Energieübertragung in den Zellen biologischer Organismen (RÖMPP 1995). Der LC₅₀-Wert von Pentachlorphenol beträgt 0,6 mg/l (Goldorfe).

Toxizität

Der Stoff kann oral, über eine Inhalation oder über die Haut (Kontaktgift!) aufgenommen werden und reizt die Haut, die Augen und die Atemwege. Eine Einwirkung auf die Augen und/oder die Haut ist an einer Rötung und Schmerzen zu erkennen. Nach einer oralen Aufnahme kommt es zu Übelkeit, Erbrechen, Kopfschmerzen, Schwindel, Müdigkeit, Mattigkeit, Schweißausbrüchen, Fieber, Appetitlosigkeit, Koordinationsstörungen, Unterleibsschmerzen und Atembeschwerden. Nach einer inhalativen Aufnahme treten zusätzlich Halsschmerzen und Husten auf. Als schlimmste inhalatorische Folge kann ein toxisches Lungenödem auftreten. Bereits nach kurzen Einwirkungen kann es zu Schädigungen des zentralen Nervensystems und des Herz-Kreislaufes kommen. Hohe Konzentrationen können Bewusstseinsstörungen bis zur Bewusstlosigkeit verursachen. Die Einwirkung kann letal enden. Ein wiederholter oder länger andauernder Kontakt kann eine Dermatitis (Chlorakne) auslösen, wobei auch eine Schädigung der Leber und der Nieren möglich ist (REBMANN 2008).

Kanzerogenität und Mutagenität

Pentachlorphenol hat tierexperimentellen Ergebnissen zufolge eine schwach chromosomenschädigende Wirkung.

3.3.2 p-iso-Nonylphenol

3.3.2.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Das **p-iso-Nonylphenol** ist die Hauptkomponente des technischen Nonylphenols (UPMEIER 2001). Das technische Nonylphenol wird fast ausschließlich als Zwischenprodukt für chemische Umsetzungen verwendet (UPMEIER 2001).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Das p-iso-Nonylphenol ist die Hauptkomponente des technischen Nonylphenols (UPMEIER 2001). Das technische Nonylphenol (Isononylphenol, immer mit verzweigter Seitenkette) ist ein Gemisch aus verschiedenen Isomeren und Homologen. Zum einen weist die C9-Seitenkette unterschiedliche Verzweigungen auf, zum anderen ist die Verknüpfung zum Ring von mehreren Stellen der Seitenkette aus möglich, und weiterhin kann die Seitenkette am Ring entweder in der p- oder in der o-Position stehen. Technisch üblich ist ein etwa 9 : 1-Gemisch von p- zu o-Substitution. Weiterhin enthält das technische Nonylphenol stets geringe Mengen des bei der Produktion mitentstehenden Dinonylphenols (überwiegend 2,4-Dinonylphenol). Außerdem sind im technischen Nonylphenol rohstoffbedingt auch noch geringere Anteile von Alkylphenolen mit C8- (Octylphenol) und C10-Seitenketten enthalten.

Sorptionsverhalten

Das p-iso-Nonylphenol neigt nicht zur Sorption am anorganischen Feststoff.

3.3.2.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Das p-iso-Nonylphenol ist bioabbaubar. Es wird nur untergeordnet bioakkumuliert.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Beim aeroben Abbau der NPEO im Abwasser wird kaum Nonylphenol angereichert. Andere Verhältnisse werden bei anaeroben Abbauprozessen gefunden. Aufgrund der guten grenzflächenaktiven Eigenschaften adsorbieren diese Stoffe an Feststoffpartikel und werden unter anaeroben Bedingungen z. B. im Faulturm nur bis zu den Nonylphenolen abgebaut. Das entstehende Nonylphenol reichert sich dann im Klärschlamm an.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Folgende Daten zur Belastung von Klärschlämmen mit Nonylphenolen wurden recherchiert:

< 0,1 – 74,8 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)

0,041 – 650 mg/kg TM (MUNLV-NRW 2005)

23 – 86 mg/kg TM (IVASHECHKIN 2006)

5,1 – 650 mg/kg TM (IVASHECHKIN 2006).

3.3.2.3 Ökotoxizität

Für p-iso-Nonylphenol wurde eine mittlere akute Säuger-/Humantoxizität ermittelt sowie eine hohe Ökotoxizität im aquatischen Milieu.

In der Literatur finden sich folgende publizierte NOEL:

- verzweigtes Nonylphenol (CAS-Nr. 84852-15-3): 50 mg/kg/Tag (Ratte, 90 Tage; CUNNY et al. 1997).

Toxizität

Der Stoff p-iso-Nonylphenol weist eine geringe Säuger- und Humantoxizität auf (PAN 2008).

Endokrine Wirkungen

Für iso-Nonylphenol ist die hormonelle Wirkung nachgewiesen. Die Schwellendosis für die Induktion von Intersex (ova-testis) liegt bei technischem NP bei 50 µg/l in *Oryzias latipes* (GARY und METCALFE 1997).

3.3.3 Nonylphenol

3.3.3.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Die Verbindung **Nonylphenol (NP)** findet in der Regel als technisches Produkt mit einem Gehalt von 85 % Nonylphenol und 15 % anderen Alkylphenolen als Zwischenprodukt in der chemischen und verarbeitenden Industrie Verwendung (DVGW 2003). Insbesondere wird Nonylphenol zur Herstellung von Tensiden, Emulgatoren und Kunstharzen sowie Weichmachern verwendet. Daneben kann Nonylphenol Bestandteil von einzelnen Arzneimitteln sein (RÖMPP 1995). Weitere Anwendungsgebiete finden sich in der Textil- und Lederindustrie, Agrarindustrie, Bauchemie sowie in der Papier- und Zellstoffindustrie (DVGW 2003). Das technische Nonylphenol wird fast ausschließlich als Zwischenprodukt für chemische Umsetzungen verwendet (UPMEIER 2001). In mengenmäßig eher relativ geringem Umfang wird aber auch das unveränderte Nonylphenol eingesetzt, so z. B. zum Markieren des steuerbegünstigten leichten Heizöls, gelegentlich in speziellen Fällen als Alterungsschutzmittel, in Gerbereien und auch als Komponente in Pestizidformulierungen. Die Hauptmenge des Nonylphenols (etwa 70 – 80 % des Verbrauchs in Westeuropa) wird durch Umsetzung mit Ethylenoxid zu grenzflächenaktiven Ethoxylaten weiterverarbeitet. Diese werden für unterschiedliche Zwecke in Haushalt, Gewerbe und Industrie eingesetzt (Haushaltsreiniger, Desinfektionsreiniger, Bohrhilfsmittel, Verlaufmittel in der Fotoindustrie, Färbhilfsmittel etc.). Nonylphenol

wird außerdem bei der Herstellung von Schmieröladditiven, in der Kunststoff- und Kautschukindustrie (Antioxidans, Alterungsschutzmittel, PVC-Stabilisator), als Phenolharze für Kunstharze und Lacke sowie in der Epoxidharz-Herstellung verwendet.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Die Nonylphenole sind hochviskose, farblose bis gelblich-klare Flüssigkeiten mit schwachem phenolischen Geruch (UPMEIER 2001). Nonylphenol hat einen P_{OW} von 4,48 und eine Halbwertszeit von 13 Tagen. Aus dem P_{OW} ergeben sich eine Henry-Konstante von 11 J/mol und eine K_{OC} von 3380 l/kg.

Sorptionsverhalten

Nonylphenol neigt nicht zur Sorption am anorganischen Feststoff.

3.3.3.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Für Bakterien der Gattung *Sphingomonas* wurde die Mineralisierung (Totalabbau) von NP gezeigt. Aquatische Pilze können ebenfalls am Abbau von NP beteiligt sein (CORVINI et al. 2006). Die Grundzüge des Katabolismus folgen einer sukzessiven Verkürzung der Alkylseitenkette durch terminale Oxidation sowie einer Spaltung des phenolischen Ringsystems. Wenige Angaben liegen bisher zum Metabolismus von NP unter anaeroben Bedingungen vor (ANGELIDAKI et al. 2000). Nonylphenol und die Nonylphenoethoxylate neigen wegen ihres hohen Octanol/Wasser-verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$ 4,0 - 4,6) zur Bioakkumulation in Organismen (FENT 1995). Die Chemikalie ist giftig und wird in der Umwelt nur sehr langsam abgebaut.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung und zum biologischen Abbau von Nonylphenol in Kläranlagen und Gewässern wurden innerhalb der letzten 15 Jahre zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Trotz der vorhandenen Datenbasis sind viele Fragen zu seinem Eliminationsverhalten in der Umwelt offen bzw. werden kontrovers diskutiert. Eigene Untersuchungen bestätigen, dass Nonylphenol während der Kläranlagenpassage biologisch abgebaut wird.

Aus SCHNEIDER et al. (2006) lässt sich hinsichtlich Nonylphenol Folgendes ableiten:

- NP ist prinzipiell biologisch abbaubar, jedoch gehört es zu den persistenteren Verbindungen. Einige bakterielle Spezialisten nutzen NP als Wachstumssubstrat und bauen es vollständig ab.
- Aufgrund seiner Lipophilie neigt NP zur Sorption an organischen Oberflächen. Sein Transport in Gewässern erfolgt zum großen Teil partikulär gebunden. Beim Austrag von NP mit Kläranlagenabläufen spielen Schwebstoffe eine Rolle.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Nonylphenol unterliegt dem aeroben biologischen Abbau im Boden. Verschiedene Studien an mit nonylphenolhaltigem Klärschlamm beaufschlagten Böden zeigen, dass Nonylphenol erstens in der oberen Bodenschicht fixiert und nicht ausgewaschen wird (wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit) und zweitens nach ca. 30 Tagen nicht mehr nachweisbar ist. Dies bedeutet zweifellos einen schnellen biologischen Abbau (FIGGE et al. 1979; LARSON et al. 1989; KÜCHLER et al. 1994). Solange Nonylphenol im Boden präsent ist, wirkt es jedoch ausgesprochen toxisch.

Der NP-Gehalt von Klärschlämmen aus Kläranlagen Deutschlands wurde von HARTMANN et al. (2004) untersucht (Tabelle 4). Der Maximalwert lag bei 93 mg/kg, der Median bei 4,4 mg/kg.

Tabelle 4: Konzentration von Nonylphenol in Klärschlamm (HARTMANN et al. 2004)

Stoff	Anzahl positiver Proben	Nonylphenol (mg/kg TM)				
		Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Median	90. Perzentil
Nonylphenol	17	<1	93	12	4,4	21

In Tabelle 5 sind die in der Literatur veröffentlichten Nonylphenolkonzentrationen in Klärschlämmen zusammengestellt (HARTMANN et al. 2004). Dabei sind in erster Linie Klärschlämme berücksichtigt, die landwirtschaftlich verwertet werden oder die die Anforderungen der Klärschlammverordnung erfüllen (HARTMANN et al. 2004).

Tabelle 5: Nonylphenolgehalte im Klärschlamm (HARTMANN et al. 2004, ergänzt)

Probenbeschreibung	Probenanzahl	Jahr	Nonylphenol [mg/kg TM]	Quelle
Art der Schlämme unklar		1982 - 1984	Max: 2.500	GIGER (1984)
Gesamtes Bundesgebiet; 97 % positiv	149	1987 - 1989	< BG - 1190 Median: 83	JOBST H. (1995)
Schlämme aus Rheinland-Pfalz	100	1994 - 1995	Median: 4,6	JOBST H. (1995)
Brandenburg, Probenahme im Winter	20	1994	BG - 125	SCHNAAK (1995)
Brandenburg, Probenahme im Sommer	20	1994	4,7 - 214	SCHNAAK (1995)
Gesamtes Bundesgebiet	53	1995	< BG - 217	KOLLOTZEK (1998)
Kommunale Schlämme Hessen	11	1994	Median: 31 4,5 - 50	HLFU (1997)

Probenbeschreibung	Probenanzahl	Jahr	Nonylphenol [mg/kg TM]	Quelle
Kommunale Schlämme Hessen	8	1995	Mittelwert: 25 6,0 - 52	HLFU (1997)
Kommunale Schlämme Hessen	9	1996	Mittelwert: 51 3,8 - 96	HLFU (1997)
Kommunale Schlämme Schleswig-Holstein	50	1999 - 2000	Median: 4,6 < 1 - 93	

In MUNLV-NRW (2004) wurde für Klärschlamm aus Nordrhein-Westfalen ein nachgewiesener Konzentrationsbereich für Nonylphenol von 0,04 - 650 mg/kg TM, ein Mittelwert von 21,5 mg/kg TM und der Median mit 5 mg/kg TM angegeben.

3.3.3.3 Ökotoxizität

Nach KOWALCZYK und WILKE (1990) reduzieren Nonylphenol-Bodenkonzentrationen von 50 g/kg die enzymatische Aktivität von Mikroorganismen innerhalb von zwei Wochen um 10 %. Nachweisbare Einflüsse (Hemmung der Dehydrogenaseaktivität) auf Mikroorganismen im Boden sind ab 50 mg/kg festzustellen. Unklar ist bisher, ob andere Organismengruppen nicht wesentlich sensibler auf Nonylphenol reagieren (KAISER 1998). Im BUA-Stoffbericht von 1988 (BUA 1988) liegen die LC₅₀-Werte von Nonylphenol gegenüber allen untersuchten aquatischen Organismen zwischen 0,13 mg/l und 5,0 mg/l. Diese Daten werden von kanadischen Untersuchungen bestätigt. Dort liegt die akute Toxizität von Nonylphenol sowie dem chemisch verwandten Octylphenol für Fische bei 0,017 - 3,0 mg/l, für wirbellose Tiere bei 0,020 - 3,0 mg/l und für Algen bei 0,027 - 2,5 mg/l. Bei der Untersuchung von subakuten und chronischen Wirkungen wurden NOEC-Werte von 0,006 mg/l für Fische und 0,0037 mg/l für wirbellose Tiere ermittelt (LEE und PEART 1998). 15 mg Nonylphenol pro Kilogramm Körpergewicht und Tag führen bei Ratten zu Nierenschäden und einem krankhaft veränderten Hormonhaushalt. In der Literatur finden sich folgende publizierte NOEL:

- Nonylphenol, Reproduktionskapazität, zwei-Generationenstudie: 50 mg/kg/Tag (Elterntiere) und 10 mg/kg/Tag (Nachkommen, F1-Generation; NAGAO et al. 2001).

Toxizität

Nonylphenol weist eine mittlere Säuger- und Humantoxizität auf.

Kanzerogenität und Mutagenität

Der Stoff ist nicht kanzerogen oder mutagen.

Endokrine Wirkungen

Nonylphenole sind seit längerem als endokrin wirksam bekannt (nach Labortestergebnissen und Naturbeobachtungen in England an bestimmten Fischen und in Florida an Alligatoren). Ab 10 µg/l

sinkt bei Fischen die Fortpflanzungsrate (LEE und PEART 1998). Nonylphenol zeigt die stärkste östrogene Wirkung (JOBILING et al. 1996, NIMROD und BENSON 1996, SERVOS 1999).

3.3.4 Bisphenol A

3.3.4.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Bisphenol A (BPA) ist mit einer Weltjahresproduktion von 2,5 Mio. t eines der wichtigsten Zwischenprodukte der Kunststoffindustrie, kommt aber auch in monomerer Form zum Einsatz. Bisphenol A wird vornehmlich zu Polycarbonaten und Epoxidharzen verarbeitet, die durch ihren Einsatz zum Beispiel in Gehäusen (Elektrotechnik, Elektronik), Brillengläsern, Autoscheinwerferscheiben sowie in Lacken und Klebern weit verbreitet anzutreffen sind. Des Weiteren wird Bisphenol A auch in Flammschutzmitteln, Wasserleitungen, Thermopapier und Konservendosen verwendet.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Bisphenol A ist der Trivialname für 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (GEHRING 2004). Es ist ein farbloser, schuppenförmiger bis kristalliner Feststoff mit schwach phenolartigem Geruch. In polaren organischen Lösungsmitteln wie z. B. Methanol, Ethanol und Ethern, Aceton und Ethylacetat ist Bisphenol A gut löslich, dagegen schwerlöslich in n-Alkanen, Cycloalkanen und aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen (UPMEIER 2001). Die chemischen Eigenschaften von Bisphenol A werden vor allem durch das aromatische Ringsystem und die beiden phenolischen OH-Gruppen bestimmt. Daher zeigt Bisphenol A die gleichen Reaktionen wie entsprechende Monophenole. Aufgrund der Bifunktionalität eignet es sich für Polykondensationsreaktionen.

Sorptionsverhalten

In feinkörnigen Matrixen neigt Bisphenol A zur Sorption.

3.3.4.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Bisphenol A hat kaum Bioakkumulationspotenzial. Es wird gut biologisch abgebaut.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Bisphenol A wird mittels biologischem Abbau in Kläranlagen eliminiert (MANZANO et al. 2003). Die bei GEHRING (2004) durchgeführten Untersuchungen zeigen stark variierende BPA-Eliminationsraten von Kläranlagen mit Belebtschlammtechnologie.

3.3.4.3 Ökotoxizität

Gegenüber Belebtschlambakterien setzt die akute Toxizität bei 35 mg/l in der Wasserphase ein, die Abtötung erfolgt bei 50 mg/l. Bisphenol A weist eine mittlere aquatische Ökotoxizität auf. Bisphenol A gehört zu den endokrin aktiven Stoffen und imitiert die weiblichen Sexualhormone (Östrogene).

Endokrine Effekte von Bisphenol A, das estrogen wirkt, sind sowohl in vivo als auch in vitro nachweisbar und nach pränataler Exposition stärker als nach postnataler. Bei Ratten und Mäusen wurden u. a. verminderte Körper- und Organgewichte und Trächtigkeits- und Spermientransferraten sowie ein sinkender Anteil lebendgeborener Nachkommen festgestellt.

3.4 Industriechemikalien: Polychlorierte Biphenyle (PCB)

In der Gruppe der Industriechemikalien: Polychlorierte Biphenyle (PCB) waren folgende Elemente zu betrachten:

- PCB 28
- PCB 52
- PCB 101
- PCB 138
- PCB 153
- PCB 180
- PCB 118.

Zuerst erfolgt eine allgemeine Darstellung zu den oben genannten PCBs entsprechend der üblichen Einteilung. Anschließend werden zu den einzelnen PCBs Daten, soweit sie vorhanden waren, beschrieben.

3.4.1 PCB

3.4.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Die industrielle Produktion der PCB begann bereits 1929 mit einem Verfahren durch direkte Chlorierung von Biphenyl. Die chemische und physikalische Stabilität der PCB, ihr elektrischer Widerstand, niedriger Dampfdruck, Widerstandsfähigkeit gegen Abbau und Zersetzung bei hohen Temperaturen trugen zu ihrer starken kommerziellen Nutzung bei (LfU BW 2003). PCB wurden auf zwei unterschiedliche Arten eingesetzt:

- Verwendung in geschlossenen Systemen vor allem in elektrischen und hydraulischen Geräten. Die wichtigsten Freisetzungsquellen bei dieser Verwendungsart waren Leckagen, Brände, Unfälle, rechtswidrige Ablagerungen und unangemessene Entsorgung.
- Verwendung in offenen Systemen als Pestizidfüllstoff, Flammschutzmittel, Weichmacher in Dichtungsmassen oder in Farben. Die wichtigsten Freisetzungsquellen bei dieser Verwendungsart waren Deponierung, Migration und Emission in der Luft durch Verdunstung.

Andere wichtige Quellen für die ubiquitäre Verbreitung der PCB in der Umwelt sind Abfallverbrennung, Ausbringen von belasteten Klärschlämmen und Altölverbrennung. In der Praxis werden Gemische verschiedener PCB eingesetzt, wie sie bei der technischen Herstellung entstehen. Ihr Chlorgehalt liegt zwischen 30 und 60 %. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der

PCB (z. B. inert, temperaturstabil, geringe elektrische Leitfähigkeit) und die vergleichsweise einfache und preiswerte Herstellung öffneten dieser Substanzklasse ein breites Anwendungsspektrum.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Die kommerziellen PCB-Produkte sind klare bis leicht gelbliche Mischungen, die bei Raumtemperatur als viskose Flüssigkeit vorliegen. Diese Mischungen werden durch Destillation in Fraktionen mit ähnlichen Siedepunkten aufgetrennt. Obwohl 209 PCB existieren, werden bei der Herstellung von kommerziellen Mischungen einige spezifische Substitutionsreaktionen bevorzugt, sodass nicht alle PCB in den technischen Mischungen enthalten sind. In den verschiedenen Handelsprodukten wurden bisher 132 Kongenere nachgewiesen (LfU BW 1995).

Allgemein nehmen Schmelzpunkt und Lipophilie mit steigendem Chlorierungsgrad zu, Dampfdruck und Wasserlöslichkeit dagegen ab. Bei den PCB spielt allerdings auch die Stellung der Substituenten eine wichtige Rolle: so haben *p*-substituierte PCB generell höhere Schmelzpunkte als *meta*- oder *ortho*-substituierte Kongenere. Alle in Position 4 chlor-substituierten PCB, also auch bereits das 4-Monochlorbiphenyl und das 4,4'-Dichlorbiphenyl sind Feststoffe (Schmelzpunkte: 77,7 bzw. 149 °C). Öle sind z. B. 3-Monochlorbiphenyl (2-Monochlorbiphenyl hat einen Schmelzpunkt von 34 °C), 2,3-, 2,3', 3,4'-Dichlorbiphenyl (HUTZINGER et al. 1974).

Tabelle 6: Physikalisch-chemische Daten der PCB, K_{ow} : n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient; K_{oc} : Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff zu Wasser. (BRUNNER et al. 1990)

Name	Molmasse [g/mol]	log K_{ow}	log K_{oc}	Wasserlöslichkeit [g/l]
PCB-28	257,55	5,71	5,32	2,6E-04
PCB-52	291,99	5,79	5,40	2,9E-05
PCB-101	326,44	6,30	5,91	4,2E-06
PCB-138	360,88	6,73	6,34	1,5E-06
PCB-153	360,88	6,80	6,41	1,14E-06
PCB-180	395,33	7,21	6,82	3,14E-07

Sorptionsverhalten

PCB sind hydrophobe, wenig wasserlösliche Verbindungen (0,0001 – 6 mg/l), die im Boden überwiegend an die hochmolekularen Huminstoffe gebunden sind. Die Sorption nimmt mit abnehmender Wasserlöslichkeit und steigendem Chlorierungsgrad zu, die Sorptionsfähigkeit der Böden nimmt mit steigendem pH-Wert ab. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der organischen Substanz können PCB sehr gut sorbiert werden. Die Wechselwirkungen mit der organischen Bo-

densubstanz sind so hoch, dass die Mobilität solcher Verbindungen im Boden sehr stark eingeschränkt ist. Je nach Vorkommen der PCB treten völlig unterschiedliche Transportcharakteristika auf. Somit ergibt sich das Problem eines Mehrphasentransports.

Bei Versuchen mit halbtechnischen Langsamsandfiltern, bestehend aus einem Kiesvorfilter mit darauffolgendem Sandfilter, wurden 99 % eines PCB-Gemisches (Clophen A30) im Filter zurückgehalten. PCB mit höheren Chlorgehalten werden im Kies herausgefiltert, der Sand sorbiert PCB mit mittleren Chlorgehalten, während sich im Sandfilterablauf hauptsächlich Di- und Trichlorbiphenyle finden. Wie korrespondierende Laborversuche zeigen, ist das Rückhaltevermögen für Di- und Trichlorbiphenyle an reinem Kies und Sand sehr gering (0,001 %). Wesentlich für die Adsorption der halbtechnischen Langsamsandfilter sind hier der biologische Bewuchs auf den Filtern und damit die Anwesenheit von organischer Substanz (ZULLEI 1976). Sequentielle Extraktion führt dazu, dass die Menge der mobilisierten PCB abnimmt (FARQUHAR et al. 1979). Auch das Desorptionsverhalten von PCB wird vorrangig vom Gehalt des Bodens an organischer Substanz bestimmt. Die im Labor ermittelten Adsorptions-/Desorptionswerte sind nach KROGMANN (1986) nur bedingt auf das Freiland übertragbar, da sich dort aufgrund anderer Wassergehalte und Alterung der Adsorption ein anderes Gleichgewicht einstellt. Vermutlich werden PCB unter Feldbedingungen noch stärker festgelegt.

3.4.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Niedrig chlorierte Kongenere können zwar aerob von Mikroorganismen abgebaut werden, Biphenyle mit mehr als sieben Chloratomen akkumulieren jedoch aufgrund ihrer hohen Persistenz und ausgeprägten Lipophilie im Sediment oder im Fettgewebe aquatischer Organismen (SPENGLER 2001). Die einzelnen PCB-Kongenere unterscheiden sich in ihrem Anreicherungsverhalten entsprechend ihrer physiko-chemischen Eigenschaften. Niedriger chlorierte Verbindungen zeigen eine tendenzielle Konzentrationsabnahme in der Nahrungskette, während die höher chlorierten Kongenere sich verstärkt anreichern.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität der PCB zur Sorption an der Feststoffmatrix erfolgt eine Elimination der Stoffe während der Abwasserreinigung.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Die höchsten PCB-Konzentrationen in Böden sind in Überschwemmungsgebieten zu finden. Hier können die Werte bis über 0,2 mg PCB pro kg Boden liegen. Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) hat 1994 eine Bestandsaufnahme der repräsentativen PCB-Untersuchungen in Böden vorgenommen und länderspezifische Hintergrundwerte abgeleitet (LABO 1995) und 1997 aktualisiert (LABO 1998). In Tabelle 7 sind die daraus abgeleiteten Hintergrundwerte der PCB-Gehalte in Ackerflächen zusammengefasst. Die 90-Perzentil-Werte für Ackeroberböden liegen

zwischen Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze (< 0,001 mg/kg TM) und 0,154 mg/kg TM Boden.

**Tabelle 7: Hintergrundwerte für PCB in Böden (verändert nach LABO 1998);
(wenn nicht anders angegeben: Acker Ap Horizont 0 - 30 cm)**

Bundesland	Bodentyp	n	[mg PCB/kg Boden TM]	
			50-Perzentil	90-Perzentil
Brandenburg*	Acker Oberboden, Typ 0	188	< 0,001	< 0,001
Bayern***	Acker Oberboden, Typ II/III	76	0,02	0,154
Mecklenburg-Vorpommern**	Acker Oberboden, Typ A	16	0	0,016
	Acker Oberboden, Typ B	88	0	0,002
Nordrhein-Westfalen*	Acker Oberboden, Typ I	61	0,0065	0,0438
	Acker Oberboden, Typ III	41	0,0045	0,001
Rheinland-Pfalz*	Acker Oberboden, Typ 0	102	< 0,001	< 0,001
	Weinbau Oberboden, Typ 0	26	0,004	0,023

Grenzwerte: BBodSchV Vorsorgewerte: Summe 6 PCB: 28, 52, 101, 138, 153, 180:

≤ 8 % Humus = 0,05 mg/kg, > 8 % Humus = 0,1 mg/kg

*Siedlungsstrukturelle Gebietstypen: Typ 0 = ohne Gebietsdifferenzierung, Typ I = hohe Siedlungsdichte, Typ II = mittlere Besiedlungsdichte, Typ III = geringe Siedlungsdichte;

**Siedlungsstrukturelle Gebietstypen nach BfLR: Typ A = urban, Kreistypen 1 und 5, Typ B = ländl. Kreistypen 3, 4, 6, 7, 9 und Regionstypen I, II, III, Typ C = ohne Differenzierung nach siedlungsstrukturellen Gebietstypen;

*** nicht mit BfLR Einteilung identisch: Typ II = Verdichtungsraum, Typ III = ländlicher Raum

Die Gehalte der PCB in Klärschlamm und Kompost können je nach Herkunft beträchtlich variieren. Tabelle 8 gibt einen Überblick über PCB-Konzentrationen in Klärschlämmen. Für die sechs PCB-Kongenere sind in der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) Grenzwerte von jeweils 0,2 mg/kg TM angegeben.

**Tabelle 8: Zusammenstellung von PCB-Klärschlammgehalten verschiedener Autoren
(Mittelwerte in mg/kg TM), (n.n.: nicht nachweisbar)**

Stoff	MARKARD (1988)	WITTE et al. (1988a)	KAUFMANN (2002 - 2004) (zit. in DWA-Landesverband Sachsen/Thüringen, 2002-2004)	Klärschlammuntersuchungsprogramm des Landes Schleswig-Holstein 2006
PCB-28	-	n.n. - 0,28	0,009	0,006
PCB-52	-	n.n. - 0,25	0,006	0,006
PCB-101	n.n. - 0,9	n.n. - 0,22	0,007	0,014
PCB-138	n.n. - 5,0	n.n. - 0,22	0,01	0,029

Stoff	MARKARD (1988)	WITTE et al. (1988a)	KAUFMANN (2002 - 2004) (zit. in DWA-Landesverband Sachsen/Thüringen, 2002-2004)	Klärschlammuntersuchungsprogramm des Landes Schleswig-Holstein 2006
PCB-153	0,01 - 4,0	0,018 - 0,28	0,01	0,037
PCB-180	0,01 - 1,2	0,024 - 0,15	0,007	0,028

3.4.1.3 Ökotoxizität

Die akute Toxizität von PCB ist sehr niedrig. Die LD₅₀-Werte von kommerziellen PCB für Ratten, Kaninchen und Mäuse liegen zwischen 0,4 und 11 g/kg nach oraler Aufnahme (LUOTAMO 1991). LD₅₀ für Regenbogenforellen ist 0,32 µg/l bei einem NOEL von 0,01 µg/l. Erste toxische Erscheinungsformen treten eine bis drei Wochen nach der ersten Aufnahme auf. Die Toxizität hängt von Art, Geschlecht und Alter der verschiedenen Tiere ab. LD₅₀-Werte nehmen mit dem Alter zu. Viele toxische Symptome der PCB gleichen den Symptomen von PCDF und PCDD. Eines der ersten Merkmale nach Verabreichung einer relativ hohen Dosis ist starker Gewichtsverlust. Bei technischen PCB-Mischungen tritt der Tod nach einer oralen Verabreichung innerhalb von drei Tagen ein. Bei intravenöser Aufnahme ist diese Zeit noch kürzer.

Toxizität

HERTER und KÜLLING (2001) zitieren in ihrer Risikobewertung zur Abfalldüngerverwertung in der Landwirtschaft von Duquet und Rossel (1995) berechnete PNEC-Daten für einzelne PCB-Kongenerere und die PCB-Mischung Aroclor 1254 (Tabelle 9). Die aus der Summe der aufgeführten PCB-Kongeneren berechneten PNEC-Werte liegen im Vergleich zu der von der UMK (2000) als „mittel“ eingestufte terrestrische Toxizität deutlich niedriger (LfU BW, 2003).

Tabelle 9: Predicted no effect concentration (PNEC-Wert) für PCB in Böden (DUQUET und ROSSEL 1995)

PCB-Kongener	PNEC-Wert [mg/kg Boden TM]
PCB 52	0,0015
PCB 101	0,0016
PCB 118	0,0010
PCB 138	0,0006
PCB 153	0,0005
Summe PCB 52, 101, 118, 138, 153	0,0052
Aroclor 1254	0,0680

Die toxische Wirkung der PCB variiert je nach Kongener beträchtlich. Dabei ist die räumliche Anordnung der beiden Phenylringe und somit die Stellung der Chlorsubstituenten von Bedeutung. Bei chronischer Belastung mit PCB können Schäden an Leber, Milz und Niere, Augenerkrankungen, Chlorakne, Veränderungen des peripheren Nervensystems und Fetotoxizität auftreten (SPENGLER 2001). Die akute Toxizität der PCB ist gering, da sie unter normalen Umweltbedingungen außerordentlich stabil sind. Aufgrund ihrer Lipophilie erfolgt eine Anreicherung entlang der Nahrungskette im Fettgewebe (TEUFEL 1998).

Kanzerogenität und Mutagenität

Die Kanzerogenität von PCB konnte bisher nicht nachgewiesen werden, es wird jedoch angenommen, dass PCB die Tumorbildung fördern (KÖHLER et al. 1992; HEESCHEN und BLÜTHGEN 1993). Kanzerogenität, Teratogenität und Mutagenität für Summe PCB (6) sind nachgewiesen.

Endokrine Wirkungen

Typische biochemische Wirkungsweisen aufgrund von PCB sind Induktion von verschiedenen Enzymen, Regulierung von Hormonrezeptorbindungsaktivitäten, Regelung der Thyroid-Hormone, Veränderung der Enzyme, die den Vitamin A-Gehalt steuern oder Steroidhormone metabolisieren (SAFE 1994).

3.4.2 PCB 28

3.4.2.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zur Herstellung und Verwendung siehe PCBs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

PCB 28 (2,4,4'-Trichlorbiphenyl) hat einen K_{OC} von 51.300 l/kg und eine Halbwertszeit von 147 Tagen. Es hat eine Henry-Konstante von 20,7 J/mol.

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PCBs allgemein.

3.4.2.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

PCB 28 weist ein hohes Bioakkumulationsvermögen auf.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PCBs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannbreiten im Klärschlamm für PCB 28 ermittelt:

- < 0,01 – 0,017 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)
- 0,002 – < 0,005 mg/kg TM (KLÄRANLAGE DRESDEN, persönliche Mitteilung 2007)
- 0,0071 – 0,05 mg/kg TM (KLÄRSCHLAMMSTUDIE HESSEN 2001).

3.4.2.3 Ökotoxizität

PCB 28 weist eine hohe chronische Toxizität auf.

3.4.3 PCB 52

3.4.3.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zur Herstellung und Verwendung siehe PCBs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

PCB 52 (2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl) hat einen K_{OC} von 173.800,1 l/kg und eine Halbwertszeit von 254 Tagen. Es hat eine Henry-Konstante von 20,7 J/mol.

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PCBs allgemein.

3.4.3.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

PCB 52 weist ein hohes Bioakkumulationsvermögen auf. Es unterliegt nicht dem Bioabbau.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PCBs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannbreiten im Klärschlamm für PCB 52 ermittelt:

- < 0,01 – 0,031 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)
- 0,001 – < 0,005 mg/kg TM (KLÄRANLAGE DRESDEN, persönliche Mitteilung 2007)
- 0,0083 – 0,09 mg/kg TM (KLÄRSCHLAMMSTUDIE HESSEN 2001).

3.4.3.3 Ökotoxizität

PCB 52 weist eine hohe chronische Toxizität auf.

3.4.4 PCB 101

3.4.4.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zur Herstellung und Verwendung siehe PCBs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

PCB 101 (2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl) hat einen K_{OC} von 562.300 l/kg und eine Halbwertszeit von 439 Tagen. Es hat eine Henry-Konstante von 9,30 J/mol.

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PCBs allgemein. Es unterliegt nicht dem Bioabbau.

3.4.4.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

PCB 101 weist ein hohes Bioakkumulationsvermögen auf. Es unterliegt nicht dem Bioabbau.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PCBs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannbreiten im Klärschlamm für PCB 101 ermittelt:

< 0,005 – 0,2 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)

0,001 – < 0,005 mg/kg TM (KLÄRANLAGE DRESDEN, persönliche Mitteilung 2007)

0,0154 – 0,083 mg/kg TM (KLÄRSCHLAMMSTUDIE HESSEN 2001)

3.4.4.3 Ökotoxizität

PCB 101 weist eine hohe chronische Toxizität auf.

3.4.5 PCB 138

3.4.5.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zur Herstellung und Verwendung siehe PCBs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

PCB 138 (2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl) hat einen K_{OC} von 1.862.100 l/kg und eine Halbwertszeit von 757 Tagen. Es hat eine Henry-Konstante von 2,17 J/mol.

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PCBs allgemein.

3.4.5.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

PCB 138 weist ein hohes Bioakkumulationsvermögen sowie ein hohes Biomagnifikationspotential auf. Es unterliegt nicht dem Bioabbau.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PCBs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannbreiten im Klärschlamm für PCB 138 ermittelt:

- < 0,005 – 0,45 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)
- 0,011 – 0,41 mg/kg TM (MUNLV-NRW 2005)
- 0,003 – 0,006 mg/kg TM (KLÄRANLAGE DRESDEN, persönliche Mitteilung 2007)
- 0,0186 – 0,188 mg/kg TM (KLÄRSCHLAMMSTUDIE HESSEN 2001)
- 0,0271 – 0,0643 mg/kg TM (IVASHECHKIN 2006).

3.4.5.3 Ökotoxizität

PCB 138 hat eine hohe aquatische und terrestrische Ökotoxizität. Für das PCB 138 wurde eine mittlere akute Säuger-/Humantoxizität ermittelt. Bei subakuter bis chronischer Exposition ist mit immun- und neurotoxischen Wirkungen sowie Schädigungen der Leber und Nieren zu rechnen. Typische Symptome einer PCB-Exposition sind Gewichtsverlust, Thymusatrophie, Hautkrankheiten, Leberschäden, toxische Wirkungen auf die Lymphdrüsen, teratogene Effekte, toxische Wirkung auf die Reproduktion, endokrine Dysfunktion und Immuntoxizität (SAFE 1994).

Toxizität

PCB 138 weist eine hohe chronische Toxizität auf.

Kanzerogenität und Mutagenität

PCB 138 ist kanzerogen, teratogen und mutagen.

3.4.6 PCB 153

3.4.6.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zur Herstellung und Verwendung siehe PCBs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl) hat einen K_{OC} von 1.862.100 L/kg und eine Halbwertszeit von 757 Tagen. Es hat eine Henry-Konstante von 2,38 J/mol.

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PCBs allgemein.

3.4.6.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

PCB 153 weist ein hohes Bioakkumulationsvermögen auf. Es unterliegt nicht dem Bioabbau.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PCBs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannbreiten im Klärschlamm für PCB 153 ermittelt:

< 0,005 – 0,37 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLST 2006)

0,002 – < 0,005 mg/kg TM (KLÄRANLAGE DRESDEN, persönliche Mitteilung 2007)

0,003 – 0,005 mg/kg TM (KLÄRSCHLAMMSTUDIE HESSEN 2001)

0,0296 – 0,0602 mg/kg TM (IVASHECHKIN 2006).

3.4.6.3 Ökotoxizität

PCB 153 weist eine hohe chronische Toxizität auf.

3.4.7 PCB 180

3.4.7.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zur Herstellung und Verwendung siehe PCBs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl) hat einen K_{OC} von 6.309.600 l/kg und eine Halbwertszeit von 1.308 Tagen. Es hat eine Henry-Konstante von 1,03 J/mol.

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PCBs allgemein.

3.4.7.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

PCB 180 weist ein hohes Bioakkumulationsvermögen auf. Es unterliegt nicht dem Bioabbau.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PCBs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannbreiten im Klärschlamm für PCB 180 ermittelt:

< 0,005 – 0,28 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)

0,001 – < 0,005 mg/kg TM (KLÄRANLAGE DRESDEN, persönliche Mitteilung 2007)

0,0132 – 0,0136 mg/kg TM (KLÄRSCHLAMMSTUDIE HESSEN 2001)

0,0203 – 0,0547 mg/kg TM (IVASHECHKIN 2006).

3.4.7.3 Ökotoxizität

PCB 180 weist eine hohe chronische Toxizität auf.

3.4.8 PCB 118

3.4.8.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zur Herstellung und Verwendung siehe PCBs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

PCB 118 (2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl) ist schlecht in Wasser, aber gut in organischen Lösemit-teln löslich. Es hat eine Henry-Konstante von 1,16 J/mol (ALFAWEB 2008).

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PCBs allgemein.

3.4.8.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

PCB 180 weist ein hohes Bioakkumulationsvermögen auf. Es unterliegt nicht dem Bioabbau.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PCBs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurde eine Konzentrationsspannbreite von 83 – 109 µg/kg TM im Klärschlamm für PCB 118 ermittelt (BERSET, 1999).

3.4.8.3 Ökotoxizität

PCB 118 hat eine hohe chronische Toxizität.

3.5 Industriechemikalien: Bromierte Diphenylether

In der Gruppe der Industriechemikalien: Bromierte Diphenylether waren folgende Stoffe zu betrachten:

- 2,4,4',5,5'-Pentabromdiphenylether,
- 2,3',4,4',6-Pentabromdiphenylether.

3.5.1 2,4,4',5,5'- und 2,3',4,4',6-Pentabromdiphenylether

3.5.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Polybromierte Diphenylether (PBDE) werden als flammhemmende Additive in nahezu jedem Polymersystem vor allem im Baubereich eingesetzt (bromierte Flammschutzmittel). Die Produktionsmengen in Westeuropa wurden 1994 auf 32.500 t mit steigender Tendenz abgeschätzt (PETTIGREW 1993). Flammgeschützte Kunststoffe finden sich hauptsächlich in (WWF 2000):

- Elektro- und Elektronikgeräten
- Kunststoffschäumen in Polstermöbeln, Autositzen, Matratzen ...
- Baumaterialien (z. B. Dämmplatten)
- Möbeltexilien und beschichteten Textilien.

Der größte Teil aller flammgeschützten Kunststoffe erhält diese Eigenschaft durch den Zusatz von Chemikalien aus der Gruppe der bromierten Flammschutzmittel (z. B. polybromierte Diphenylether (PBDE) und Tetrabrombisphenol A (TBBPA)). Der Kernbestandteil einiger der wirksamsten Flammschutzmittel (FSM), die in der Kunststoffindustrie eingesetzt werden, ist das Element Brom. Die Wirkungsweise bromierter FSM basiert auf einer Hemmung des in der Gasphase ablaufenden Radikalkettenmechanismus der Verbrennung. Das Flammschutzmittel zerfällt bei seiner Zersetzungstemperatur unter Bildung von Bromwasserstoff (BREITUNG 2003). Der Bromwasserstoff reagiert mit den Hydroxid- und Wasserstoffradikalen zu energieärmeren und damit stabileren Halogenradikalen. Der exotherm verlaufende Verbrennungsprozess wird erschwert, wobei gleichzeitig der entzündliche Werkstoff und die umgebende Gasphase abgekühlt und so der weitere Brand verhindert wird. Als bromierte FSM kommen vorwiegend polybromierte Diphenylether (PBDE), polybromierte Biphenyle (PBB), Hexabromcyclododecan (HBCD) und Tetrabrombisphenol A (TBBPA) zum Einsatz (BREITUNG 2003). FSM können additiv verwendet werden, d. h. sie werden einem Material beigemischt (z. B. PBDE in Kunststoffen), oder sie können reaktiv verarbeitet werden, d. h. sie reagieren mit dem zu schützenden Material chemisch und werden in die Struktur der Makromoleküle eingebaut (TBBPA in Epoxidharzen) (BREITUNG 2003).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Polybromierte Diphenylether haben eine geringe Wasserlöslichkeit.

**Tabelle 10: Physikalisch-chemische Eigenschaften bromierter Diphenylether
(DATENBLATT NR. 5 2006)**

Hauptname	PentaBDE	OctaBDE	DecaBDE
Summenformel	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	C ₁₂ Br ₁₀ O
Molekulargewicht [g/mol]	564,7	801,38	959,2
Aggregatzustand	flüssig (reines PentaBDE ist fest)	fest	fest
Wasserlöslichkeit [µg/l]	13,3	0,5	< 0,1
Dichte [g/cm ³]	2,25 – 2,28	2,9	3,0 (20 °C)
Dampfdruck (21 °C) [Pa]	4,69 · 10 ⁻⁵ Pa	6,59 · 10 ⁻⁶ Pa	4,63 · 10 ⁻⁶ Pa
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	556 801	144 544	150 900
Bioakkumulation: logPow BCF (Fisch)	6,57 ~ 27 400	6,29 keine Akkumulation in Fisch	6,27 geringes Bioakkumulationspotenzial

Sorptionsverhalten

Aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften besitzen PBDE eine hohe Affinität zu Partikeln (s. Tabelle 10) und sind dementsprechend an Feststoffen analytisch nachweisbar. Man findet PBDE in Schwebstoffen und Sedimenten von Flüssen, in Biota und auch in Stäuben (BREITUNG 2003). DecaBDE dominiert in Sedimenten, Klärschlämmen und Staub, wohingegen Tetra- bis Hexakongeneren in biologischen Materialien die Hauptmenge der PBDE darstellen. Bei Versuchen zur Sorption, zur Mobilität und dem Abbau dieser Stoffe in Böden erwiesen sich PBDE als sehr stark an organische Substanz gebunden und sind dennoch einem raschen Abbau zugänglich. Nach acht Wochen wurden noch 20 – 25 % der Ausgangsmenge wiedergefunden (LfU BW 2003). Untersuchungen von KUCH et al. (2003a) zeigen, dass polybromierte Diphenylether im Gegensatz zu den Bromphenolen im Klärschlamm überwiegend an der Partikelphase adsorbiert vorliegen.

3.5.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Polybromierte Diphenylether sind nach gängiger Meinung aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes kaum von Organismen aufnehmbar, schnell eliminierbar und akkumulieren daher nicht wesentlich. Der Biokonzentrationsfaktor liegt unter 5 (BREITUNG 2003). Es gibt aber auch andere Veröffentlichungen, die PDBE ein sehr hohes Bioakkumulations- und Biomagnifikationspotenzial bescheinigen und darstellen, dass das Umweltverhalten der bromierten Diphenylether insgesamt mit dem

der PCB vergleichbar ist. In Biota wurden PBDE in Fischen (Brassen und Aale) untersucht. Während in Brassen und Aalen gleichermaßen das Isomer BDE-47 die dominierende Rolle spielt, wurde für DecaBDE in Brassen eine Konzentration von bis zu 37 ng/g Fett bestimmt, während Aale keine Befunde zeigten. Einige halogenisierte Verbindungen wie das Flammschutzmittel Tetrabrom-bisphenol A können unter anaeroben Bedingungen dehalogeniert werden und anschließend von den aeroben Mikroorganismen leichter abgebaut werden (IVASHECHKIN 2006).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität der PDBE zur Sorption an der Feststoffmatrix ist von einer Sorption der Stoffe am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

In einer Arbeit von LITZ (2002) werden PBDE in Klärschlämmen im Bereich von 5 bis maximal 70 µg/kg TM nachgewiesen (LfU BW 2003).

3.5.1.3 Ökotoxizität

Für die PDBE wurden weder Fisch- noch Gentoxizität nachgewiesen (BREITUNG 2003). Sie werden nach gängiger Expertenmeinung als nahezu inert eingestuft, eine Tatsache, die allerdings nach analytisch positiven Befunden in Humanproben und Fischen kontrovers diskutiert wird. Es wurde eine mittlere bis hohe Ökotoxizität im aquatischen Bereich und eine mittlere Ökotoxizität im terrestrischen Milieu ermittelt (BREITUNG 2003).

Toxizität

Die toxischen Eigenschaften der PBDE sind erwartungsgemäß nicht einheitlich. Die kommerziell erhältlichen Produkte Deca- und Octabromdiphenylether zeigen keine akute toxische Wirkung (BREITUNG 2003). Kommerziell erhältliche pentabromierte Diphenylether-Produkte bestehen aus 50 – 60 % 2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE 99) und zu 24 – 38 % aus 2,2',4,4'-TetraBDE (BDE 47). Die toxikologischen Eigenschaften dieser beiden Hauptkomponenten sind sehr unterschiedlich (BREITUNG 2003). Während das Penta-Isomer kaum Akkumulationseigenschaften zeigt (BCF 72), wird das Tetra-Isomer schnell absorbiert und langsam eliminiert.

Bromierte organische Verbindungen gelten allgemein als potente Hemmer von Thyroxin. Inwieweit diese Wirkung beim Menschen und bei Säugern relevant ist, ist allerdings noch fraglich. Ferner werden diesen Verbindungen auch potenzielle Einflüsse auf die Sexualhormone und östrogene Wirkungen zugesprochen. Ökotoxikologische Daten der Verbindungsklasse der PBDE sind im Augenblick nur in sehr geringem Umfang zugänglich, eine Bewertung ist daher nur sehr schwer möglich (BREITUNG 2003). Da Werte für LOAEL von 1 mg/kg/d für das Tetrabrom-Isomer angegeben werden, wohingegen der NOAEL für das Decabrom-Isomer bei 1.000 mg/kg/d liegt, ist es unumgänglich, dass bei einer Risikoabschätzung nie von PBDE im Allgemeinen gesprochen werden darf, sondern die zu bewertende Verbindung explizit genannt werden muss (BREITUNG 2003). Ge-

nerell gilt: Die Toxizität nimmt mit abnehmendem Bromierungsgrad zu (BREITUNG 2003). Für PBDE wurde eine geringe akute Säuger-/Humantoxizität ermittelt. Bei längerer Exposition kommt es zu Neuro- und Entwicklungstoxizität, Schädigung der Leber und der Schilddrüse. Obwohl mehr und mehr Anreicherungspfade für bromierte FSM in Mensch und Tieren gefunden werden, gibt es bislang kaum Informationen zu konkreten Auswirkungen der Stoffe auf die Gesundheit.

Endokrine Wirkungen

Für einige Vertreter der bromierten Flammschutzmittel liegen deutliche Hinweise aus Tierversuchen über ihre hormonelle Wirksamkeit vor, über die sie in den Schilddrüsenstoffwechsel eingreifen und Entwicklungs- sowie Verhaltensstörungen auslösen können (WWF 2000).

Das Tetra-Isomer der Polybromierten Diphenylether wird als endokrin wirksam beschrieben. Es zeigt einen BCF von > 10.000. Diese Wirkung beruht nach der gängigen Meinung auf einem Effekt auf das Thyroid Hormonsystem, basierend auf der Strukturähnlichkeit des 2,2',4,4'-TetraBDE zum Schilddrüsenhormon Thyroxin, wobei noch keine ausreichende Klarheit besteht, ob diese Effekte nicht durch die hydroxylierte Spezies der TetraBDE verursacht werden (BREITUNG 2003).

3.6 Industriechemikalien: Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW)

In der Gruppe der Industriechemikalien: Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW) war folgender Stoff zu betrachten:

- Trichlormethan.

3.6.1 Trichlormethan

3.6.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Trichlormethan (TCM) wird durch thermische Chlorierung oder katalytische Oxychlorierung von Methan hergestellt. TCM entsteht als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW), Treibgasen und Kunststoffen, Anaesthetika, Pharmaka und Feuerlöschmitteln (RÖMPP 1972-1988). Früher kam es als Begasungsmittel und Insektizid zum Einsatz, während es heute eine wichtige Rolle als Lösemittel für Öle, Harze und Kautschuk spielt. Der Hauptanteil der TCM-Produktion wird zur Produktion von Chlordifluormethan verwendet. Chlordifluormethan kommt in Kühlsystemen und zur Herstellung von Chlorfluorhydrocarbon zum Einsatz (ICPR 1992). Deuteriertes Chloroform (CDCl_3), auch Deuteriochloroform genannt, findet bei der NMR-Spektroskopie als meistgebrauchtes Lösungsmittel Verwendung.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

TCM ist eine farblose, nicht entflammbare, flüchtige Flüssigkeit von süßlichem Geruch (BUA-STOFFBERICHT 1 1993). Es hat eine größere Dichte als Wasser und ist nur wenig darin löslich. Chloroform ist in Wasser wenig, in Alkohol, Ether, Benzin, Benzol, Aceton, Fetten, Ölen leicht löslich. Unter dem Einfluss von Licht und Sauerstoff geht Chloroform allmählich in Phosgen und HCl über.

Sorptionsverhalten

Die Akkumulation von TCM in Schwebstoffen und Sedimenten ist aufgrund der Sorptionskoeffizienten (K_{oc}) von bis zu 650 l/kg als nicht relevant einzustufen.

3.6.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Der Biokonzentrationsfaktor (BCF-Wert) von 8 bei Fischen weist darauf hin, dass eine Bioakkumulation nicht bzw. nur begrenzt gegeben ist und als nicht relevant eingestuft werden kann (FRIMMEL 2001).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Der mikrobielle Abbau der LHKW in Abwasserbehandlungsanlagen wird in starkem Maße durch die jeweiligen Milieubedingungen gesteuert. Für die anaerobe reduktive Dechlorierung und die aerobe Oxidation der LHKW benötigen die Bakterien spezifische Cosubstrate.

3.6.1.3 Ökotoxizität

TCM wirkt akarizid und fungizid. TCM zeigte besonders gegenüber den Fischen eine hohe Toxizität und erwies sich gegenüber den Algen als weniger toxisch.

Toxizität

Die Dämpfe verursachen Bewusstlosigkeit und heben die Schmerzempfindung auf. Wegen der toxischen Wirkung auf Herz, Leber und andere innere Organe wird TCM heute aber nicht mehr als Narkosemittel angewendet

Kanzerogenität und Mutagenität

Viele dieser Substanzen besitzen ein kanzerogenes und mutagenes Potenzial für Organismen in aquatischen Lebensgemeinschaften sowie auch für Nutztiere und den Menschen. TCM gilt als Stoff mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potenzial (Kategorie IIIb der krebserzeugenden Arbeitsstoffe).

3.7 Industriechemikalien: Weichmacher

In der Gruppe der Weichmacher waren folgende Stoffe zu betrachten:

- Diethylhexylphthalat (DEHP)
- Tri-iso-butylphosphat.

3.7.1 Diethylhexylphthalat

3.7.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Sie dienen als Löse- und Dispersionsmittel in Lacken und Farben sowie als Bestandteil von Kosmetika und Schmiermitteln. Bei der Herstellung überwiegen mengenmäßig die längerkettigen Homologe wie Diisonylphthalat und **Diethylhexylphthalat (DEHP)**.

Außerdem wird DEHP für die Herstellung von PVC sowie für die Produktion von Farben, Lacken, Dispersionen, Zellulose, Polyesterol, Kautschuk, Schmiermitteln, in der Pharmaindustrie sowie in der Sprengmittelherstellenden Industrie verwendet (RÖMPP 1995; KOCH 1991). Mit 250 kt in Deutschland und fast 600 kt in Europa gehört diese Komponente zu den Verbindungen, die im Vergleich mit anderen Industrie- und Prozesschemikalien in größeren Mengen hergestellt werden (DVGW 2003).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Phthalate sind farblose, schwer flüchtige, fast geruchlose Flüssigkeiten, die in Wasser kaum, in Öl/Fett dagegen gut löslich sind. DEHP hat einen $\log K_{OW}$ -Wert von 7,5 und einen Siedepunkt von 230 °C.

Sorptionsverhalten

Aussagen über die Sorptionseigenschaften liefert der K_{OC} -Wert von 63.100 und 888.000 l/kg. Der hohe K_{OC} -Wert zeigt, dass DEHP eine starke Neigung zur Bindung an Sorbentien besitzt (DATENBLATT NR. 12 2006).

3.7.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Insbesondere in aquatischen Organismen ist DEHP durch eine relativ hohe Bioakkumulationsrate charakterisiert (KOCH 1991). Bei terrestrischen Organismen ist die Bioakkumulation vergleichsweise geringer. Für DEHP wurden Biokonzentrationsfaktoren ≥ 100 bis ≥ 100.000 nachgewiesen. Es hat ebenfalls ein hohes Biomagnifikationspotenzial.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Über die Eliminierung von Weichmachern auf der Basis von Phthalsäurediestern im Verlauf der Abwasseraufbereitung und ihren Verbleib im aquatischen Milieu gibt es bislang nur wenige Erkenntnisse (DVGW 2003). Eine dänische Studie ergab eine fast vollständige Eliminierung von DBP und BBP in Kläranlagen, während DEHP nur zu 25 – 75 % vermindert wurde. 20 – 45 % des DEHP reicherten sich im Schlamm an (HOFFMANN 1996).

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Die jahrelange Massenproduktion und die breiten Anwendungsbereiche haben zusammen mit einer hohen Persistenz zu einer ubiquitären Verteilung dieses Stoffes in der Umwelt geführt. Demzufolge wird DEHP in nahezu jeder Klärschlammprobe nachgewiesen. Gemäß KÖRDEL et al. (2007) ist ersichtlich, dass die Gehalte von DEHP enormen Schwankungsbreiten unterliegen, im Mittel allerdings der auf EU-Ebene diskutierte Grenzwertvorschlag von 100.000 µg/kg TM (so auch vom UBA übernommen) deutlich unterschritten wird. In einem Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes (KOLLOTZEK et al. 1998) wurden in 53 kommunalen Klärschlämmen aus dem ganzen Bundesgebiet DEHP-Werte zwischen 7,4 und 145 mg/kg TM (Mittelwert: 45 mg/kg TM) ermittelt (LfU BW 2003).

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannweiten im Klärschlamm für Diethylhexylphthalat ermittelt:

0,369 – 35,8 mg/kg TM	(KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)
0,93 – 110 mg/kg TM	(MUNLV-NRW 2004)
Mittelwert: 27,5 mg/kg TM	(MUNLV-NRW 2004)
Median: 22 mg/kg TM	(MUNLV-NRW 2005)
1 – 1.000 mg/kg TM	(SCHÖNBERGER 1990)
27,0 – 56,0 mg/kg TM	(KÖRDEL et al. 2004)
Mittelwert: 0,18 – 320 mg/kg TM	(DWA 2005)
Mittelwert: 14,1 mg/kg TM	(KÖRDEL et al. 2004)
0,5 – 0,103 mg/kg TM	(KÖRDEL et al. 2004)
Mittelwert: 27,0 mg/kg TM	(KÖRDEL et al. 2004)
Median: 77 mg/kg TM	(IVASHECHKIN 2006).

3.7.1.3 Ökotoxizität

Im aquatischen Milieu ist die Ökotoxizität von DEHP hoch. Im Gegensatz dazu weist es eine mittlere terrestrische Ökotoxizität auf. Die akute Toxizität von DEHP (vgl. BUA 1986; BROOK et al. 1991; LUNDBERG et al. 1992; LUNDBERG und NILSSON 1994; NORDIC COUNCIL 1996) wird generell als gering bewertet. LC₅₀-Werte (96 h) liegen unter 10 mg/l. Dies betrifft Mikroorganismen, bei denen eine verminderte mikrobielle Aktivität in Kläranlagen und im Sediment beobachtet wird. Di-2-ethylhexylphthalat hat sich in zahlreichen Tierversuchen, unabhängig von der gewählten Applikationsart, als Verbindung von sehr geringer akuter Toxizität erwiesen. In validen tierexperimentellen Testungen am Kaninchenauge (u. a. nach OECD 405) wirkte unverdünntes Di-2-ethylhexylphthalat nicht reizend.

Toxikologische Daten aus verschiedenen Tests:

DEHP (UBA, Phthalate, S.18)

LC₅₀ (*Daphnia magna*, 48 h): >0,156- >0,32 mg/l

LC₅₀ (*Daphnia pulex*, 48 h): 0,133 mg/l

NOEC (*Daphnia magna*, 21 h): 0,158 mg/l
LOEC (*Daphnia magna*, 21 h): 0,811 mg/l
LC₅₀ (*Mysiodopsis bahia*, 96 h): > 0,37 mg/l
LC₅₀ (*Nitrocra spinipes*, 96 h): > 300 mg/l
NOEC (*Daphnia magna*, 21 d): 0,077 - 0,64 mg/l
NOEC (*Penaeus vannamei*, 14 d): > 1000 g/kg Essen
NOEC (*Mysiodopsis bahia*, 28 d): > 0,5 mg/l.

Toxizität

DEHP weist eine geringe Säuger-/Humantoxizität auf.

Kanzerogenität und Mutagenität

Es wird vermutet, dass DEHP kanzerogen ist. Die Teratogenität von DEHP ist erwiesen. DEHP ist reproduktionstoxisch.

Endokrine Wirkungen

DEHP ist hormonell wirksam.

3.7.2 Tri-iso-butylphosphat

3.7.2.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Tri-iso-butylphosphat kann aus Phosphorylchlorid und Butanol hergestellt werden. Tri-iso-butylphosphat wird als Weichmacher für Celluloid, Nitrocelluloselacke und Kunststoffe verwendet sowie als Extraktionsmittel bei der Isolierung von Seltenerdmetallen und bei der Aufarbeitung von Kernbrennstoffen, z. B. beim Thorex- und Purex-Verfahren. Tri-iso-butylphosphat wird außerdem als Hilfsmittel bei der Papier- und Textilherstellung verwendet (GREIM 2000). Des Weiteren wird Tri-iso-butylphosphat in Hydraulikflüssigkeiten, als Entschäumer für Beton und als Textilhilfsmittel benutzt (BUA-STOFFBERICHT 108).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Tri-iso-butylphosphat ist eine wasserhelle, fast geruchfreie Flüssigkeit, die schwer löslich in Wasser und mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist.

Sorptionsverhalten

Tri-iso-butylphosphat neigt nicht zur Sorption am Feststoff.

3.7.2.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Die biologische Abbaubarkeit beträgt ca. 60 – 70 % in 28 Tagen. Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log P_{ow}$) beträgt 3,6. Aufgrund des Verteilungskoeffizienten

n-Octanol/Wasser ist eine Anreicherung in Organismen möglich (SDB TRI-ISO-BUTYLPHOSPHAT 2007).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zum Verhalten von Tri-iso-butylphosphat während der Abwasserbehandlung gibt es bisher in der Literatur keine Informationen.

3.7.2.3 Ökotoxizität

Tri-iso-butylphosphat ist von geringer akuter Toxizität. Die Symptome bei Ratten nach akuter, vierstündiger Inhalation von Tri-iso-butylphosphat weisen bei 5.140 mg/m^3 (Aerosol) auf eine lokale Reizwirkung am Atemtrakt hin. Die akute orale LD_{50} -Werte für die Ratte lag in verschiedenen Studien im Bereich $> 5.000 \text{ mg/kg KG}$. In einer Studie an weißen Neuseeländer-Kaninchen lag die akute dermale LD_{50} bei $>5.000 \text{ mg/kg KG}$ (MONSANTO 1989a und b). Tri-iso-butylphosphat ist schädlich für Fische und folgende Parameter liegen für diesen Stoff vor (SDB TRI-ISO-BUTYLPHOSPHAT 2007):

- $EC_{50} > 100 \text{ mg/l}$ (Belebtschlamm (*Pseudomonas putida*))
- $EC_{50/24 \text{ h}} 10 - 100 \text{ mg/l}$ (Wasserfloh (*Daphnia magna*))
- $EC_{50/72 \text{ h}} 10 - 100 \text{ mg/l}$ (Alge (*Scenedesmus subspicatus*))
- $LC_{50/96 \text{ h}} 10 - 100 \text{ mg/l}$ (Goldorfe (*Leuciscus idus*)).

Toxizität

Tri-iso-butylphosphat ist von geringer akuter Toxizität. Tri-iso-butylphosphat übt eine Reizwirkung auf Haut und Schleimhäute aus.

3.8 Industriechemikalien: Aromatische und Aliphatische Amine

In der Gruppe der Aliphatischen Amine waren folgende Stoffe zu betrachten:

- Dimethylamin (DMA)
- Diethylamin.

3.8.1 Dimethylamin

3.8.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Dimethylamin ist ein natürliches Zersetzungsprodukt von Eiweißstoffen in Hefe, Käse und lebenden Organismen, beispielsweise Fischen. Daneben findet Dimethylamin auch in der chemischen Industrie bei der Herstellung von Fungiziden, Herbiziden, Antioxidanzien, Detergenzien und Pharmazeutika Verwendung (RÖMPP 1995).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Dimethylamin ist ein farbloses, brennbares Gas mit intensivem Geruch. Es löst sich sehr gut in Wasser und bildet damit eine Base. Es besitzt eine molare Masse von 45,08 g/mol und einen Dampfdruck von 1.688 hPa (SDB DIMETHYLAMIN 2006).

Sorptionsverhalten

Der Adsorptionskoeffizient von DMA ist stark von der Porosität der Sedimente abhängig. DMA wird schnell an Feststoffen sorbiert (ca. 50 % innerhalb von 2 h), die Sorption ist nur zu ca. 80 % reversibel (nach 72 h). Die Konzentration des austauschbar und fest gebundenen DMA in den Sedimenten ist höher als dessen Konzentration im jeweiligen Porenwasser. Tendenziell wächst der Anteil des festgebundenen gegenüber dem austauschbaren Amin mit dem C_{org} -Anteil des Sediments (LUB 2003).

3.8.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Biotransformation und Bioabbau sind die wesentlichen Umsetzungswege von DMA. Für DMA wurde unter der Voraussetzung einer adaptierten mikrobiellen Biomasse eine schnelle bis sehr schnelle biologische Abbaubarkeit nachgewiesen. Das Bioakkumulationspotenzial des DMA wird allgemein als niedrig eingestuft (LUB 2003).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Für DMA liegen nur Aussagen zur Trinkwasseraufbereitung vor. In Modellversuchen konnte eine weitgehende Eliminierung dieser Stoffe während der Trinkwasseraufbereitung festgestellt werden (BUNNEMANN 1998). Einige Einschränkungen müssen jedoch gemacht werden. Beispielsweise kann sich Methylamin als Desinfektionsnebenprodukt bilden (BUNNEMANN 1998). Auch andere Amine können bei einzelnen Aufbereitungsschritten aus der Huminstoffmatrix des Rohwassers in Spuren entstehen.

3.8.1.3 Ökotoxizität

Dimethylamin kann den pH-Wert wässriger ökologischer Systeme verändern. Dimethylamin ist in die Wassergefährdungsklasse 2 (wassergefährdend) eingestuft (SDB DIMETHYLAMIN 2006).

Toxizität

Eine Reizung der Lunge und der oberen Atmungsorgane führt zu Rhinitis, Rachenschleimhautentzündung und Lungenentzündung. Durch Dimethylamin können Hautentzündung, Augenreizung, Hornhautödem und Verätzungen erzeugt werden (SDB DIMETHYLAMIN 2006). Sekundäre Amine sind grundsätzlich toxikologisch relevant, da sie bereits im Spurenbereich mit Nitrit zu den stark karzinogenen Nitrosaminen reagieren können.

3.8.2 Diethylamin

3.8.2.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Diethylamin wird bei der Herstellung von Kautschuk- und Textilchemikalien, Kunstharz, Farbstoffen, Insektiziden und Pharmaka verwendet.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Die leichtentzündliche, farblose Flüssigkeit hat einen stechenden Geruch. Gemische des Stoffes und der Luft sind explosibel. Da das Gas schwerer als die Luft ist, kann es sich am Boden ausbreiten. Somit ist auch eine Fernzündung möglich. Beim Erhitzen zersetzt sich der Stoff und bildet dabei toxische Dämpfe (Stickoxide). Die mittelstarke Base reagiert mit starken Oxidationsmitteln. Dabei besteht immer akute Brand- und Explosionsgefahr. Die Molmasse beträgt 73,1 g/mol und der Dampfdruck 256 hPa bei 20 °C (REBMANN 2008).

Sorptionsverhalten

Der Adsorptionskoeffizient von Diethylamin ist stark von der Porosität der Sedimente abhängig. Diethylamin ist gut wasserlöslich.

3.8.2.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Für Diethylamin wurde eine schnelle bis sehr schnelle biologische Abbaubarkeit nachgewiesen. Das Bioakkumulationspotenzial des Diethylamin wird allgemein als niedrig eingestuft (LUB 2003).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Es gibt bislang noch relativ wenig Ergebnisse zum Vorkommen von Aminen in Oberflächen- und Trinkwasser, da die hierzu notwendige Spurenanalytik erst seit wenigen Jahren zur Verfügung steht.

3.8.2.3 Ökotoxizität

Diethylamin ist von ökotoxikologischer Relevanz.

Toxizität

Der Stoff kann inhalativ oder oral aufgenommen werden und ätzt die Haut, die Augen und die Atemwege. Bereits bei einer Temperatur von 20 °C kommt es sehr schnell zu einer toxischen Kontamination der Luft. An den Augen kommt es zu Rötungen, Schmerzen, schweren Verbrennungen und Sehbeeinträchtigungen. Auf der Haut bewirkt der Stoff Rötungen, Schmerzen, Verbrennungen und eine Blasenbildung. Nach einer inhalativen Aufnahme treten Halsschmerzen, ein brennendes Gefühl, Husten, thorakale Schmerzen und eine Dyspnoe auf. Die Symptome können verzögert auftreten. Als schlimmste inhalatorische Folge kann ein toxisches Lungenödem auftreten (REBMANN 2008).

Kanzerogenität und Mutagenität

Sekundäre Amine sind grundsätzlich toxikologisch relevant, da sie bereits im Spurenbereich mit Nitrit zu den stark karzinogenen Nitrosaminen reagieren können.

3.9 Aromatische Amine

3.9.1 Anilin

3.9.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Technisch wird **Anilin** durch Reduktion von Nitrobenzol hergestellt. Neuerdings wird Anilin technisch auch durch Ammonolyse von Phenol gewonnen (Halcon-Prozess, Japan). Technisches Anilin ist als sogenanntes Anilinöl im Handel, reinstes, z. B. zur Herstellung von Anilinblau verwendetes Anilin wird als Blauöl oder Blauanilin bezeichnet, dagegen besteht das zur Fuchsin-Fabrikation verwendete Rotanilin oder Rotöl aus einem Gemisch von etwa gleichen Teilen Anilin oder/und p-Toluidin. Anilin ist ein wichtiges Ausgangsmaterial bei der Synthese von Farbstoffen, Kunstfasern, Pharmazeutika und Sulfonamiden, Isocyanat-Kunststoffen, Kautschukchemikalien (Alterungsmitteln und Vulkanisationsbeschleunigern), Photochemikalien (Hydrochinon), Cyclohexylamin und es wird als Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Im Laboratorium ist Anilin für die Herstellung von Diazonium-Salzen bedeutsam (RÖMPP 1995). Es dient außerdem zur Herstellung von Kautschuk und Medikamenten.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Anilin (auch Phenylamin, Aminobenzol) ist eine ölige, farblose bis bräunliche Flüssigkeit, die in Wasser mäßig löslich, in Alkohol, Ether, Schwefelkohlenstoff, Fetten und ätherischen Ölen dagegen leicht löslich ist. Anilin brennt mit stark rußender Flamme. Mit starken Mineralsäuren bilden sich Anilinsalze. Mit Salzsäure entsteht Anilinhydrochlorid, das im Labor zum Nachweis von Lignin dient. Anilin vermag manche sonst schwerlöslichen Stoffe aufzulösen. Viele Anilinderivate sind gut bis mäßig wasserlöslich. So lösen sich beispielsweise in einem Liter Wasser bei 293 K 34 g Anilin.

Sorptionsverhalten

Die Adsorption von Anilin an Tonmineralen ist mäßig (WINKLER 2007). Der Verteilungskoeffizient $\log K_{OC}$ beträgt für Klärschlamm 1,74 und für Boden 2,07 (VO (EG) NR. 440/2008).

3.9.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Viele Anilinderivate sind gut bis mäßig wasserlöslich sowie bio- und geoakkumulierbar. Bei einem mikrobiellen Abbau von Huminstoffen, Nitroaromaten (z. B. aus Altlasten) oder Pflanzenschutzmitteln in der Umwelt können ebenfalls Anilinderivate gebildet werden (s. ROTH 1985, Bd. III: Verzeichnis der Metabolite von Pflanzenschutzmitteln).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Eliminationsmöglichkeiten bezüglich Anilin wurden von verschiedenen Autoren wie TALENS et al. (1998), ALMEIDA und TALENS-ALLESSON (2006), PATON-MORALES und TALENS-ALLESON (2002) beschrieben. Die Elimination erfolgt mittels adsorptiver Flockung unter Nutzung organischer Flockungsmittel (ALMEIDA & TALENS-ALLESSON 2006).

3.9.1.3 Ökotoxizität

Der LC₅₀-Wert von Anilin für Fische beträgt etwa 20 bis 40 mg/l (Goldorfe).

Toxizität

Anilin ist ein starkes Blutgift. Es beeinflusst den Blutfarbstoff (Hämoglobin-Bildung) und zerstört die roten Blutkörperchen; es besteht die Gefahr der Hautresorption. Größere Anilindosen rufen Lähmungen oder den Tod durch Atemstillstand hervor.

Kanzerogenität und Mutagenität

Es ist ein Stoff mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potenzial (Kanzerogen Kategorie 3).

3.10 Biogene, geogene und anthropogene organische Verbrennungsprodukte

In der Gruppe der biogenen, geogenen und anthropogenen organischen Verbrennungsprodukte waren folgende Stoffe zu betrachten:

- Fluoranthen (FLA)
- Benzo-(a)-pyren (BaP)
- Benzo-(b)-fluoranthen (BbFLA)
- Indeno-(1.2.3-cd)-pyren
- Anthracen (ANT)
- Benzo-(g,h,i)-perylene
- Benzo-(k)-fluoranthen
- Benz-(a)-anthracen (BaANT)

Zuerst erfolgt eine allgemeine Darstellung zu den oben genannten PAKs entsprechend der üblichen Einteilung. Anschließend werden zu den einzelnen PAKs Daten, soweit sie vorhanden waren, beschrieben.

3.10.1 PAKs

3.10.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

PAKs entstehen, wenn organische Stoffe höheren Temperaturen (> 700 °C) ausgesetzt sind oder wenn sie unvollständigen Verbrennungen unterliegen. Sie stellen Produkte der unvollständigen Verbrennung organischer Substanzen bei natürlichen (Waldbrände, Vulkanismus, Inkohlung) und

anthropogenen (Abgase von Kraftwerken und Fahrzeugmotoren, Schwelprozesse bei der Kohleveredlung, Müllverbrennung) Prozessen dar. Jegliche Art von Verbrennungs- und Pyrolyseprozessen stellt damit eine potenzielle Emissionsquelle dar. PAK sind inzwischen über den Luftpfad ubiquitär verbreitet (LfU BW 2003).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Die Dichte liegt in der Nähe von Wasser ($\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$) und die Wasserlöslichkeit beträgt etwa 0,2 bis 0,3 mg/l (298 K).

Die Stoffgruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe gehört zu den am besten untersuchten Verbindungsklassen in der Umweltanalytik. Die PAK bestehen aus mindestens zwei oder mehr kondensierten Benzolringen, enthalten im Molekül lediglich Kohlenstoff- und Wasserstoffatome und umfassen mehrere 100 Einzelverbindungen (LfU BW 2003). Einzelne Wasserstoffatome können dabei durch funktionelle Gruppen substituiert sein. Auch entsprechende Heterocyclen werden zu den PAK gezählt; von besonderer Bedeutung sind stickstoff-, sauerstoff-, bzw. schwefelhaltige Aromaten (N-PAK, O-PAK bzw. S-PAK). Dabei ist in der Regel nur je ein C-Atom durch ein Heteroatom ersetzt (NISHIOKA et al. 1986, SCHMIDT et al. 1988). Es wurden aber auch gemischte S- und N-Aromaten gefunden. Gemeinsam ist allen PAK eine mäßige bis sehr geringe Wasserlöslichkeit und eine meist hohe biologische Resistenz. Ihre umweltchemische Bedeutung liegt in ihrer ubiquitären Verbreitung in allen Umweltkompartimenten (FLIEGNER und REINIRKENS 1993). PAK zählen zu den ausgesprochen stark wassergefährdenden Stoffen. Mit zunehmender Anzahl an polycyclischen Ringen im Molekülverband nimmt ihre Wasserlöslichkeit ab, dafür ihre Fähigkeit zur Anlagerung an die Schwebstofffraktion stark zu.

Sorptionsverhalten

Adsorbiert an Staub- und Rußpartikeln werden PAK über große Strecken transportiert und ubiquitär verteilt. Sie werden im Boden stark adsorbiert, bevorzugt an den Huminstoffen des Bodens. Adsorbiert an Kolloide (z. B. Huminstoffe) können PAK trotz der starken Adsorption im Boden mit dem Bodenwasser verlagert werden. Über Niederschläge, Abschwemmungen und Abwässer gelangen PAK in die Gewässer. PAK kommen im Wasser überwiegend ungelöst vor, wobei sie an Feststoffen adsorbiert sind.

Im Boden wird die Bioverfügbarkeit durch Sorption an Partikel verringert. Je höher kondensiert die PAK sind, desto stärker werden sie von Bodenpartikeln festgelegt. PAK können durch Lösen in organischen Co-Kontaminanten und durch Assoziation mit gelösten Huminstoffen mobilisiert werden. MEANS et al. (1980) stellten in ihrer Untersuchung zum Adsorptionsverhalten von PAK eine signifikante Beziehung zwischen dem Freundlichkoeffizienten K_f und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden fest, während die anderen Eigenschaften der untersuchten Substrate (z. B. pH-Wert, Kationenaustauschkapazität, Bodenart) keine Beziehung zu K_f aufwiesen. TEBAAAY et al. (1992) untersuchten das Sorptionsverhalten von PAK in drei verschiedenen Oberböden. Während

bei Parabraunerde und Plaggenesch eine deutliche Beziehung zwischen K_f -Wert und Wasserlöslichkeit der jeweiligen PAK-Einzelsubstanz besteht, ist dies bei der Braunerde nicht der Fall. Generell sind die untersuchten PAK jedoch stark an die Bodenmatrix gebunden, es verblieben nur 0,005 - 0,2 % in der Lösungsphase. Die Mobilität und die biologische Verfügbarkeit der von TEBAAY et al. (1992) untersuchten PAK steigt in der Reihenfolge BaP < BbFLA < BaANT < FLA < PHE = ANT an.

3.10.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

PAK sind in Wasser praktisch nicht oder nur sehr gering löslich und sind biologisch schwer abbaubar. Die mikrobielle Umsetzung wird durch die schlechte Wasserlöslichkeit und durch die Molekülgröße limitiert. Bislang konnte lediglich für Naphthalin eine alleinige Nutzung als Kohlenstoff- und Energiequelle durch Mikroorganismen nachgewiesen werden. PAK mit mehr als vier Ringen können nur bei Anwesenheit anderer organischer Nährstoffe angegriffen werden. PAK mit mehr als fünf Ringen werden nach heutiger Kenntnis nicht mikrobiell angegriffen. Biotische Abbauprozesse erfolgen in der Regel unter aeroben Bedingungen durch Mikroorganismen.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Im Allgemeinen werden die PAK durch mineralische und organische Bodenbestandteile adsorbiert und verhalten sich sehr immobil. Der mikrobielle Angriff auf die PAK ist beschränkt und hängt u. a. auch von der Anzahl der Ringsysteme ab. Je größer das PAK-Molekül, umso geringer ist die mikrobielle Abbaubarkeit.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Zum Vergleich sind die Hintergrundwerte, die der LABO für ausgewählte PAK in Deutschland ermittelt hat, in Tabelle 11 dargestellt (LABO 2003).

Tabelle 11: Hintergrundwerte der PAK im Vergleich zu PCB (LABO 2003)

	Σ PCB ₆ [µg/kg]	Σ PAK ¹ [µg/kg]						
			B(a)P	PH	FLA	PY	Bpe	CH
Acker Grünland Oberboden								
50-Perzentil	-	321	8	49	54	21	-	20
90-Perzentil	-	847	49	659	351	112	-	51
Wald Auflage								
50-Perzentil	68	556	15	66	96	24	7	15
90-Perzentil	546	2060	90	573	555	305	121	188
Wald Oberboden								
50-Perzentil	11	666	19	187	60	20	8	6

	Σ PCB ₆	Σ PAK ¹						
	[µg/kg]	[µg/kg]	B(a)P	PH	FLA	PY	Bpe	CH
90-Perzentil	67	1590	300	640	356	132	56	75

¹ PAK-Summe (B(a)P, BPe, CH, FLA, PH, PY)

In Klärschlämmen ist fast immer das gesamte Spektrum der polykondensierten Aromaten vorhanden. Eine Zusammenstellung von Werten ist in Tabelle 12 präsentiert. KOLLOTZEK et al. (1998) fanden bei 53 untersuchten Klärschlämmen aus ganz Deutschland Werte von 1,0 – 25,6 mg/kg TM (Mittelwert: 6,9 mg/kg TM). In Böden wurde bei der Ausbringung von vorschriftsmäßigen Klärschlammengen bisher keine Anreicherung nachgewiesen (WITTE et al. 1989). Eine Aufnahme durch oberirdische Pflanzenteile erfolgt bevorzugt über den Luftpfad.

Tabelle 12: Gehalte von PAK in Klärschlämmen [mg/kg TM]

Stoff(-gruppe)	RIPPEN (1989)	MARKARD (1988)	WITTE et al. (1988a,b)	SCHÖNBERGER (1990)
PAK	-	-	-	20 PAK : 3 - 300
Naphthalin	0,02 - 6.610	-	-	-
Phenanthren	0,89 - 44	-	-	-
Anthracen	0,065 - 5,8	-	-	-
Fluoranthren	0,5 - 60	0,1 - 43	0,54 - 7,67	-
Pyren	1,7 - 6,9	0,1 - 35	-	-
Benzo(a)anthracen	0,92 - 3,2	-	-	-
Benzo(a)pyren	0,1 - 15	0,01 - 40	0,29 - 2,0	0,1 - 8
Benzo(b)fluoranthren	-	-	0,29 - 1,8	-
Benzo(k)fluoranthren	0,1 - 6,5	-	0,15 - 1,0	-
Benzo(g,h,i)perylen	< 0,1 - 9	n.n. - 31	< 0,1 - 3,4	-
Indeno(1,2,3,cd)pyren	0,2 - 8	0,01 - 23	0,24 - 2,08	-

n.n. - nicht nachweisbar

3.10.1.3 Ökotoxizität

Mikroorganismen nehmen PAK aktiv oder passiv durch die Außenmembran auf; der Transport durch die Membran hängt entscheidend von deren Beschaffenheit sowie der Beschaffenheit der Chemikalie ab (ECETOC 1990). Im Boden lebende Organismen sind am ehesten exponiert über die Inhalation kontaminierter Bodenluft (Ratten, Mäuse, Maulwürfe), Hautkontakt und/oder direkte Aufnahme von kontaminierter tierischer oder pflanzlicher Nahrung, Bodenpartikeln, Wasser und

Luft (Arthropoden, Nematoden und Regenwürmer) (ECETOC 1990). Der dominante Expositionsweg ist - ähnlich wie beim Menschen - in der Regel die Aufnahme mit der Nahrung (ECETOC 1990). Alle Tiere können zudem vor oder nach der Geburt indirekt exponiert werden über den Transfer von Kontaminanten vom mütterlichen Gewebe in die Nachkommenschaft, Vögel und Reptilien über die Akkumulation in Eiern, Säugetiere über die Plazenta und die Muttermilch (ECETOC 1990).

Toxizität

Da eine Exposition gegenüber PAK eher in geringen aber kontinuierlichen Mengen wahrscheinlich ist, zeigen sich vor allem chronische Symptome. Zu diesen zählen Teratogenität (LOEL = 300 mg/(kg·d)), Maus, 8 d, Reproduktionstoxizität), Respirationstoxizität (entsprechend Human-Luftkonzentration von 53 mg/m³), eine sensibilisierende Wirkung und allergische Reaktionen (HASSAUER et al. 1993).

Kanzerogenität und Mutagenität

Einige Vertreter der PAK sind stark karzinogen (z. B. Benzo(a)pyren). Bei den PAK 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracen, Benzo(a)pyren, Dibenzo(ai)pyren, Dibenzo(ai)-acridin, 2-Methylcholanthren, Dibenzo(ah)pyren, Benzo(b)fluoranthen wurden starke karzinogene Wirkungen festgestellt. Die Verbindungen Fluoranthen, Benz(a)anthracen, Chrysen und Benz(a)pyren wirken mutagen. Weitere PAK sind schwach bzw. nicht kanzero- und mutagen.

Endokrine Wirkungen

PAK sind endokrin wirksam.

3.10.2 Fluoranthen

3.10.2.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zu Herstellung und Verwendung siehe PAKs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Tabelle 13: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Fluoranthen nach EPA, *bei 20 °C, ** bei 25 °C (SIMS und OVERCASH 1983)

Substanz	Molmasse [g/mol]	Dampfdruck [Pa]*	Wasserlöslichkeit [mg/l]**	log Kow
Fluoranthen	203,3	7,99 x 10 ⁻⁴	260 - 265	5,33

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PAKs allgemein. Für die Sorption von Fluoranthen an Sedimenten beträgt der K_{OC}-Wert 38.000 l/kg (DATENBLATT NR. 28 PAK 2006).

3.10.2.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Fluoranthen als sehr unpolare Substanz ist sowohl sehr gut geo- als auch bioakkumulierbar (BCF-Werte für Daphnien und Fische ca. 1.700, 10.000 bei Schnecken).

**Tabelle 14: Bioakkumulation von Fluoranthen durch Organismen
(verändert nach FRIMMEL et al. 2001)**

Organismen	Biokonzentrationsfaktor (BCF)
Schnecken (<i>Crassostrea virginica</i>)	10.000
Fische	
(<i>Idus melanotus</i>)	480
Zahnkärpfling	2.700
Blaukiemenbarsch	2.700
<i>Leuresthes tenuis</i>	146 - 440
Kleinkrebse (<i>Daphnia magna</i>)	1.740

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PAKs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannbreiten im Klärschlamm für Fluoranthen ermittelt:

< 0,01 - 1,29 mg/kg TM	(KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)
0,5 - 60 mg/kg TM	(RIPPEN 1989)
0,1 - 43 mg/kg TM	(MARKARD 1988)
0,54 - 7,67 mg/kg TM	(WITTE et al. 1988a)
< 0,05 - 0,1 mg/kg TM	(UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH 2000).

3.10.2.3 Ökotoxizität

Fluoranthen

LC₅₀ (Daphnia, 48 h): 320 mg/l

LC₅₀ (Daphnia magna, 48 h): 320 mg/l

EC₀ (Daphnia magna): < 8,8 bzw. 0,18 mg/l

EC₅₀ (Brassica rapa, 14 d, Wachstum): > 1.000 mg/kg TM,

EC₅₀ (Scenedesmus, 72 h): 12 µg/l (RUDOLPH und BOJE 1986)

Fluoranthen besitzt wie die meisten PAKs ein kanzerogenes Potenzial gegenüber höheren Lebewesen und wirkt auf Daphnien sowie Fische toxisch. Der NOEC-Wert für Algen beträgt 1,6 µg/l, die kleinsten LC₅₀-Werte für bestimmte Kleinkrebse und Fische liegen zwischen 10 und 25 µg/l

(s. a.: SUEDEL et al. 1996). Fluoranthen ist nicht unmittelbar karzinogen, steigert aber die karzinogene Wirkung von Benzo(a)pyren. Bei neugeborenen Mäusen zeichnete sich eine signifikante Bildung von Lungentumoren bei 3,5 mg/Maus gesamt ab (EPA 1994). Das NOEL wurde für Mäuse (oral) mit 125 mg/(kg-d) ermittelt (HASSAUER et al. 1993) bzw. eine LD₅₀ für Ratten (oral, weibl./männl.) mit 2,05/1,62 g/kg. Weiterhin von Bedeutung sind Transformationsprodukte des Fluoranthens im Klärschlamm. Diese wirkten stark daphnien- bzw. fischtoxisch. Bei Resorption bildete sich in der Leber von Säugetieren der Metabolit 2,3-Fluoranthendihydrodiol, welches mutagen wirkt.

Toxizität

Die akute und chronische Toxizität ist zurzeit nicht gänzlich bekannt (DATENBLATT NR. 28 PAK 2006). Die Kennzeichnung mit den R-Sätzen (Risikosätze):

- R 21/22 zeigt, dass der Stoff bei Berührungen mit der Haut und beim Verschlucken gesundheitsschädlich für den Menschen ist,
- R 68 zeigt, dass ein irreversibler Schaden für den Menschen möglich ist.

Kanzerogenität und Mutagenität

Fluoranthen besitzt wie die meisten PAKs ein kanzerogenes Potenzial gegenüber höheren Lebewesen. Die Verbindungen Fluoranthen, Benz(a)anthracen, Chrysen und Benz(a)pyren wirken mutagen. Fluoranthen ist unzureichend auf Gentoxizität untersucht. Die vorliegenden Daten weisen auf eine mutagene Wirkung hin. Möglicherweise handelt es sich um ein komplettes Kanzerogen.

3.10.3 Benzo-(a)-pyren

3.10.3.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zu Herstellung und Verwendung siehe PAKs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Tabelle 15: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Benzo-(a)-pyren nach EPA, *bei 20 °C, ** bei 25 °C (SIMS und OVERCASH 1983)

Substanz	Molmasse [g/mol]	Dampfdruck [Pa]*	Wasserlöslichkeit [mg/l]**	log Kow
Benzo(a)pyren	252	6,65 x 10 ⁻⁵	3,8	6,04

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PAKs allgemein. Zu den Sorptionseigenschaften von Benz(a)pyren lassen sich folgende Aussagen treffen:

- eine starke Sorption an Partikel in Ästuarwasser, insbes. Phytoplankton und Bakterien und starke Adsorption an Sedimente
- t_{1/2} = 5 - 10 a

- Verteilung Partikel-Gasphase: vollständig an Partikeln.

3.10.3.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Benzo(a)pyren besitzt eine hohe Bio- und Geoakkumulationstendenz und starke Adsorption an Bakterien. Als natürliche Quellen sind Bakterien, wie *Pseudomonas fluores.*, *E. coli*, *Proteus vulgaris*, die bis zu 0,1 kg/kg Bakterien-Trockenmasse Benzo(a)pyren produzieren und Algen zu nennen. Mit einer Biomagnifikation in tierischen Lebensmitteln ist nicht zu rechnen, der geschätzte Transferfaktor beträgt (ALFAWEB 2008):

- von Kuhmilch (g/kg) zu Futter (kg/d Aufnahme): 0,0091
- von Rindfleisch (g/kg) zu Futter (kg/d Aufnahme): 0,017
- vom Boden zur Vegetation: 0,056
- von Pflanze (feucht) zu Boden (TM): 0,020.

Der Biokonzentrationsfaktor beträgt (ALFAWEB 2008):

- BCF (Fisch, geschätzt) = 20.000,
- BCF (Goldorfe, 3 d) = 480,
- BCF (Zahnkärpfling, 76 h) = 2.700,
- BCF (*Daphnia magna*, bezogen auf Frischgewicht) = 5.800 - 12.800,
- BCF (Mikroorganismen) = 140.000,
- BCF (*Chlorella*, 1d, 50 µg/l, bezogen auf Frischgewicht) = 3.300.

Die Bioakkumulation verringert sich in Anwesenheit geringer Mengen von Huminstoffen stark. Bei Huminstoffgehalten bis 1 mg/kg im Boden ist bereits keine Aufnahme von Benzo(a)pyren in Erntegütern feststellbar. Unter Umweltbedingungen erfolgt keine Hydrolyse. Der primäre aerobe Abbau im Boden (adaptierte Mikroorganismen, 18 Monate) beträgt 95 %, der aerobe Abbau im Boden (vier Monate) 7,68 % und im Belebtschlamm (5 d, 50 µg/l) < 0,1 %. In mit Klärschlamm behandeltem Boden ist die Transformation mit mäßig und die Akkumulation mit mittel zu bewerten (ALFAWEB 2008).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PAKs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannweiten im Klärschlamm für Benzo(a)pyren ermittelt:

- < 0,01 – 0,310 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)
- 0,5 – 60 mg/kg TM (RIPPEN 1989)
- 0,01 – 40 mg/kg TM (MARKARD 1988)
- < 0,001 – 0,567 mg/kg TM (KÖRDEL et al. 2004)

< 0,05 – 0,05 mg/kg TM (UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH 2000).

3.10.3.3 Ökotoxizität

Benzo(a)pyren weist eine hohe aquatische und terrestrische Ökotoxizität auf. Zur toxischen Wirkungsweise von Benzo(a)pyren geben folgende Kennwerte Auskunft (ALFAWEB 2008):

- TD50 (Ratte) = 0,956 mg/(kg·d)
- TD50 (Maus) = 11 mg/(kg·d)
- LOEL (Maus, 10 d, Reproduktionstoxizität) = 10 mg/(kg·d)
- LD50 (*Daphnia*, 96 h) = 0,005 mg/l
- Fischtoxisch (*Neanthes*, 96 h) \geq 1 ppm
- LC50 (Regenwurm, 48 h) = 1.000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
- Weizenkeimlinge verkümmern nach wenigen d bei 2,5 mg/l
- Algen Wachstumshemmtest (*Selenastrum*, 30 % Wachstumshemmung in kaltem Weißlicht): 0,025 mg/l.

Toxizität

Die Reizwirkung von Stäuben basiert auf einer schwachen Hautreaktion, die in einem Kanzerogenitätstest an der Maus nachgewiesen wurde (akute Toxizität). Beim Menschen wird die niedrigste toxische Dosis (chronische Toxizität) bei inhalativer Aufnahme von Benzo(a)pyren mit 70 ng/m³ angegeben. In Tierversuchen wurde eine erhebliche Tumorbildung nachgewiesen. Es wird ein Risiko reproduktionstoxischer Wirkung (Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit oder/und fruchtschädigend) vermutet. Benzo(a)pyren zeigte in Tierexperimenten und an Organkulturen eine ausgeprägte und differenzierte Reproduktionstoxizität. Hohe Dosen (40 mg/kg KG) bewirkten bei Mäusen eine fast vollständige Sterilität der nachfolgenden Generation (ALFAWEB 2008).

Kanzerogenität und Mutagenität

Benzo(a)pyren zeigt neben dem hohen Bioakkumulationsverhalten Kanzerogenität, Mutagenität und Teratogenität. Vielfach wird Benzo(a)pyren (BaP) wegen seiner starken Karzinogenität als einzige „Indikator-“ oder „Leitsubstanz“ verwendet. Daher ist BaP heute der wohl bekannteste und bestuntersuchte PAK (JONES und FREUDENTHAL 1978). Benz(a)pyren ist eindeutig mutagen in Kurzzeittests mit metabolischer Aktivierung. Es wurden Genmutationen und DNA-Schäden nachgewiesen. Der kanzerogene Charakter wird durch die Lage der Benzolringe bestimmt.

3.10.4 Benzo-(b)-fluoranthren

3.10.4.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zu Herstellung und Verwendung siehe PAKs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Tabelle 16: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Benzo-(b)-fluoranthen nach EPA, *bei 20 °C, ** bei 25 °C (SIMS und OVERCASH 1983)

Substanz	Molmasse [g/mol]	Dampfdruck [Pa]*	Wasserlöslichkeit [mg/l]**	log Kow
Benzo-(b)-fluoranthen	253,3	$6,66 \times 10^{-5}$	1,2	6,57

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PAKs allgemein.

3.10.4.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Benzo-(b)-fluoranthen besitzt eine hohe Bio- und Geoakkumulationstendenz. Der Abbau durch Hydrolyse ist unbedeutend, der primäre aerobe Abbau im Boden beträgt 20,6 % in 1.280 d (ALFAWEB 2008).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PAKs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannweiten im Klärschlamm für Benzo(b)fluoranthen ermittelt:

< 0,01 - 0,375 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)

< 0,05 - 0,05 mg/kg TM (UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH 2000).

3.10.4.3 Ökotoxizität

Benzo-(b)-fluoranthen ist ökotoxikologisch relevant.

Toxizität

Der Stoff kann oral, über eine Inhalation oder über die Haut (Kontaktgift!) aufgenommen werden. Bereits bei einer Temperatur von 20 °C kommt es schnell zu einer toxischen Kontamination der Luft (REBMANN 2008).

Kanzerogenität und Mutagenität

Bei einer vergleichenden Studie erwies sich **Benzo-(b)-fluoranthen** als stärkster DNA-Addukt-bildner und Tumorinitiator unter verschiedenen PAKs bei dermalen Applikation auf der Haut von Mäusen. Bei dem PAK Benzo(b)fluoranthen wurde eine starke karzinogene Wirkung festgestellt.

3.10.5 Indeno-(1.2.3-cd)-pyren

3.10.5.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zu Herstellung und Verwendung siehe PAKs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Tabelle 17: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Indeno-(1.2.3-cd)-pyren nach EPA, *bei 20 °C, ** bei 25 °C (SIMS und OVERCASH 1983)

Substanz	Molmasse [g/mol]	Dampfdruck [Pa]*	Wasserlöslichkeit [mg/l]**	log Kow
Indeno-(1.2.3-cd)-pyren	276,3	$1,33 \times 10^{-8}$	62	7,66

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PAKs allgemein.

3.10.5.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Hierzu liegen keine Informationen in der Literatur vor.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PAKs allgemein.

3.10.5.3 Ökotoxizität

Indeno-(1.2.3-cd)-pyren ist ökotoxikologisch relevant.

3.10.6 Anthracen

3.10.6.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zu Herstellung und Verwendung siehe PAKs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Tabelle 18: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Anthracen nach EPA, *bei 20 °C, ** bei 25 °C (SIMS und OVERCASH 1983)

Substanz	Molmasse [g/mol]	Dampfdruck [Pa]*	Wasserlöslichkeit [mg/l]**	log Kow
Anthracen	178,2	$2,61 \times 10^{-4}$	70	4,45

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PAKs allgemein. Für die Sorption von Anthracen an Sedimenten beträgt der K_{OC} -Wert 14.000 – 26.000 l/kg (DATENBLATT NR. 28 PAK 2006).

3.10.6.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

**Tabelle 19: Bioakkumulation von Anthracen durch Organismen
(verändert nach FRIMMEL et al. 2001)**

Organismen	Biokonzentrationsfaktor (BCF)
Belebtschlamm	6.700
Grünalge (Chlorella)	7.700
Fische Goldorfe Forelle	910 779
Kleinkrebse (<i>Daphnia magna</i>)	490 – 1.190 570 und 970

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PAKs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannweiten im Klärschlamm für Anthracen ermittelt:

< 0,01 – 0,137 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)

0,065 – 5,8 mg/kg TM (RIPPEN 1989)

< 0,05 – 0,05 mg/kg TM (UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH 2000).

3.10.6.3 Ökotoxizität

Anthracen wurde anhand von Tierversuchen auf Toxizität untersucht (RAIS 1997). Akute Toxizität konnte bei Mäusen durch eine orale Exposition gegenüber 1,47 oder 2,44 g/kg Anthracen beobachtet werden. Zentral betroffene Organe waren Haut, Blut, Leber, Niere, Herz, Lunge und Magen.

Toxizität

Der Stoff kann oral, über eine Inhalation oder über die Haut (Kontaktgift!) aufgenommen werden und reizt die Haut, die Augen, die Atemwege (R 36/37/38) und den Magen-Darm-Trakt. Bereits bei einer Temperatur von 20 °C kommt es sehr schnell zu einer toxischen Kontamination der Luft. Eine Einwirkung auf die Augen und/oder die Haut ist an einer Rötung und Schmerzen zu erkennen. Eine orale Aufnahme bewirkt abdominelle Schmerzen. Nach einer inhalativen Aufnahme zeigt der Pati-

ent Halsschmerzen und eine Dyspnoe. Nach einem wiederholten oder länger andauernden Kontakt kann eine Sensibilisierung verursacht werden (REBMAN 2008). Die akute und chronische Toxizität ist zurzeit nicht gänzlich bekannt (Datenblatt Nr. 28 PAK 2006).

Kanzerogenität und Mutagenität

Anthracen ist als schwach kanzerogen eingestuft.

3.10.7 Benzo-(g,h,i)-perylene

3.10.7.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zu Herstellung und Verwendung siehe PAKs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Tabelle 20: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Benzo-(g,h,i)-perylene nach EPA, *bei 20 °C, ** bei 25 °C (SIMS und OVERCASH 1983)

Substanz	Molmasse [g/mol]	Dampfdruck [Pa]*	Wasserlöslichkeit [mg/l]**	log Kow
Benzo-(g,h,i)-perylene	276	$1,33 \times 10^{-8}$	0,26	7,23

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PAKs allgemein.

3.10.7.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Benzo-(g,h,i)-perylene ist nicht biologisch abbaubar.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PAKs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannbreiten im Klärschlamm für Benzo(g,h,i)perylene ermittelt:

< 0,01 – 0,343 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)

< 0,05 – 0,05 mg/kg TM (UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH 2000).

3.10.7.3 Ökotoxizität

Benzo-(g,h,i)-perylene ist ökotoxikologisch relevant.

Toxizität

Der Stoff kann oral, über eine Inhalation oder über die Haut (Kontaktgift!) aufgenommen werden. Benzo-(g,h,i)-perylen reichert sich in der Nahrungskette des Menschen an, vor allem in Ölen und Fetten (REBMANN 2008).

3.10.8 Benzo-(k)-fluoranthen

3.10.8.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zu Herstellung und Verwendung siehe PAKs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Tabelle 21: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Benzo-(k)-fluoranthen nach EPA, *bei 20 °C, ** bei 25 °C (SIMS und OVERCASH 1983)

Substanz	Molmasse [g/mol]	Dampfdruck [Pa]*	Wasserlöslichkeit [mg/l]**	log Kow
Benzo-(k)-fluoranthen	252,3	$6,66 \times 10^{-5}$	0,55	6,84

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PAKs allgemein.

3.10.8.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Benzo-(k)-fluoranthen besitzt eine hohe Bio- und Geoakkumulation (ALFAWEB 2008).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zur Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung siehe PAKs allgemein.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannweiten im Klärschlamm für Benzo(k)fluoranthen ermittelt:

< 0,01 – 0,188 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)

< 0,05 – 0,05 mg/kg TM (UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH 2000).

3.10.8.3 Ökotoxizität

Benzo-(k)-fluoranthen ist ökotoxikologisch relevant.

Toxizität

Der Stoff kann oral, über eine Inhalation oder über die Haut (Kontaktgift!) aufgenommen werden. Benzo-(k)-fluoranthen reichert sich in der Nahrungskette des Menschen an, vor allem in Ölen und Fetten (REBMANN 2008).

Kanzerogenität und Mutagenität

Die Mutagenität von Benzo-(k)-fluoranthen ist nach dem Ames-Test nachgewiesen (ALFAWEB 2008). Das krebserzeugende Potenzial von Benzo-(k)-fluoranthen ist mit B2 bewertet (ausreichende Hinweise auf Krebserzeugung bei Versuchstieren mit inadäquaten Hinweisen hinsichtlich der Krebserzeugung beim Menschen).

3.10.9 Benz-(a)-anthracen

3.10.9.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zu Herstellung und Verwendung siehe PAKs allgemein.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Benz-(a)-anthracen besteht aus farblosen Platten mit grüngelber Fluoreszenz, die unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und löslich in Benzol sind. Es ist im Steinkohlenteer enthalten und entsteht beim Verbrennen von Zigaretten.

Tabelle 22: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Benz-(a)-anthracen nach EPA, *bei 20 °C, ** bei 25 °C (SIMS und OVERCASH 1983)

Substanz	Molmasse [g/mol]	Dampfdruck [Pa]*	Wasserlöslichkeit [mg/l]**	log Kow
Benz-(a)-anthracen	228,3	$6,66 \times 10^{-7}$	14260-265	5,61

Sorptionsverhalten

Zum Sorptionsverhalten siehe PAKs allgemein. Benz(a)anthracen wird stark an Böden und Sedimente adsorbiert (ALFAWEB 2008).

3.10.9.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Von Ratten wird Benz(a)anthracen schnell und effektiv absorbiert (hohe Akkumulation). Im Folgenden ist der Biokonzentrationsfaktor für verschiedene Organismen aufgeführt (ALFAWEB 2008):

- BCF (Goldorfe, 3 d, 50 µg/l) = 350,
- BCF (Fisch) = 1.820,
- BCF (*Daphnia*) = 10.000;
- BCF (*Daphnia*, 24h) = 10.200,

- BCF (*Chlorella*, 1d, 50 µg/l, bez. auf Frischgewicht) = 3.300.

Ein aerober Abbau von Benz(a)anthracen ist durch *Beijerinckia* beschrieben (CERNIGLIA 1984). Grundsätzlich findet kein Abbau durch Hydrolyse, in Ästuarwasser und ohne Licht statt. Als Kennwerte für den Abbau sind folgende Daten zu nennen (ALFAWEB 2008):

- aerober Abbau Belebtschlamm (5 d, 50 µg/l) : < 0,1 %,
- in mineralölkontaminiertem Boden (63 µg/kg) in 104 d keine Transformation,
- Abbau im tierischen Körper (männl. Ratte, 5 d, 1 mg/kg Futter, 1x orale Aufnahme): 99,4 %.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Benz(a)anthracen ist kaum durch Hydrolyse abbaubar. Für den Abbau wird grundsätzlich Licht benötigt, salzhaltige Begleitkomponenten stören den Abbau. Ein aerober Abbau findet im Belebtschlamm statt (Quelle: ALFAWEB 2008).

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannweiten im Klärschlamm für Benz(a)anthracen ermittelt:

- < 0,01 – 0,388 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)
- < 0,05 – 0,06 mg/kg TM (UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH 2000).

3.10.9.3 Ökotoxizität

Toxikologische Wirkungsweise von Benz(a)anthracen (ALFAWEB 2008):

- NOEL (Ratte, oral, 3 d) = 150 mg/(kg·d),
- LT₅₀ (Fische, life cycle test, 2,71 d) = 1,8 µg/d
- LT₅₀ (*Daphnia*, 0,52 d) = 1,8 µg/d,
- LC₅₀ (*Daphnia pulex*, 96 h) = 0,18 mg/l,
- EC₃₀₊ (*Selenastrum*, in kaltem Weißlicht) = 1,87 mg/l.

Toxizität

Der Stoff kann oral, über eine Inhalation oder über die Haut (Kontaktgift!) aufgenommen werden. Bereits bei einer Temperatur von 20 °C kommt es schnell zu einer toxischen Kontamination der Luft. Der Stoff steht im Verdacht, beim Menschen Krebs zu erzeugen (REBMAN 2008).

Kanzerogenität und Mutagenität

Benz(a)anthracen kann Hautkrebs hervorrufen und ist im Tierversuch karzinogen. 7,12-Di- und 7,8,12-Trimethyl-Benz(a)anthracen sind die stärksten bekannten karzinogene (US-DHH 1995). In verschiedenen In-vitro und In-vivo Studien zeigte Benzo-(a)-anthracen überwiegend positive Ergebnisse, auch in Humanzellen waren genotoxische Effekte nachzuweisen. Die Verbindung Benz(a)anthracen wirkt mutagen.

Endokrine Wirkungen

Benz(a)anthracene wirken antiöstrogen.

3.11 Pflanzenbehandlungs- und schutzmittel

In der Gruppe der Pflanzenbehandlungs- und -schutzmittel waren folgende Stoffe zu betrachten:

- Bentazon
- Diflufenican
- Diuron
- Isoproturon
- MCPA
- Metazachlor
- Prometryn
- Terbutylazin
- Terbutryn
- Lindan
- DDT
- Mecroprop
- Dichlorprop
- Trifluralin

3.11.1 Bentazon

3.11.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Bentazon wird als Herbizid hauptsächlich im Mais- und Kartoffelanbau eingesetzt.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Bentazon gehört zur Stoffgruppe Diazine und ist ein geruchloser kristalliner Feststoff, der gut in Wasser löslich ist (ALFAWEB 2008).

Sorptionsverhalten

Bentazon ist in Böden sehr mobil mit einem relativ niedrigen mittleren K_{oc} -Wert von $42 \text{ cm}^3/\text{g}$.

3.11.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Bentazon wird in Böden mit einer Halbwertszeit von 14 Tagen zu Hydroxybentazon-Derivaten und Anthranilsäureisopropylamid abgebaut. Diese werden weiter abgebaut zu Kohlendioxid oder anderen Abbauprodukten, die dann mineralisiert werden (ALFAWEB 2008). Nach OECD-Kriterien ist Bentazon nicht leicht biologisch abbaubar (SDB BENTAZON 2008).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der geringen Affinität des Bentazons zur Sorption an der Feststoffmatrix ist nur von einer untergeordneten Sorption der Stoffe am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen.

3.11.1.3 Ökotoxizität

Für Bentazon liegen folgende ökotoxikologische Kennwerte vor (SDB BENTAZON 2008):

- LD₅₀ oral (Ratte): > 1.000 ≥ 2.000 mg/kg
- LD₅₀ dermal (Ratte): > 4.000 mg/kg
- LC₅₀ inhalativ (Ratte): > 4,8 mg/l/4 h
- Schleimhautreizung (Kaninchen): nicht reizend
- Hautverträglichkeit (Kaninchen): nicht reizend
- LC₅₀ Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*); 96 h > 100 mg/l
- LC₅₀ Wasserfloh (*Daphnia magna*); 48 h > 500 mg/l
- EC₅₀ Wasserpflanzen (*Agmenellum quadruplicatum*); 72 h > 140 mg/l.

Toxizität

Beim Verbrennen oder beim Erhitzen zersetzt sich der Stoff und bildet dabei toxische Dämpfe (Schwefeloxide, Stickoxide). Der Stoff kann inhalativ oder oral aufgenommen werden und reizt die Augen. Bereits bei einer Temperatur von 20 °C kommt es schnell zu einer toxischen Kontamination der Luft (REBMANN 2008).

3.11.2 Diflufenican

3.11.2.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Zur Wirkstoffklasse der Anilin- und Acetanilid-Derivate im Bereich der PSM zählen Wirkstoffe wie **Diflufenican** (CONTE et al. 1998). Diflufenican (2',4'-Difluoro-2-(a,a,a-trifluoro-m-tolyloxy)-nicotinamid) ist ein Fungizid.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Diflufenican ist ein farbloser kristalliner Stoff mit geringem Geruch (SDB DIFLUFENICAN 2008).

Sorptionsverhalten

Der Verteilungskoeffizient (Log Pow) beträgt bei 22 °C 4,9 für Diflufenican (SDB DIFLUFENICAN 2008).

3.11.2.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Die Halbwertszeit von Diflufenican beträgt je nach Bodenart und Wassergehalt 15 - 30 Wochen (SDB DIFLUFENICAN 2008).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität des Diflufenicans zur Sorption an der Feststoffmatrix ist von einer Sorption am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen. Detaillierte Daten liegen hierzu in der Literatur nicht vor.

3.11.2.3 Ökotoxizität

Die Wirkung von Diflufenican erfolgt hauptsächlich über den Boden, aus dem die Wirkstoffe zum größten Teil vom keimenden Spross und den Keimwurzeln aufgenommen werden. Diflufenican hemmt die Biosynthese der Karotinoide und führt zum Chlorophyllabbau. Zudem wirken einige Anilinderivate auf Wasserorganismen chemotoxisch. Für Diflufenican liegen folgende ökotoxikologische Kennwerte vor (SDB BENTAZON 2008):

- LD₅₀ oral (Ratte): 300 - 500 mg/kg
- LD₅₀ dermal (Ratte): > 1.000 mg/kg
- Schleimhautreizung (Kaninchen): nicht reizend
- Hautverträglichkeit (Kaninchen): nicht reizend
- LC₅₀ Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*); 96 h 12,3 mg/l
- LC₅₀ Wasserfloh (*Daphnia magna*); 48 h > 100 mg/l
- EC₅₀ Wasserpflanzen (*Agmenellum quadruplicatum*); 72 h 0,001704 mg/l.

Toxizität

Diflufenican ist nicht akut toxisch (PAN database). Bisher liegen allerdings nur wenige Daten vor.

Kanzerogenität und Mutagenität

Diese Substanzen weisen als Anilinderivate ein sehr hohes karzinogenes und zum Teil auch mutagenes Potenzial auf.

3.11.3 Diuron

3.11.3.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Diuron kann durch Reaktion von 3,4-Dichlorphenylisocyanat mit Dimethylamin gewonnen werden. In Deutschland sind derzeit sechs diuronhaltige Produkte zugelassen (längste Zulassung bis Dezember 2015). Diuron wird meist kombiniert mit anderen Herbiziden, bevorzugt als Totalherbizid auf Wegen und Plätzen, in der Regel gegen aus Samen auflaufende ein- und zweikeimblättrige Unkräuter eingesetzt. Es wirkt auch gut gegen Moose und Algen. Selektiv verwendet man es zur Unkrautbekämpfung bei Spargel, im Weinbau, bei Ziergehölzen und unter Kernobst (DATENBLATT NR. 13 DIURON 2006).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Diuron gehört zu den Phenylharnstoffderivaten (CAUX et al. 1995). In der folgenden Tabelle sind die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Diuron zusammengefasst.

Tabelle 23: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Diuron
(DATENBLATT NR. 13 DIURON 2006)

	Molmasse [g/mol]	Aggregatzu- stand (25 °C)	Dampfdruck (20 °C) [hPa]	Löslichkeit in H ₂ O (20 °C) [mg/l]	log K _{ow} (25°C)
Diuron	233,10	fest	1,1×10 ⁻⁸	35	2,82

Sorptionsverhalten

Diuron wird im Boden sorbiert (K_{OC}-Wert = 302 - 309 l/kg), besitzt eine hohe Grundwassergängigkeit und ist über mehrere Monate pflanzenverfügbar (DATENBLATT NR. 13 DIURON 2006).

3.11.3.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Bei guter Wasserlöslichkeit und relativ geringer Abbaubarkeit ist zu erwarten, dass die Substanz nach Ausbringung sowohl durch Versickerung ins Grundwasser gelangen kann als auch nach Starkregenereignissen in Oberflächengewässer abgeschwemmt wird. In Wasser und Boden weist die Substanz eine hohe Persistenz auf. Ein geringer Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (log-Pow = 2,82) und ein kleiner BCF (2 für Fische) lässt keine Bioakkumulation für Diuron erwarten (DATENBLATT NR. 13 DIURON 2006).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität des Diuron zur Sorption an der Feststoffmatrix ist von einer Sorption der Stoffe am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Die obere Bestimmungsgrenze von Diuron im Ablauf kommunaler Kläranlagen beträgt 0,5 µg/l (IVASHECHKIN 2004). Der Median von Diuron in Abläufen kommunaler Kläranlagen betrug 2005 0,16 µg/l und überschritt damit die Zielvorgaben der LAWA für die Schutzgüter aquatische Lebensgemeinschaft (0,05 µg/l) und Trinkwasser (0,1 µg/l) sowie den Grenzwert der Trinkwasserverordnung (0,1 µg/l) (DATENBLATT NR. 13 DIURON 2006).

3.11.3.3 Ökotoxizität

Diuron ist ein systemisches Herbizid, das in den oberen Teilen der Pflanzen angereichert wird und die Photosynthese hemmt. Der Wirkungsgrad ist stark von der Bodenfeuchtigkeit abhängig. Aufgrund seiner herbiziden Eigenschaften zeigt Diuron besonders gegenüber Algen und Wasserpflanzen eine hohe Toxizität (NOEC 1,96 µg/l) (DATENBLATT NR. 13 DIURON 2006).

- LD₅₀ Ratte oral 3.400 mg/kg
- LC₅₀ Ratte inhal. > 0,3 mg/l
- LD₅₀ Ratte dermal > 1.000 mg/kg (7 d)
- Duldbare tägl. Menge für den Menschen: 0,05 - 0,125 mg/kg KG.

Toxizität

Das Einatmen oder Verschlucken von Diuron kann zu Gesundheitsschäden führen. Das Verschlucken geringer Mengen über einen längeren Zeitraum kann lebensbedrohlich sein. Eine krebserzeugende Wirkung von Diuron wird vermutet (GISCHEM 2008).

Kanzerogenität und Mutagenität

Diuron zählt zu den K3-Stoffen, die wegen möglicher krebserzeugender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben (GISCHEM 2008).

Endokrine Wirkungen

Nach Angaben des Umweltbundesamtes besteht ein begründeter Verdacht, dass Diuron auf das Hormonsystem von Menschen und Tieren einwirkt.

3.11.4 Isoproturon

3.11.4.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

In Deutschland sind derzeit neun isoproturonhaltige Produkte zugelassen (längste Zulassung bis Dezember 2014). Das Herbizid **Isoproturon** wird bevorzugt für Winterweizen, Wintergerste, Roggen, Sommergerste und Sommerweizen gegen Ungräser (*Alopecurus myosuroides*, *Apera spicaventi*, *Poa* spp. sowie Kamille und Vogelmiere) angewendet (jeweils als Vor- und Nachlaufherbizid). Wenig bis gar nicht wird Isoproturon für Sommergerste und Hafer, Kartoffeln, Raps, Zuckerrüben oder Mais angewendet (DATENBLATT NR. 19 ISOPROTURON 2006).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Isoproturon gehört zu den Phenylharnstoffderivaten (CAUX et al. 1995). Isoproturon hat einen K_{OC} von 130 l/kg und eine Halbwertszeit von 18 Tagen. In Tabelle 24 sind die Chemisch-physikalischen Eigenschaften von Isoproturon zusammengefasst.

**Tabelle 24: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Isoproturon
(DATENBLATT NR. 19 ISOPROTURON 2006)**

	Molmasse [g/mol]	Aggregatzu- stand (25 °C)	Dampfdruck (20 °C) [hPa]	Löslichkeit in H₂O (20 °C) [mg/l]	log K_{ow} (25°C)
Isoproturon	206,29	fest	$2,8-8,1 \times 10^{-8}$	70,2	2,5

Sorptionsverhalten

Isoproturon wird im Boden sorbiert (K_{OC} -Wert = 85 l/kg), besitzt eine hohe Grundwassergängigkeit und ist über mehrere Monate pflanzenverfügbar.

3.11.4.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Im Wasser ist Isoproturon sehr stabil gegenüber Licht, Säuren und Basen. Eine hydrolytische Spaltung findet in starken Basen beim Erhitzen statt. Im Wasser ist die Substanz persistent. Im Boden werden dagegen Halbwertszeiten unterhalb eines Monats beobachtet (DATENBLATT NR. 19 ISOPROTURON 2006):

- DT_{50} Wasser : 20 - 61 Tage
- DT_{90} Wasser: 111 - 223 Tage
- DT_{50} Gesamtsystem : 44 - 276 Tage
- DT_{50} Boden: 6 - 23 Tage.

Ein geringer Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log P_{ow} = 2,5$) und ein kleiner BCF (2,6 - 3,6 für Fische) lässt keine Bioakkumulation für Isoproturon erwarten (DATENBLATT NR. 19 ISOPROTURON 2006).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität des Isoproturons zur Sorption an der Feststoffmatrix ist von einer Sorption der Stoffe am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Die obere Bestimmungsgrenze von Isoproturon im Ablauf kommunaler Kläranlagen beträgt 0,3 µg/l (IVASHECHKIN 2004). Der Median von Isoproturon in Abläufen kommunaler Kläranlagen beträgt 0,32 µg/l und überschreitet damit die Zielvorgaben der LAWA für die Schutzgüter aquatische Lebensgemeinschaft (0,3 µg/l) und Trinkwasser (0,1 µg/l), sowie den Grenzwert der Trinkwasserverordnung (0,1 µg/l) (DATENBLATT NR. 19 ISOPROTURON 2006).

3.11.4.3 Ökotoxizität

Aufgrund seiner herbiziden Eigenschaften zeigt Isoproturon gegenüber Algen die höchste Toxizität (NOEC 3,2 µg/l), erweist sich aber auch gegenüber Fischen und Kleinkrebsen als toxisch (DATENBLATT NR. 19 ISOPROTURON 2006).

- LD₅₀ Ratte oral 1.826 mg/kg
- LD₅₀ Ratte dermal > 2.000 mg/kg
- LC₅₀ Ratte inhal. > 0,67 mg/l/4 h.

Toxizität

Isoproturon ist nicht akut giftig. Aus Tierversuchen gibt es keine Hinweise auf hautreizende oder allergisierende Wirkungen und keine Hinweise auf Neuro-, Fetotoxizität, Teratogenität oder Mutagenität. Bei hohen Dosierungen wurde eine kanzerogene Wirkung nachgewiesen (MÜHLENDALH 1996).

Kanzerogenität und Mutagenität

Isoproturon zählt zu den-K3 Stoffen, die wegen möglicher krebserzeugender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben (GISCHEM 2008).

3.11.5 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (MCPA)

3.11.5.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

MCPA ist ein Herbizid.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

MCPA gehört zu den Phenoxyalkancarbonsäure- und Benzoesäure-Derivaten (CAUX et al. 1995). MCPA hat einen K_{OC} von 132 l/kg und eine Halbwertszeit von 23 Tagen. Die Wasserlöslichkeit beträgt 160 mg/l.

Tabelle 25: Chemisch-physikalische Eigenschaften von MCPA

Substanz	Wasserlöslichkeit	pK _a	Log P _{ow}	Henry-Konstante [Pa x m ³ /mol]	K _{OC} [ml/g]	Halbwertszeit [d] DT ₅₀
MCPA	274 (pH7)	3,07	2,75	5,5 x 10 ⁻⁵	50	25

Sorptionsverhalten

MCPA neigt zur Sorption am Feststoff.

3.11.5.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

MCPA wird in Organismen angereichert, tendiert somit zur Bioakkumulation. Untersuchungen zum Bioabbau liegen nicht vor.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität des MCPA zur Sorption an der Feststoffmatrix ist von einer Sorption der Stoffe am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen.

3.11.5.3 Ökotoxizität

MCPA ist ökotoxikologisch relevant.

- LD₅₀ Kröte 10 mg/l
- LD₁₀₀ Regenbogenforelle 100 mg/l
- LD₅₀ Goldfisch 75 mg/l
- LD₅₀ Wasserfloh 50 mg/l
- LD₅₀ Ratte oral 630 mg/kg
- LD₅₀ Ratte dermal 1.000 mg/kg.

Toxizität

Der Stoff kann oral, über eine Inhalation oder über die Haut (Kontaktgift!) aufgenommen werden und reizt die Haut, die Augen und die Atemwege. Bereits bei einer Temperatur von 20 °C kommt es schnell zu einer toxischen Kontamination der Luft. Eine Einwirkung auf die Augen und/oder die Haut ist an einer Rötung zu erkennen. Nach einer oralen Aufnahme zeigt der Patient Übelkeit, Erbrechen, abdominelle Schmerzen, Mattigkeit und Bewusstseinsstörungen bis zur Bewusstlosigkeit. Nach einer inhalativen Aufnahme kommt es zu Übelkeit und Kopfschmerzen. Der Stoff steht im Verdacht, beim Menschen Krebs zu erzeugen. Im Tierversuch wurde eine Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit festgestellt. Die Lösemittel in den Handelsprodukten können die chemischen, physikalischen und toxikologischen Angaben komplett verändern (REBMAN 2008).

Kanzerogenität und Mutagenität

MCPA steht im Verdacht, kanzerogen zu sein (PAN database).

Endokrine Wirkungen

Zu endokrinen Wirkungen liegen bisher keine Untersuchungen in der Literatur vor.

3.11.6 Metazachlor

3.11.6.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Das Herbizid **Metazachlor** gehört zu den Alpha-Chloracetamiden und wird gegen Gräser und Wildkräuter beim Anbau u. a. von Raps, Kohl und Soja angewandt. Metazachlor oder 2-Chlor-(2',6'-dimethyl-N-pyrazol-1-yl-methyl)-acetanilid ist ein selektives Herbizid gegen Ungräser und Unkräuter, beispielsweise im Kartoffel-, Raps-, Sojabohnen- und Tabakanbau. Metazachlor wird als Suspensionskonzentrat in den Handel gebracht.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Summenformel $C_{14}H_{16}ClN_3O$, molare Masse 200,62 g/mol

Tabelle 26: Chemisch-physikalische Eigenschaften von MCPA

Substanz	Wasserlöslichkeit [mg/l]	pK _a	Log P _{ow}	Henry-Konstante [Pa x m ³ /mol]	K _{oc} [ml/g]	Halbwertszeit [d] DT ₅₀
MCPA	430 (pH7)	-	2,13	5,74 x 10 ⁻⁵	80 - 90	3 - 9

Metazachlor gehört zur Gruppe der Chloracetanilide. Es übt eine hemmende Wirkung auf die Zellteilung aus.

Sorptionsverhalten

Der Abbau von Metazachlor im Boden findet schnell (DT₅₀: 3 - 9 d) statt, das gleiche gilt für das aquatische Kompartiment. Zum Sorptionsverhalten liegen bisher so gut wie keine Untersuchungen in der Literatur vor. Auf Grund des Sorptionsverhaltens ist aber von einer gewissen Rückhaltung an Metazachlor im Klärschlamm auszugehen.

3.11.6.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Metazachlor wird in Organismen angereichert, tendiert somit zur Bioakkumulation. Untersuchungen zum Bioabbau liegen nicht vor.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität des Metazachlors zur Sorption an der Feststoffmatrix ist von einer Sorption der Stoffe am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen. Nach bisherigen Untersuchungen wird Metazachlor in Kläranlagen nicht vollständig eliminiert.

3.11.6.3 Ökotoxizität

Der Stoff weist eine hohe Toxizität gegenüber Gewässerorganismen auf. Als stark wassergefährdender Stoff ist er in die Wassergefährdungsklasse 3 eingestuft. Metazachlor ist ökotoxikologisch relevant:

- LD₅₀ Grünalge 40 µg/l
- LD₅₀ Oral Ratte 1.000 mg/kg
- LD₅₀ Haut Ratte > 6.810 mg/kg

Toxizität

Metazachlor ist nicht akut toxisch (PAN database).

Kanzerogenität und Mutagenität

Untersuchungen zur Kanzerogenität und Mutagenität von Metazachlor liegen bisher in der Literatur nicht vor.

Endokrine Wirkungen

Zu endokrinen Wirkungen liegen bisher keine Untersuchungen in der Literatur vor.

3.11.7 Prometryn

3.11.7.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Prometryn ist ein Herbizid.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Das Triazin Prometryn (2,4-bis(isopropylamin)-6-methylthio-s-triazin) (US EPA 1996) hat folgende Eigenschaften:

Tabelle 27: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Prometryn

Substanz	Wasserlöslichkeit [mg/l]	Log P _{ow}	Dampfdruck [mPa] (20°C)	LD ₅₀ [mg/kg]	Halbwertszeit DT ₅₀
Prometryn	48 (20 °C)	3,51	0,13	3.750 - 5.235	1 - 3 Monate

Sorptionsverhalten

Prometryn ist in aquatischen Systemen in Folge der relativ geringen Wasserlöslichkeit verbunden mit einer mittleren Geoakkumulationstendenz wenig mobil (KOCH 1991).

3.11.7.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Prometryn ist in aquatischen Systemen in Folge der relativ geringen Wasserlöslichkeit verbunden mit einer mittleren Geoakkumulationstendenz wenig mobil (KOCH 1991). Mikroorganismen bauen Prometryn ab, in Wasser ist es hingegen gegen Hydrolyse stabil.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität des Prometryns zur Sorption an der Feststoffmatrix ist von einer Sorption der Stoffe am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen.

3.11.7.3 Ökotoxizität

Prometryn ist nur für Wasserorganismen akut, für Fische leicht toxisch (PAN database). In Säugtieren wird Prometryn in Leber, Niere und Knochenmark angereichert.

- oral LD₅₀ Ratte 3.750 – 5.235 mg/kg
- oral LD₅₀ Maus 3.750 mg/kg
- oral LD₅₀ Kaninchen 2.020 mg/kg
- oral LD₅₀ Ente 2.150 – 4.640 mg/kg
- LC₅₀ Regenwurm 153 mg/kg.

Toxizität

Prometryn ist für den Menschen nicht akut toxisch (PAN database), wird aber vom Menschen absorbiert.

Kanzerogenität und Mutagenität

Das Triazin Prometryn wurde als krebserregend eingestuft (US EPA 1996). Prometryn ist nicht teratogen.

Endokrine Wirkungen

Prometryn steht im Verdacht, endokrine Wirkungen auszulösen (PAN database).

3.11.8 Terbuthylazin

3.11.8.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Terbuthylazin ist ein Herbizid. Terbuthylazin (TBA) gehört zur Gruppe der s-Triazine, deren Derivate Atrazin und TBA dafür bekannt sind, dass sie die Biomassenproduktion in aquatischen Systemen beeinflussen und Trinkwasserressourcen kontaminieren. Nach dem Verbot von Atrazin im Jahr 1991 aufgrund der Überschreitung des Grenzwertes der EG-Trinkwasserrichtlinie aus dem Jahr 1986 ist TBA als Ersatz für Atrazin ein wichtiges Herbizid in der Landwirtschaft geworden.

Terbuthylazin ist ein Bodenherbizid und wird vor bzw. beim Auflaufen der Unkräuter im Maisanbau verwendet. Es wird überwiegend über die Wurzeln der Unkräuter aufgenommen und hemmt die Photosynthese. Auch nach der Anwendung auflaufende Unkräuter werden dadurch noch sicher erfasst.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Terbuthylazin (6-Chlor-N-(1,1-dimethylethyl)-N'-ethyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin) ist ein Triazin (LANG 2003). Terbuthylazin (TBA) besitzt die folgenden physikalischen und chemischen Eigenschaften:

Tabelle 28: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Terbuthylazin

Summenformel:	C ₉ H ₁₆ ClN ₅
Molekulargewicht:	229,72 g/mol
Physikalische Beschaffenheit:	weiß, kristallin, geruchlos
Wasserlöslichkeit bei 20 °C:	8,5 mg/l
Schmelzpunkt:	117 - 179 °C
Dampfdruck bei 25 °C:	1,5*10 ⁻⁶ mbar
Stabilität:	stabil im neutralen, schwach sauren und schwach alkalischen Bereich
Verteilungskoeffizient (log P _{OW})	3,04

Sorptionsverhalten

Stabilität im Boden: DT₅₀ = 30 - 60 d. Auf durchlässigen Böden (Sand, Schotter und Karst) mit geringer Sorptionsfähigkeit soll TBA wegen der möglichen Belastung des Grundwassers nicht angewendet werden. Terbuthylazin kann aufgrund seiner Bodenwirkung noch längere Zeit nach der Anwendung aus dem Boden freigesetzt werden.

3.11.8.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Terbuthylazin wird in Organismen angereichert, tendiert somit zur Bioakkumulation. Untersuchungen zum Bioabbau liegen nicht vor.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität des Terbuthylazins zur Sorption an der Feststoffmatrix ist von einer Sorption der Stoffe am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen. Nach bisherigen Untersuchungen wird Terbuthylazin in Kläranlagen nicht vollständig eliminiert.

3.11.8.3 Ökotoxizität

TBA wirkt auf Algen, Fische und Fischnährtiere giftig. Es ist sehr giftig für Wasserorganismen und kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

- Akute orale Toxizität : LD₅₀ Ratte, Dosis: 2.000 mg/kg
- Akute dermale Toxizität : LD₅₀ Ratte, Dosis: > 2.000 mg/kg
- Akute inhalative Toxizität : LC₅₀ Ratte, Expositionszeit: 4 h, Dosis: > 5,3 mg/l
- Vogel-Toxizität : LD₅₀ Anas platyrhynchos (Stockente), Dosis: 1.000 mg/kg
- LD₅₀ Colinus virginianus (Virginianwachtel), Dosis: 1.000 mg/kg
- Regenwurm-Toxizität : Eisenia foetida, Dosis: > 200 mg/kg
- Bienen-Toxizität : LD₅₀ Biene, Dosis (µg/Spezies): > 100
- Fisch-Toxizität : LC₅₀ Karpfen, Dosis: 7 mg/l, Versuchsdauer: 96 h
- LC₅₀ Oncorhynchus mykiss (Regenbogenforelle), Dosis: 3,8 mg/l, Dauer: 96 h
- Daphnientoxizität : LC₅₀ Daphnia, Dosis: 21 mg/l, Versuchsdauer: 48 h
- Algtoxizität : EC₅₀ Algtoxizität, Dosis: 0,016 mg/l, Expositionszeit: 72 h

Toxizität und Kanzerogenität

TBA ist gesundheitsschädlich und steht im Verdacht, eine krebserzeugende Wirkung zu haben. Sensibilisierung ist durch Hautkontakt möglich.

3.11.9 Terbutryn

3.11.9.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Terbutryn ist ein selektives Herbizid. Terbutryn wird im Gemüseanbau als Voraufbauherbizid unmittelbar nach der Aussaat verwendet. Aufgrund der relativ geringen Giftigkeit gegenüber Fischen ist es auch gegen die Algenentwicklung in Fischteichen potenziell einsetzbar. Terbutryn ist ein selektives Herbizid gegen Wildkräuter und Wildgräser im Wintergetreide-, Sonnenblumen- und Maisanbau. Terbutryn wird auch gegen Algen und Wasserpflanzen in Wasserstraßen, Reservoirs und Fischteichen eingesetzt.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Terbutryn (N-(1,1-dimethylethyl)-N'-ethyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin) ist ein Triazin (LANG 2003). Es ist ein weißes, geruchloses Pulver, der Dampfdruck (in mbar bei 20 °C) beträgt $1,28 \cdot 10^{-6}$; die Löslichkeit (in g/100 ml bei 20 °C) in Wasser beträgt 0,0058.

Sorptionsverhalten

Terbutryn neigt zur Sorption am Feststoff.

3.11.9.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Terbutryn wird in Organismen angereichert und tendiert somit zur Bioakkumulation. Untersuchungen zum Bioabbau liegen nicht vor.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität des Terbutryns zur Sorption an der Feststoffmatrix ist von einer Sorption der Stoffe am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen.

3.11.9.3 Ökotoxizität

Terbutryn ist ökotoxikologisch relevant:

- LD₅₀ Ratte oral 2.980 mg/kg
- LD₅₀ Ratte dermal 2.000 mg/kg
- LC₅₀ Ratte inhal. 8 mg/l/4h

Toxizität

Terbutryn wird nach oraler Gabe rasch absorbiert. In den ersten 24 Stunden werden 73 – 85 % wieder ausgeschieden, vor allem faecal. Während der Passage wird Terbutryn vollständig metabolisiert, vor allem durch S-Demethylierung, Hydrolyse der SCH₃-Gruppe, oxidative Dealkylierung der Aminogruppe und Oxidation der Alkylgruppen zu Alkoholen und Säuren, die ausschließlich mit Glucuronsäuren konjugieren. Langzeitwirkung durch Speicherung in Fett und Gehirn - je nach Genotypus und Zusatzgiften. Nervengift. Symptome einer Terbutrynvergiftung sind ZNS-Depression, Atemdepression und Durchfall.

Kanzerogenität und Mutagenität

Terbutryn steht im Verdacht, kanzerogen zu sein (PAN database).

Endokrine Wirkungen

Eine Studie über die Reproduktion von drei Generationen von Ratten zeigte, dass Dosen von 150 mg /kg/Tag Terbutryn eine verringerte Fruchtbarkeit in den männlichen und weiblichen Ratten verursachte (EXTOXNET 1995).

3.11.10 Lindan

3.11.10.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Lindan ist ein weitverbreitetes Kontaktinsektizid, das in der Vergangenheit in großen Mengen als Pflanzen-, Holz- und Textilschutzmittel gegen Insekten, Milben, Flöhe und Läuse eingesetzt wurde. In den meisten Holzschutzmitteln war es bis zur Mitte der 80er-Jahre in einer Konzentration von 0,5 – 2 % enthalten. Auch in der Veterinärmedizin hat es zur Bekämpfung von Zecken, Läusen

usw. große Verbreitung gefunden. In der Humanmedizin wird es bei der Behandlung der Krätze (Skabies) eingesetzt.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Lindan ist ein farbloses, nahezu geruchloses, nicht brennbares Pulver. Es ist in Wasser nur sehr wenig, in organischen Lösungsmitteln aber gut löslich. Lindan zersetzt sich bei Kontakt mit heißen Gegenständen bzw. in der Flamme unter Bildung von giftigen, korrosiven Dämpfen (Chlorwasserstoff, Phosgen). Aufgrund seiner hohen Fettlöslichkeit und Stabilität reichert sich Lindan in der Fettkomponente der Nahrungskette an.

Sorptionsverhalten

Lindan neigt zur Sorption an der Feststoffmatrix.

3.11.10.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Lindan (das Gamma-Isomer des Hexachlorcyclohexans [HCH]) ist umweltstabil, d. h. es ist schwer abbaubar, weltweit in allen Medien analytisch nachweisbar und reichert sich in der Nahrungskette an.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität des Lindans zur Sorption an der Feststoffmatrix ist von einer Sorption der Stoffe am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen.

3.11.10.3 Ökotoxizität

Lindan wirkt als Nervengift und gehört der Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) an. Die LC₅₀-Werte z. B. von **Lindan**, DDT, Endrin, Isodrin und Endosulfan für bestimmte Fische bewegen sich zwischen 1 µg/l und 200 µg/l, einige liegen bei 10 µg/l (ROTH 1985). LC₅₀ für 48 h und Daphnia magna: 485 µg/l.

Toxizität

Hauptaufnahme-pfade des Menschen sind Lebensmittel und die Innenraumluft. Für Menschen ist Lindan chronisch toxisch.

3.11.11 p,p'-DDT

3.11.11.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

DDT wurde 1874 von Othmar Zeidler erstmals synthetisiert, seine insektizide Wirkung jedoch erst 1939 von Paul Müller entdeckt, der dafür 1948 mit dem Nobelpreis für Medizin ausgezeichnet wurde. DDT war jahrzehntelang weltweit das wichtigste Insektizid; 1963 wurden fast 100.000 t produziert und angewandt. In der Folgezeit wurde DDT vielerorts als Pflanzenschutzmittel in der Land-

wirtschaft angewendet. Im Obst- und Weinbau konnte das sehr giftige Bleiarsonat durch DDT ersetzt werden. Es fand auch in Insektensprays für den Haushalt Verwendung. DDT war über viele Jahrzehnte hinweg das am häufigsten verwendete Insektizid weltweit. Die Aufwandmengen in der Landwirtschaft lagen je nach Kultur in dem weiten Bereich von 0,5 bis 35 kg DDT/ha.

In der DDR wurde DDT gegen den Borkenkäfer verwendet. Wegen starkem Befall der Forste wurden dort 1983/84 insgesamt etwa 600 t DDT ausgebracht, was allerdings eine untypisch große Menge war (BUA-STOFFBERICHT 216).

In technischem DDT ließen sich verschiedene Isomere und Metaboliten in unterschiedlichen Konzentrationen nachweisen:

- 77 % 4,4'-DDT
- 15 % 2,4'-DDT
- 0,3 % 4,4'-DDD
- 0,1 % 2,4'-DDD
- 4 % 4,4'-DDE
- 0,1 % 2,4'-DDE
- 3,5 % nicht identifizierte Bestandteile.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Zu den Chlorpestiziden gehören das DDT und seine Abkömmlinge. DDT verfügt über eine geringe Polarität und Wasserlöslichkeit.

Sorptionsverhalten

p,p'-DDT wird sehr gut vom Boden absorbiert und besitzt einen K_{OC} -Wert von 150.000 (ALFAWEB 2008).

3.11.11.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Weiterhin reichert sich der Stoff über die Nahrungskette auch im Fettgewebe von Mensch und Tier an (Bioakkumulation). Der Biokonzentrationsfaktor von DDT ist sehr hoch ($\log BCF = 6,06$).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität des DDT zur Sorption an der Feststoffmatrix ist von einer Sorption der Stoffe am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen.

3.11.11.3 Ökotoxizität

Problematisch ist DDT, weil es in der Natur nur langsam abgebaut wird. Die Halbwertszeit von DDT wird in der Literatur meist mit 10 Jahren angegeben. DDT ist ein Breitbandinsektizid, welches nicht nur die Zielorganismen, sondern auch viele andere Insektenarten tötet. Fische können DDT nur

langsam abbauen, bei ihnen wurden 4,4'-DDE und 4,4'-DDD als Metabolite nachgewiesen. Von Vögeln wird 2,4'-DDT rasch metabolisiert und ausgeschieden, während 4,4'-DDT nur langsam zu DDE abgebaut wird. Die LC₅₀-Werte z. B. von Lindan, **DDT**, Endrin, Isodrin und Endosulfan für bestimmte Fische bewegen sich zwischen 1 µg/l und 200 µg/l, einige liegen bei 10 µg/l (ROTH 1985).

Toxizität

Nach einer gängigen Hypothese lagern sich die DDT-Moleküle an die Nervenzellmembran an und verhindern dabei das Wiederverschließen der Natriumkanäle während der Repolarisation. Bei niedrigen Dosierungen kommt es dabei zu Übererregbarkeit, bei hohen zur Lähmung. Beim Menschen treten nach Aufnahme von ca. 300 – 500 mg DDT erste Symptome auf (Schweißausbrüche, Parästhesien an Lippen und Zunge, Kopfschmerzen, Übelkeit), jedoch erst nach Dosen von über 1 g kommt es zu Gleichgewichtsstörungen, Verwirrtheit, Tremor, Krämpfen, Rhythmusstörungen. Vergiftungen mit 18 g sind überlebt worden. Die "Biologische Halbwertszeit", also die Zeitspanne, die der Körper benötigt, bis die Hälfte des aufgenommenen DDT wieder abgebaut oder ausgeschieden wurde, beträgt beim Menschen über ein Jahr.

Kanzerogenität und Mutagenität

DDT hat eine hohe Umweltstabilität und ist im Fettgewebe akkumulierbar, wo es kanzerogen wirksam ist.

3.11.12 Mecoprop

3.11.12.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Mecoprop (MCPP, (RS)-2-(4-Chlor-o-tolyloxy)propionsäure) ist ein von der Boots Company Ltd. 1957 eingeführtes selektives hormonähnliches Nachlauf-Herbizid gegen Unkräuter im Getreidebau und auf Grünland.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Mecoprop, eine Phenoxycarbonsäure, ist ein farbloses bis braunes kristallines Pulver und brennbar. Beim Erhitzen zersetzt sich der Stoff und bildet dabei korrosive, toxische Dämpfe (Chlorwasserstoff). Der Stoff ist eine schwache Säure.

Sorptionsverhalten

Die Sorption steigt mit zunehmendem Gehalt an C_{org}, der K_{OC}-Wert beträgt durchschnittlich 20 - 43 (SCHMIDT 2006).

3.11.12.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Mecoprop ist biologisch abbaubar. Einen sehr komplexen Abbauvorgang vermuten LAPPIN et al. (1985): Sie isolierten eine Mikroorganismengemeinschaft (Pseudomonas spec. Flavobacterium, Acinotobacter etc.) aus der Weizenrhizosphäre, die auf Mecoprop als alleiniger C- und Energiequelle wachsen konnten. Keine der Mikroorganismenarten vermochte alleine Mecoprop zu nutzen (ALETSEE 2002).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Teile des Mecoprop werden während der Kläranlagenpassage biologisch abgebaut.

3.11.12.3 Ökotoxizität

Mecoprop ist von ökotoxikologischer Relevanz.

Toxizität

Mecoprop kann oral, über eine Inhalation oder über die Haut aufgenommen werden und reizt die Haut, die Augen und die Atemwege. Bereits bei einer Temperatur von 20 °C kommt es schnell zu einer toxischen Kontamination der Luft. Eine Einwirkung auf die Augen und/oder die Haut ist an einer Rötung zu erkennen. Eine orale Aufnahme führt zu Übelkeit, Erbrechen, abdominalen Schmerzen, Kopfschmerzen, Mattigkeit und Bewusstseinsstörungen bis zur Bewusstlosigkeit. Nach einer inhalativen Aufnahme kommt es zu Übelkeit, einem brennenden Gefühl und Husten.

Kanzerogenität und Mutagenität

Der Stoff steht im Verdacht, beim Menschen Krebs zu erzeugen. Im Tierversuch wurde eine Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit festgestellt.

3.11.13 Dichlorprop

3.11.13.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Dichlorprop (2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure) ist ein von der Boots Co. 1961 eingeführtes selektives systemisches Herbizid gegen Unkräuter im Getreidebau und auf Grünland, es wird allein oder in Mischungen mit anderen Herbiziden eingesetzt.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Es handelt sich um farblose bis gelbe Kristalle, die beim Verbrennen oder beim Erhitzen korrosive, toxische Dämpfe (Chlorwasserstoff, Phosgen) bilden. In einer wässrigen Lösung ist der Stoff eine schwache Säure. Viele Metalle werden in der Anwesenheit von Wasser angegriffen.

Sorptionsverhalten

Dichlorprop wird nicht an Sedimenten adsorbiert.

3.11.13.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Dichlorprop wird nicht in Organismen akkumuliert und ist nach OECD-Kriterien nicht leicht biologisch abbaubar (SCHLEINITZ 2005).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Auf Grund der Affinität des Dichlorprop zur Sorption an der Feststoffmatrix ist von einer Sorption der Stoffe am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen.

3.11.13.3 Ökotoxizität

Dichlorprop ist ökotoxikologisch relevant.

Toxizität

Dichlorprop kann oral, über eine Inhalation oder über die Haut aufgenommen werden. Bereits bei einer Temperatur von 20 °C kommt es schnell zu einer toxischen Kontamination der Luft. Eine orale Aufnahme führt zu Übelkeit, Erbrechen, Durchfall und Kopfschmerzen.

Kanzerogenität und Mutagenität

Die enthaltenen Verunreinigungen können krebserzeugend wirken.

3.11.14 Trifluralin

3.11.14.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Trifluralin ist ein selektives Bodenherbizid und ein selektives Gräser-Herbizid. Trifluralin kann durch Reaktion von 4-Trifluor-Methyl-2,6-Dinitrochlorobenzol und Dipropylamin in Gegenwart von Natriumcarbonat hergestellt werden. Die Produktion von Trifluralin in der EU liegt relativ konstant bei etwa 6.000 t/a. Der Inlandabsatz für Trifluralin lag 2005 zwischen 100 und 250 Tonnen. Relevante Emissionspfade sind atmosphärische Deposition und Einträge über landwirtschaftliche Flächen. Trifluralin wird bevorzugt gegen Gräser und breitblättrige Samenunkräuter, ausgenommen Kamillearten, in Raps, Wintergerste und -weizen, Kohl, Tomaten und Sonnenblumen als Vorsaat-einarbeitung angewendet

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Trifluralin (2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-(trifluormethyl)anilin) ist ein aromatisches Amin.

Tabelle 29: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Trifluralin

Substanz	Wasserlöslichkeit [mg/l]	Log P _{ow}	Dampfdruck [mPa] (20°C)	KOC	Halbwertszeit DT ₅₀
Trifluralin	0,221 (20 °C)	5,07	0,01	8.700 l/kg	170 d

Sorptionsverhalten

Aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit wird Trifluralin schnell adsorbiert oder in die Luft emittiert, wo es dem photolytischen Abbau ausgesetzt ist. In Wasser ist Trifluralin sehr stabil und in Sediment und Boden persistent. Der Stoff bildet unter aeroben Bedingungen einige stabile Metaboliten, eine Mineralisierung findet kaum statt. Trifluralin hat einen K_{oc}-Wert von 8.700 l/kg.

3.11.14.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Im Wasser ist Trifluralin hydrolysestabil bei pH 3, 6 und 9 (52 °C). Im Boden ist es ebenfalls stabil mit DT₅₀ = 170 d. Aufgrund der Persistenz in Sedimenten, des hohen Bioakkumulationspotenzials und der hohen aquatischen Toxizität wurde Trifluralin im Rahmen der OSPAR Konvention als PBT eingestuft.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Laut einer Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser Deutschlands (IVASHECHKIN 2005) beträgt die obere Bestimmungsgrenze von Trifluralin im Ablauf kommunaler Kläranlagen 0,05 µg/l. Der Median von Trifluralin in Abläufen kommunaler Kläranlagen war unterhalb der oberen Bestimmungsgrenze. Es wurde eine maximale Konzentration von 0,12 µg/l (Hessen [2002]) gemessen. Auf Grund der hohen Affinität des Trifluralins zur Sorption an der Feststoffmatrix ist nur von einer Sorption des Stoffes am Klärschlamm während der Abwasserreinigung auszugehen.

3.11.14.3 Ökotoxizität

Trifluralin zeigt gegenüber Algen, Kleinkrebsen und Fischen annähernd die gleiche hohe Toxizität (Fische LC₅₀ = 20 bis 70 µg/l; NOEC Fisch = 0,3 µg/l).

Toxizität

Akute oder chronische Risiken für die menschliche Gesundheit wurden nicht festgestellt

Kanzerogenität und Mutagenität

Trifluralin steht im Verdacht, kanzerogene Wirkungen auszulösen.

Endokrine Wirkungen

Trifluralin zeigt endokrine Wirkungen bei Säugetieren (20 mg/kg KG Tag, Ratten).

3.12 Zinnorganische Verbindungen

In der Gruppe der Zinnorganischen Verbindungen waren folgende Stoffe zu betrachten:

- Tributylzinn-Kation (TBT)
- Tetrabutylzinn-Kation (TTBT)
- Dibutylzinn-Kation (DBT)
- Triphenylzinn-Kation (TPT)
- Dioctylzinn-Kation (DOT)

3.12.1 Tributylzinn-Kation

3.12.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Tributylzinn wurde als Antifoulinganstrich für Schiffsrümpfe (seit 2003 verboten), im Holzschutz sowie in Dachbahnen verwendet. Weitere Anwendungsgebiete waren Silikondichtmassen und Schwertextilien.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Tributylzinn kommt vorwiegend als Oxid oder Chlorid vor. Der log K_{OW} liegt zwischen 2,2 und 3,84. Als Chlorid hat Tributylzinn eine geringe Wasserlöslichkeit.

Sorptionsverhalten

Im Boden sind unterschiedliche Bindungsmechanismen für die Organozinnverbindungen wichtig (HARTMANN et al. 2004). Die unspezifische hydrophobe Adsorption dominiert bei einem hohen Gehalt an organischem Material im Boden, bei einer großen Anzahl und Länge von Alkylketten der Organozinnverbindungen und einem hohen pH-Wert der Bodenlösung (ARNOLD et al. 1998, POERSCHMANN et al. 1997, WEIDENHAUPT et al. 1997, O'LOUGHLIN et al. 2000). Bei einem geringen Gehalt an organischer Substanz und einem tieferen pH-Wert werden kationische Formen der Organozinnverbindungen durch Ionensorption und Ionenaustausch mit gelöstem bzw. partikulärem organischen Material gebunden (POERSCHMANN et al. 1997).

Aufgrund der besonderen Bedeutung von **Tributylzinn** für die aquatischen Ökosysteme liegen für dessen Verhalten in der Umwelt die meisten Untersuchungen vor. Daher wird vorwiegend der Verbleib von Tributylzinn beschrieben. Zum Sorptionsverhalten sind fast ausschließlich Untersuchungen am Tributylzinn unternommen wurden. Bedeutend ist auch die Sorption an Tonmineralen, Oxiden und Hydroxiden. Eine hohe Konzentration von gelöstem organischen Material kann zu einer Verminderung der Bioverfügbarkeit und somit der Toxizität führen (UBA 1998).

3.12.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Neben den stofflichen Eigenschaften der Organozinnverbindungen wie beispielsweise ihrer unterschiedlich starken Lipophilie und der damit verbundenen Tendenz, sich im (Fett-)Gewebe von Organismen anzureichern, beeinflussen zahlreiche andere Faktoren deren Bioverfügbarkeit. Der K_{ow} -Wert allein lässt keinen Rückschluss auf mögliche Biokonzentrationsfaktoren zu. Als bedeutende Einflussgrößen sind der pH-Wert des Wassers, dessen Gehalt an gelöster organischer Substanz (DOC) und dessen Salzgehalt zu nennen (vgl. FENT 1996; HEEMKEN 1998). Liegt der pH-Wert über dem pKa-Wert der Verbindung, so liegt diese nicht überwiegend als Kation, sondern als neutrales Molekül (oder Hydroxid) vor und ist damit für Biota leichter verfügbar. Für TBT liegt der pKa-Wert bei 6,51, für TPT etwa zwischen 6,0 und 6,5. Organozinnverbindungen besitzen, je nach Alkylierungsgrad, eine mehr oder weniger ausgeprägte Affinität zu organischer Substanz. Nach FENT (1996) bildet TBT beispielsweise leicht mit Huminsäuren Komplexe, die teilweise so groß oder so polar sind, dass sie die Zellmembranen von Organismen nur schlecht passieren können. Daher schränken höhere DOC-Konzentrationen (≥ 4 mg/l) insbesondere bei den hydrophoberen Organozinnspezies wie TBT und TPT die Bioverfügbarkeit ein.

Ein geringerer Salzgehalt im Wasser fördert offensichtlich die Organozinnaufnahme, sodass die Biokonzentrationsfaktoren beispielsweise für Süßwasserfische höher liegen als für Meeresfische. Die Aufnahme der Organozinnverbindungen kann je nach Lebensweise der Biota über das Wasser, die Nahrung und/oder das Sediment erfolgen. Wie stark sich die Organozinnverbindungen dabei in den einzelnen Organismen anreichern, ist neben der Bioverfügbarkeit auch abhängig von der Fähigkeit der Biota zur Wiederausscheidung bzw. zum Um- und Abbau (Metabolisierung) der Verbindungen, was wiederum einen maßgeblichen Einfluss auf die Toxizität hat (FENT 1996). Näherungsweise gilt hier: Je höher entwickelt der Organismus, desto effektiver die Abbau- bzw. Ausscheidungsmechanismen. Die meisten Organozinnverbindungen sind biologisch unterschiedlich abbaubar und hydrochemisch sehr stabil. Sie tendieren zur Bioakkumulation. Der Abbau von Butylzinnverbindungen findet entweder auf abiotischem oder biotischem Weg durch schrittweise Debutylierung bis hin zum anorganischen Zinn statt, wobei auch einzelne Schritte übersprungen werden können, z. B. kann TBT direkt zu MBT (Monobutylzinn) umgesetzt werden (SELIGMANN et al. 1996).

Organische Zinnverbindungen sind in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt biologisch abbaubar, sie weisen eine Halbwertszeit von einigen Tagen (bei guter Sauerstoffversorgung des Mediums) bis weit über 10 Jahre (unter anaeroben Bedingungen z. B. in Sedimenten) auf. Der TBT-Abbau beginnt mit der Spaltung der C-Sn Bindung (IPCS 1990) und führt über DBT zu MBT und mineralischem Zinn. Da die hydrolytische oder photolytische Spaltung der C-Sn Bindung unter Umweltbedingungen kaum erfolgt, ist der Abbau von TBT zu DBT und MBT biologischen Spezies wie Algen, Bakterien und Pilzen zuzuschreiben. Der biologische Abbau kann aerob und anaerob erfolgen und wird von den Umweltbedingungen wie Temperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Mikroflora etc. be-

stimmt. Einen entscheidenden Einfluss kann ebenfalls die Konzentration an TBT besitzen, da TBT-Gehalte oberhalb der toxischen Wirkkonzentration für die Mikroorganismen die Aktivität dieser Mikroorganismen negativ beeinflussen können (LfU BW 2003). Die beim Abbau zuerst entstehenden Dibutyl-Verbindungen sind leichter abbaubar als die TBT-Verbindungen. Monobutylzinnverbindungen werden langsam mineralisiert. Angaben über Halbwertszeiten zeigen eine große Schwankungsbreite. Für Wasser liegen die Halbwertszeiten zwischen einigen wenigen Tagen und mehreren Wochen. In Sedimenten kann TBT mehrere Jahre stabil vorliegen. In Laborstudien mit unterschiedlichen Böden wurden unter aeroben Bedingungen Halbwertszeiten zwischen 70 und 140 Tagen ermittelt. Ca. 1/3 der eingesetzten Menge an Tributylzinnoxid wurden zu CO₂ mineralisiert. Als Hauptabbauprodukt wurde DBT identifiziert. Unter anaeroben Bedingungen verläuft der Abbau langsamer mit einer Halbwertszeit bis zu 200 Tagen (LfU BW 2003).

Einige Mikroorganismen sind in der Lage, Organozinnverbindungen durch Biosorption aus der Umgebung zu entfernen (GADD 2000). Die Zelloberflächen sind durch polare Gruppen wie Carboxylate, Hydroxyl- und Phosphatgruppen in den Zellwandpolymeren anionisch (HARTMANN et al, 2004). Diese Gruppen können bei der Bindung als Liganden wirken. Die Biosorption von Triorganozinnverbindungen steigt mit zunehmender molekularer Masse: Trimethyl < Triethyl < Tripropyl < Tributyl < Triphenyl (HARTMANN et al. 2004). Die abiotische Degradation durch UV-Strahlung ist mehr in Gewässern als im Boden von Bedeutung (POERSCHMANN et al. 1997; BLUNDEN 1983). Die chemische Spaltung geschieht durch nukleophilen oder elektrophilen Angriff (CLARK et al. 1988).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zu Eliminationsmöglichkeiten ist in der Literatur bisher wenig publiziert. Auf Grund der chemischen Eigenschaften ist eine Eliminierung wahrscheinlich nur durch Ausfällung bzw. Oxidation möglich.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Die Organozinnverbindungen sind vor allem in der organischen Auflage bzw. in C_{org}-reichen Oberboden zu finden (HARTMANN et al. 2004). In einem 2002 abgeschlossenen Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes (HARTMANN et al. 2004) konnten in Bodenproben nach einer einmaligen Klärschlammgabe von 5 t/ha und in entsprechenden Referenzproben bei einer Nachweisgrenze von 1 µg/kg an zwei unterschiedlichen Standorten kein TBT oder andere Organozinnverbindungen nachgewiesen werden. Weitere Angaben zu TBT-Konzentrationen in klärschlammbeaufschlagten Böden waren aus der Literatur nicht zu entnehmen (LfU BW 2003). Die Herkunft der TBT-Belastung von Klärschlämmen aus kommunalen Kläranlagen ist nicht eindeutig geklärt. Vermutlich wird sie durch viele kleine diffuse Einträge z. B. durch Auslaugen aus alten Hölzern, Textilien (Importware), Gebrauchsgegenständen, Dichtungsmaterialien und Kunststoffrohren verursacht. In PVC wird Dibutylzinn, das TBT als Verunreinigung enthalten kann, als Stabilisator verwendet (LfU BW 2003).

In Tabelle 30 sind Konzentrationen von **Tributylzinn** in Klärschlamm zusammengefasst (LfU BW 2003). Von den brandenburgischen Schlämmen wiesen die Proben aus Kläranlagen mit kommunalem Einzugsbereich (Einwohnerwert 15.000 - 100.000) im Trend höhere Werte auf als die Schlämme aus Anlagen mit häuslichem Einzugsbereich (Einwohnerwert 400 - 50.000). Dennoch wurden auch in den Klärschlämmen aus häuslichem Einzugsbereich hohe Konzentrationen festgestellt, sodass nicht von vornherein davon ausgegangen werden kann, dass Klärschlämme aus Anlagen mit kleinem Einzugsgebiet und ohne gewerbliche Betriebe geringe TBT-Belastungen aufweisen (LfU BW 2003).

Tabelle 30: Konzentrationen von TBT in Klärschlämmen aus Deutschland, Österreich und der Schweiz (mg/kg TM) (LfU BW 2003)

Jahr	Land	Probenart	n	MW	Min	Max	Quelle
1994 - 1995	Deutschland	Kommunale Klärschlämme	53	0,29	0,02	2,9	KOLLOTZEK (1998)
1999 - 2000	Deutschland	Kommunale Klärschlämme	51	0,065	< 0,01	2,0	HARTMANN (2003)
1993 Sommer	Brandenburg	Klärschlämme aus häuslichen Abwässern	9	1,3	< BG	5,9	SCHNAAK (1995)
1994 Winter	Brandenburg	Klärschlämme aus häuslichen Abwässern	9	0,78	0,04	2,5	
1993 Sommer	Brandenburg	Klärschlämme aus kommunalen Abwässern	11	2,2	1,12	9,8	
1994 Winter	Brandenburg	Klärschlämme aus kommunalen Abwässern	11	1,0	0,19	3,4	
1997	Niedersachsen				< 0,025	0,351	KUBALLA (1998)
1999	NRW	Dünnschlamm	1	0,013			STOCK (2001)
1999	NRW	Pressschlamm, GK2	1	0,007			
1999	NRW	Dickschlamm, GK 3	1	0,021			
1999	NRW	Pressschlamm, GK4	1	0,065			
1999	NRW	Pressschlamm, GK5	1	0,014			
1999 Frühjahr	Österreich	Nassschlamm**	4	n.n.			GANGL (2004)
	Österreich	Entw. Klärschlamm*	17	0,09			

Jahr	Land	Probenart	n	MW	Min	Max	Quelle
	Österreich	Kompostierter Klärschlamm	2	n.n.			
1990?	Schweiz		?	0,28 – 1,51			FENT und MÜLLER (1991)
1995	Schweiz			1,1	0,1	3,4	FENT (1996)

*davon 2 industrieller Herkunft, von den 17 werden 3 nur deponiert und verbrannt. **davon 1 industrieller Herkunft, 2 werden vollständig kompostiert (GK – Größenklasse der Ortschaft, der der Klärschlamm entstammt, GK 2 = 400 – 5.000 EW, GK 3 = 5.000 – 15.000 EW, GK 4 = 15.000 – 100.000 EW)

Es scheinen im Sommer höhere TBT-Gehalte vorzuherrschen als im Winter. Da es sich aber nur um zwei Beprobungstermine handelte, kann dies auch die Schwankung der Klärschlammgehalte dokumentieren (LfU BW 2003).

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannbreiten im Klärschlamm für Tributylzinn ermittelt:

0,002 – 0,169 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)

n.n. – 0,3 mg/kg TM (MUNLV-NRW 2004)

Mittelwert: 0,033 mg/kg TM (MUNLV-NRW 2004)

Median: 0,027 mg/kg TM (MUNLV-NRW 2005)

< 0,01 – 2,0 mg/kg TM (HARTMANN 2004)

1,3 – 5,9 mg/kg TM (SCHNAAK und JOHN 1995)

MW: 0,14 mg/kg TM (STOCK 2001)

MW: 0,40 mg/kg TM (LfU BW 2003)

1,3 – 5,9 mg/kg TM (SCHNAAK und JOHN 1995)

MW: 0,09 mg/kg TM (GANGL et al. 2001)

0,1 – 3,4 mg/kg TM (FENT 1996)

Median: 0,08 mg/kg TM (HARTMANN et al. 2004).

3.12.1.3 Ökotoxizität

GILDEMEISTER et al. (2002) untersuchten in Standard-Toxizitätstests die Wirkung von TBT auf Pflanzen, Regenwürmer, Springschwänze und funktionelle Parameter von Mikroorganismen. Dabei zeigte sich ein großer Unterschied in der Sensitivität gegenüber TBT beim Wachstum von Rübe und Hafer. Es liegen nur wenige Daten über die Wirkung von TBT sowie weiterer Organozinnverbindungen auf terrestrische Organismen vor. BOLLEN und TU (1972) berichteten, dass Tributylzinnoxid in einer Konzentration im Boden von 100 ppm keine signifikante schädigende Wirkung auf Bodenmikroorganismen und deren Funktionen zur Aufrechterhaltung der Bodenfruchtbarkeit hatte (LfU BW 2003). Innerhalb der Gruppe der Triorganozinnverbindungen sind TBT- und TPT-

Verbindungen für Bakterien, Hefen, Pilze und Fische, Trimethylzinn-Verbindungen (TMT) für Insekten und Trimethyl- und -ethylverbindungen (TMT, TET) für Säuger am giftigsten (SHAWKY et al. 1996).

Tabelle 31: Schädigende Wirkung von Organozinnverbindungen auf mikrobielle Aktivitäten (verändert nach HARTMANN et al. 2004)

Organozinnverbindung	Toxische Effekte	Organismus	Schädigende Konzentration	Quelle
TBT	Stickstofffixierung	<i>Anabaena cylindrica</i>	< 1 µM (I ₅₀)	GADD (2000)
	Nitrifizierung gesteigert		bis 50 mg/kg	FENT (1996)
	Nitrifizierung reduziert		100 - 250 mg/kg	
	Ammonifizierung		50 mg/mg	
	Primärproduktion	Mikroalgen	0,55 - 1,7 nM	GADD (2000)
	Wachstum	Mikroalgen	0,17 - 8,4 nM	
	Energieproduktion	<i>Escherichia coli</i>	0,15 - > 50 µM (I ₅₀)	

In tierexperimentellen Kurz- und Langzeituntersuchungen zu Tributylzinn sind verschiedene Wirkungen von TBT-Verbindungen beschrieben worden. Diese betreffen die Leber, das hämatologische und das endokrinologische System. Die Ursache der in einer Kanzerogenitätsstudie aufgetretenen veränderten Tumorzinidenzen (z. B. der Hypophyse) wird in einer Beeinflussung endokrino-logischer und immunologischer Funktionen gesehen. Die Wirkungen auf das Immunsystem und hier insbesondere auf die Immunreaktion im host resistance assay (*Trichinella spiralis*) werden derzeit als die sensitivsten Parameter der Toxizität bei der Ratte angesehen. Der NOEL für Tributylzinnoxid liegt bei 0,5 ppm TBTO im Futter, entsprechend 0,025 mg/kg und Tag (WHO 1990; PENNINKS 1993). Bei Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 100 ergibt sich ein TDI-Wert von 0,00025 mg/kg und Tag für TBTO (PENNINKS 1993; WHO 1996; WHO 1999). Die endokrinen Wirkungen von TBT manifestieren sich durch pathomorphologische Veränderungen im Genitalbereich (Pseudohermaphroditismus oder Imposex-Effekte), die zur Sterilität von Schneckenpopulationen führen können. Die niedrigste Wirkungsschwelle wurde dabei an Purpurschnecken bei einer Konzentration von 1,2 ng/l TBT gemessen.

Unabhängig von ihren endokrinen Wirkungen auf Schnecken wirken triorganische Zinnverbindungen auf Gewässerorganismen, vor allem Fische, schon in sehr geringen Konzentrationen toxisch (Tabelle 32). Für TBT wurde als niedrigster Wert ein 90-d-NOEC von 10 ng/l an einer Süßwasser-Spezies (*Poecilia reticulata*) berichtet (BISELLI 2001). Andere Untersuchungen an Regenbogenforellen ergaben 28-d-NOECs von 2 - 4 µg/l. Neuere Untersuchungen legen zudem den Verdacht nahe, dass möglicherweise auch andere triorganische Zinnverbindungen (z. B. Triphenylzinn) bei Mee-

resschnecken endokrine Effekte in ähnlicher Konzentration induzieren. Das Auftreten solcher oder ähnlicher Phänomene ist allerdings für andere Spezies, einschließlich des Menschen, nicht quantifizierbar. Mono- und diorganische Zinnverbindungen scheinen demgegenüber deutlich geringer ökotoxisch zu wirken. Die tödliche akute orale Dosis, ermittelt an Ratten, beträgt für TBT $LD_{50} = 127 \text{ mg/kg}$ Körpergewicht.

Tabelle 32: Toxizität des TBT für sensitive aquatische Organismen (nach BISELLI 2001)

Organismus	Endpunkt/Effekt	Konzentration [$\mu\text{g/l}$]	Verbindung
Algen	EC ₅₀ 72 h	0,3 - 0,4	TBT-Oxid
	Chronisch (Wachstum)	0,1	TBT-Oxid
Zooplankton	LC ₅₀ , 48 h	1,1	TBT
<i>Acartia tonsa</i>	LC ₅₀ , 6 d	0,4	TBT
Nauplii	Chronisch (überlebend, 6 d)	0,023	TBT-Chlorid
<i>Daphnia magna</i>	LC ₅₀ , 96 h	3,3 - 5,5	TBT
	LC ₅₀ , 96 h	1,7	TBT-Oxid
Amphipoden	LC ₅₀ , 96 h	1,3	TBT
	Chronisch 24 d (keine Letalität)	0,53	TBT
Mollusken, Bivalvia	Chronisch (Körpergewicht)	0,73	TBT
Austern (<i>C.gigas</i>)	Chronisch LC100 12 d	0,18	TBT-Acetat
<i>Mytilus edulis</i>	Chronisch (Wachstum)	0,25	TBT-Acetat
		0,1	TBT
<i>T.tubifex</i>	LC ₅₀ , 24 h	5,5	TBT-Oxid
Krabben (juv.)	LC ₅₀ , 96 h	0,3	TBT
Adulte	LC ₅₀ , 96 h	0,42	TBT

Tabelle 33: Toxizität von Di- und Tributylzinn gegenüber Ratte und Maus

Organismus	Wert	Aufnahme	Dokumentierte Dosis (Normalisierte Dosis)	Quelle
Ratte	LD50	oral	800 mg/kg (800 mg/kg)	Arzneimittel-Forschung. Drug Research. Vol. 10, Pg. 44, 1960.
Maus	LD50	intraperitoneal	5700 µg/kg (5,7 mg/kg)	Toxicology und Applied Pharmacology. Vol. 37, Pg. 403, 1976.
Maus	LD50	oral	890 mg/kg (890 mg/kg)	"Aktual'nye Problemy Gigieny Truda. Current Problems of Labor Hygiene," Tarasenko, N.Y., ed. Moscow, Pervyi Moskovskii Meditsinskii Inst., 1978Vol., Pg. 14, 1978.
Maus	LD50	nicht berichtet	890 mg/kg (890 mg/kg)	Gigiena Truda i Professional'nye Zabolevaniya. Labor Hygiene und Occupational Diseases. Vol. 22(5), Pg. 6, 1978.

Toxizität

Tributylzinn weist eine hohe Säuger-/Humantoxizität auf, der Stoff wirkt immun- bzw. neurotoxisch. Die toxische Wirkung ist neben den stofflichen Eigenschaften der jeweiligen Organozinnverbindungen hauptsächlich abhängig von ihrer Bioverfügbarkeit, der Expositionsart und -dauer, der Stoffkonzentration, der der jeweilige Organismus ausgesetzt ist, und der Fähigkeit eines Organismus zum Um- und Abbau bzw. zur Wiederausscheidung von Giften. Rein auf die Stoffeigenschaften bezogen werden die Toxizität von Organozinnverbindungen hauptsächlich von der Anzahl und Art der organischen Reste bestimmt. Dabei lässt sich grob folgende Toxizitätsreihe aufstellen:

Mono- < Di- << Tri- >> Tetra-Organozinnverbindungen

Methyl- < Ethyl- < Propyl- < Butyl- = Phenyl- > Hexyl-Organozinnverbindungen.

Aus den o. g. stofflich bedingten Toxizitätsreihen lässt sich ableiten, dass Tributyl- und Triphenylzinnverbindungen als besonders toxisch einzustufen sind, was auch in ihrem Einsatz als Antifoulingpräparate bzw. Biozide zum Ausdruck kommt. Dazu ist anzumerken, dass TPT im Gegensatz zu TBT kaum phytotoxisch und dadurch als Wirkstoff von Pflanzenschutzmitteln geeignet ist (THOMPSON et al. 1985). Bezüglich der toxischen Wirkung von Zinnorganen haben umfangreiche Studien ergeben, dass die Toxizität mit steigendem Alkylierungsgrad und abnehmender Kettenlänge der Substituenten ansteigt. Hierbei sind die Tributylzinnspezies wahrscheinlich die akut toxischesten Verbindungen (LUA NRW 2000). Die Toxizität hängt außerdem stark von Umweltbedingungen wie pH und Salinität ab (GADD 2000; WHITE et al. 1999). TBT-Chlorid, MBT-Trichlorid und TPT-

Chlorid haben ihr Maximum an Toxizität bei pH 6,5. Je höher die Salzkonzentration ist, desto geringer ist die Toxizität von TBT-Chlorid (WHITE et al. 1999).

Kanzerogenität und Mutagenität

Im Rahmen von Kanzerogenitätsstudien wurden tierexperimentelle Kurz- und Langzeit-Untersuchungen durchgeführt, in denen verschiedene Wirkungen von TBT-Verbindungen beschrieben wurden. Diese betreffen die Leber, das hämatologische und das endokrinologische System. Die Ursache der in einer Kanzerogenitätsstudie aufgetretenen veränderten Tumorinzidenzen (z. B. der Hypophyse) wird in einer Beeinflussung endokrinologischer und immunologischer Funktionen gesehen (BGVV 2000).

Endokrine Wirkungen

Der niedrigste in der Literatur dokumentierte toxikologische Endpunkt von TBTO ist eine Depression des Immunsystems der Schilddrüse. Basierend auf dieser Studie leitete die WHO einen TDI-Wert von 0,25 µg/kg Körpergewicht ab. Prinzipiell kann eine Hemmung der Cytochrom-P450-Aromatase, die für die endokrinen Störungen bei Mollusken verantwortlich ist, *in vivo* bei Säugern nicht ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich liegen die Dosierungen hierfür jedoch relativ hoch, sodass, bevor es zu einer nennenswerten Hemmung mit Auswirkungen auf das Sexual-Hormonsystem kommt, zuerst andere, sensitivere Parameter tangiert werden. Dieser Aspekt wird weiterhin vom BGVV geprüft (BGVV 2000b), (LfU BW 2003). Endokrine Funktionsstörungen durch Tributylzinn sind ebenso in Schnecken und Muscheln nachgewiesen. Zinnorganische Verbindungen, besonders TBT, sind endokrinologisch hochwirksame Substanzen. TBT führt zu schweren Schäden bei Tieren in der Umwelt. Dies konnte in Tierversuchen bestätigt werden. TBT und DBT inhibieren *in vitro* die menschliche Cytochrom-P450-Aromatase partiell kompetitiv. Sie gehören somit zu den „endocrine disrupters“. Da der IC₅₀-Wert von der Substratkonzentration abhängt, kann man annehmen, dass die Inhibition der Aromatase-Aktivität schon bei Butylzinn-Konzentrationen im niedrigeren nanomolaren Bereich relevant ist. Ferner konnte in Pilotuntersuchungen gezeigt werden, dass TBT in menschlichen Tumorzellkulturen die Bildung der mRNA der Aromatase unterdrückt und zwar bei Konzentrationen, die deutlich niedriger sind, als sie in den USA im Blut von Menschen gefunden wurden. Weitere Untersuchungen sind daher dringend erforderlich, um Gefahren für den Menschen auszuschließen.

3.12.2 Tetrabutylzinn-Kation

3.12.2.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Die tetraorganischen Zinnverbindungen dienen der Herstellung der entsprechenden Mono-, Di- und Triorganozinnverbindungen (RÖMPP 1995). Tetrabutyl- und Tetraoctylzinn werden ausschließlich als Vorstufen für die Synthese von Mono- und Dibutyl bzw. Mono- und Dioctylzinnverbindungen produziert. Eine Kontamination der Umwelt ist über Abwässer entsprechender Produktionsanlagen möglich (Monitoringdaten der ARGE Elbe).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Die Organozinnverbindungen können zum einen in Abhängigkeit vom pH-Wert als Ionen vorliegen und so Ionenbindungen eingehen, zum anderen besitzen sie lipophile Eigenschaften, die sich nach dem Umfang der hydrophoben Gruppen richten (HARTMANN et al. 2004). Je größer und unverzweigter der organische Rest ist, desto hydrophober ist die Verbindung. Je kleiner und verzweigter er ist, umso polarer ist das Molekül, je tiefer der K_{OW} ist, desto wasserlöslicher ist die Organozinnverbindung (WILSON et al. 1996). Monobutylzinn hat einen K_{OW} von 2,5, ist also wesentlich wasserlöslicher als Tributylzinn mit einem K_{OW} von 251 (O'LOUGHLIN et al. 2000). Mit zunehmender Ionenstärke bzw. zunehmendem Salzgehalt steigen die K_{ow} -Werte (LAUGHLIN et al. 1986)

Sorptionsverhalten

Im Boden sind unterschiedliche Bindungsmechanismen für die Organozinnverbindungen wichtig (HARTMANN et al. 2004). Die unspezifische hydrophobe Adsorption dominiert bei einem hohen Gehalt an organischem Material im Boden, bei einer großen Anzahl und Länge von Alkylketten der Organozinnverbindungen und einem hohen pH-Wert der Bodenlösung (ARNOLD et al. 1998, POERSCHMANN et al. 1997, WEIDENHAUPT et al. 1997, O'LOUGHLIN et al. 2000). Bei einem geringen Gehalt an organischer Substanz und einem tieferen pH-Wert werden kationische Formen der Organozinnverbindungen durch Ionensorption und Ionenaustausch mit gelöstem bzw. partikulärem organischen Material gebunden (POERSCHMANN et al. 1997). Organozinnverbindungen werden vorwiegend in den oberen Bodenhorizonten gebunden (GRAY et al. 1995; WILSON et al. 1996). Es besteht ein entscheidender Zusammenhang zwischen der Organozinnkonzentration und dem Gehalt an organischer Substanz (KEIJZER und LOCH 1995; ARNOLD et al. 1997; GADD 2000). Eine untergeordnete Rolle spielen Tonminerale, Eisen- und Silicium-(oxy (hydro-)) oxide (ARNOLD et al. 1998; WEIDENHAUPT et al. 1997).

3.12.2.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Neben den stofflichen Eigenschaften der Organozinnverbindungen wie beispielsweise ihrer unterschiedlich starken Lipophilie und der damit verbundenen Tendenz, sich im (Fett-)Gewebe von Organismen anzureichern, beeinflussen zahlreiche andere Faktoren deren Bioverfügbarkeit. Der K_{ow} -Wert allein lässt keinen Rückschluss auf mögliche Biokonzentrationsfaktoren zu. Als bedeutende Einflussgrößen ist der pH-Wert des Wassers, dessen Gehalt an gelöster organischer Substanz (DOC) und dessen Salzgehalt zu nennen (vgl. FENT 1996; HEEMKEN 1998).

- Liegt der pH-Wert über dem pKa-Wert der Verbindung, so liegt diese nicht überwiegend als Kation, sondern als neutrales Molekül (oder Hydroxid) vor und ist damit für Biota leichter verfügbar.
- Organozinnverbindungen besitzen, je nach Alkylierungsgrad, eine mehr oder weniger ausgeprägte Affinität zu organischer Substanz.

- Ein geringerer Salzgehalt im Wasser fördert offensichtlich die Organozinnaufnahme, sodass die Biokonzentrationsfaktoren beispielsweise für Süßwasserfische höher liegen als für Meerestische.

Die Aufnahme der Organozinnverbindungen kann je nach Lebensweise der Biota über das Wasser, die Nahrung und/oder das Sediment erfolgen. Wie stark sich die Organozinnverbindungen dabei in den einzelnen Organismen anreichern, ist neben der Bioverfügbarkeit auch abhängig von der Fähigkeit der Biota zur Wiederausscheidung bzw. zum Um- und Abbau (Metabolisierung) der Verbindungen, was wiederum einen maßgeblichen Einfluss auf die Toxizität hat (FENT 1996). Näherungsweise gilt hier: Je höher entwickelt der Organismus, desto effektiver die Abbau- bzw. Ausscheidungsmechanismen. Die meisten Organozinnverbindungen sind biologisch unterschiedlich abbaubar und hydrochemisch sehr stabil. Sie tendieren zur Bioakkumulation.

Organische Zinnverbindungen sind in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt biologisch abbaubar, sie weisen eine Halbwertszeit von einigen Tagen (bei guter Sauerstoffversorgung des Mediums) bis weit über 10 Jahren (unter anaeroben Bedingungen z. B. in Sedimenten) auf. Dabei ergeben sich unterschiedliche ebenfalls giftige Abbauprodukte (Di- und Monobutyl-Verbindungen), die im Allgemeinen als Zinn ges. (Sn ges.) zusammengefasst werden. Einige Mikroorganismen sind in der Lage, Organozinnverbindungen durch Biosorption aus der Umgebung zu entfernen (GADD 2000). Die Zelloberflächen sind durch polare Gruppen wie Carboxylate, Hydroxyl- und Phosphatgruppen in den Zellwandpolymeren anionisch (HARTMANN et al. 2004). Diese Gruppen können bei der Bindung als Liganden wirken. Die Biosorption von Triorganozinnverbindungen steigt mit zunehmender molekularer Masse: Trimethyl < Triethyl < Tripropyl < Tributyl < Triphenyl (HARTMANN et al. 2004). Die abiotische Degradation durch UV-Strahlung ist mehr in Gewässern als im Boden von Bedeutung (POERSCHMANN et al. 1997; BLUNDEN 1983). Die chemische Spaltung geschieht durch nukleophilen oder elektrophilen Angriff (CLARK et al. 1988).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zu Eliminationsmöglichkeiten ist in der Literatur bisher wenig publiziert. Auf Grund der chemischen Eigenschaften ist eine Eliminierung wahrscheinlich nur durch Ausfällung bzw. Oxidation möglich.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Die Organozinnverbindungen sind vor allem in der organischen Auflage bzw. in C_{org}-reichen Oberboden zu finden (HARTMANN et al. 2004). Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannbreiten im Klärschlamm für Tetrabutylzinn ermittelt:

< 0,001 – < 0,001 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)

0,09 – 0,1 mg/kg TM (UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH 2000).

3.12.2.3 Ökotoxizität

Die Toxizität von Tetrabutylzinn (TTBT) beruht wahrscheinlich auf der Metabolisierung zu Tributylzinn-Verbindungen. Die angegebenen NOEC-Werte in der Literatur liegen für Daphnien im Bereich von 0,04 bis 0,8 µg/l TBT und für Fische bei 0,01 bis 3,2 µg/l TBT bzw. TBT-Chlorid. Die Konzentrationen, bei denen eine akute Wirkung auf Wasserorganismen eintritt, liegen überwiegend im Bereich von < 1 - 50 µg/l TBT (UBA, 2002).

Toxizität

Tetrabutylzinn ist sehr giftig und in der Umwelt schwer abbaubar. Bereits sehr kleine Mengen genügen, um das Immun- und Hormonsystem von Tieren und vermutlich auch des Menschen zu beeinträchtigen (UBA 2002). Bei der chronischen Toxizität sind Auswirkungen wie Hyperaktivität, Appetitlosigkeit, Krämpfe, Genotoxizität und Dermatose zu nennen.

Kanzerogenität und Mutagenität

Hinsichtlich Kanzerogenität und Teratogenität von Tetrabutylzinn gibt es zum derzeitigen Untersuchungsstand keine Hinweise.

Endokrine Wirkungen

Tetrabutylzinn steht im Verdacht, endokrine Wirkungen auszulösen.

3.12.3 Dibutylzinn-Kation

3.12.3.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Vor allem in PVC werden Dibutylzinn- (DBT) und Monobutylzinnverbindungen (MBT), die produktionsbedingt bis zu 10 % TBT enthalten können, in größeren Mengen als Stabilisatoren verwendet (LfU BW 2003). Die Einsatzbereiche der Substanzen dieser Gruppe sind sehr unterschiedlich. Mono- und Dialkylzinnverbindungen werden in großen Mengen als Licht- und Hitzestabilisatoren bei der PVC-Herstellung eingesetzt.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Die Organozinnverbindungen können zum einen in Abhängigkeit vom pH-Wert als Ionen vorliegen und so Ionenbindungen eingehen, zum anderen besitzen sie lipophile Eigenschaften, die sich nach dem Umfang der hydrophoben Gruppen richten (HARTMANN et al. 2004). Je größer und unverzweigter der organische Rest ist, desto hydrophober ist die Verbindung. Je kleiner und verzweigter er ist, umso polarer ist das Molekül, je niedriger der K_{OW} ist, desto wasserlöslicher ist die Organozinnverbindung (WILSON et al. 1996). Monobutylzinn hat einen K_{OW} von 2,5, ist also wesentlich wasserlöslicher als Tributylzinn mit einem K_{OW} von 251 (O'LOUGHLIN et al. 2000). Mit zunehmender Ionenstärke bzw. zunehmendem Salzgehalt steigen die K_{OW} -Werte (LAUGHLIN et al. 1986). Das Dibutylzinn kommt vorwiegend als Oxid und Chlorid vor.

Sorptionsverhalten

Im Boden sind unterschiedliche Bindungsmechanismen für die Organozinnverbindungen wichtig (HARTMANN et al. 2004). Die unspezifische hydrophobe Adsorption dominiert bei einem hohen Gehalt an organischem Material im Boden, bei einer großen Anzahl und Länge von Alkylketten der Organozinnverbindungen und einem hohen pH-Wert der Bodenlösung (ARNOLD et al. 1998, POERSCHMANN et al. 1997, WEIDENHAUPT et al. 1997, O'LOUGHLIN et al. 2000). Bei einem geringen Gehalt an organischer Substanz und einem tieferen pH-Wert werden kationische Formen der Organozinnverbindungen durch Ionensorption und Ionenaustausch mit gelöstem bzw. partikulärem organischen Material gebunden (POERSCHMANN et al. 1997). Organozinnverbindungen werden vorwiegend in den oberen Bodenhorizonten gebunden (GRAY et al. 1995; WILSON et al. 1996). Es besteht ein entscheidender Zusammenhang zwischen der Organozinnkonzentration und dem Gehalt an organischer Substanz (KEIJZER und LOCH, 1995; ARNOLD et al. 1997; GADD 2000). Eine untergeordnete Rolle spielen Tonminerale, Eisen- und Silicium-(oxy (hydro-)) oxide (ARNOLD et al. 1998; WEIDENHAUPT et al. 1997).

3.12.3.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Der TBT-Abbau beginnt mit der Spaltung der C-Sn-Bindung (IPCS, 1990) und führt über **DBT** zu MBT und mineralischem Zinn. Da die hydrolytische oder photolytische Spaltung der C-Sn-Bindung unter Umweltbedingungen kaum erfolgt, ist der Abbau von TBT zu DBT und MBT biologischen Spezies wie Algen, Bakterien und Pilzen zuzuschreiben. Die beim Abbau zuerst entstehenden Dibutyl-Verbindungen sind leichter abbaubar als die TBT-Verbindungen. Monobutylzinnverbindungen werden langsam mineralisiert. Angaben über Halbwertszeiten zeigen eine große Schwankungsbreite. Für Wasser liegen die Halbwertszeiten zwischen einigen wenigen Tagen und mehreren Wochen. In Sedimenten kann TBT mehrere Jahre stabil vorliegen. In Laborstudien mit unterschiedlichen Böden wurden unter aeroben Bedingungen Halbwertszeiten zwischen 70 und 140 Tagen ermittelt. Ca. 1/3 der eingesetzten Menge an Tributylzinnoxid wurden zu CO₂ mineralisiert. Als Hauptabbauprodukt wurde DBT identifiziert. Unter anaeroben Bedingungen verläuft der Abbau langsamer mit einer Halbwertszeit bis zu 200 Tagen (LfU BW 2003).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zu Eliminationsmöglichkeiten ist in der Literatur bisher wenig publiziert. Auf Grund der chemischen Eigenschaften ist eine Eliminierung wahrscheinlich nur durch Ausfällung bzw. Oxidation möglich.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Die Organozinnverbindungen sind vor allem in der organischen Auflage bzw. in C_{org}-reichen Oberböden zu finden (HARTMANN et al. 2004).

In einer aktuellen Studie des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen (2005) wurden Grenzwertbereiche für MBT (100 - 200 µg/kg TM), **DBT** (10 - 150 µg/kg TM) und TBT (5-30 µg/kg TM) formu-

liert. Die Ableitung erfolgte auf Grundlage des Medianwertes der in der Studie analysierten nordrhein-westfälischen Schlämme bzw. als Spanne zwischen Medianwert und ökotoxikologischer Geringfügigkeitsschwelle (MUNLV-NRW 2005). Laut KÖRDEL et al. (2007) werden die dort genannten Bereiche von allen drei Verbindungen in deutschen Klärschlämmen regelmäßig überschritten, wobei die höchsten Gehalte von DBT mit im Mittel bis zu 343 µg/kg TM (deutscher Klärschlamm ohne Spezifikation) erreicht werden. Die großen Standardabweichungen deuten allerdings bereits darauf hin, dass die gemessenen Gehalte sehr stark variieren und in Extremfällen deutlich höhere Gehalte erreicht werden.

Für Monobutylzinn wurden in hessischen Kläranlagen 360 µg/kg TM und für **Dibutylzinn** 640 µg/kg TM gemessen. Ein Trend war hier nicht feststellbar. In Klärschlammproben aus Nordrhein-Westfalen wurden für DBT hingegen auch höhere Werte, z. B. 3.338 µg/kg TM gefunden. Aus einer durchschnittlichen Konzentration von 380 µg/kg Monobutylzinn und 630 µg/kg Dibutylzinn in der Klärschlamm-TM (Medianwerte aus 53 Proben deutscher Kläranlagen) sowie einem Anfall von 2.95 Mio. t/a Klärschlamm in Deutschland errechnet sich für das MBT eine Klärschlammbelastung von 1120 kg/a und für das DBT eine Belastung von 1.860 kg/a. Bei einer 40%igen landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes gelangen somit ca. 450 kg MBT und 745 kg/a DBT auf den Boden. Als Quelle sowohl für MBT wie auch für DBT wird hauptsächlich die Freisetzung aus Kunststoffprodukten vermutet

In HARTMANN et al. (2004) waren in fast allen untersuchten Klärschlämmen Organozinnverbindungen nachzuweisen. Diese Untersuchungsergebnisse zeigen ein weitverbreitetes Vorkommen dieser Stoffe in Klärschlämmen und deuten auf ein hohes Akkumulationsvermögen (Tabelle 34).

Tabelle 34: Klärschlammgehalte an Zinnorganika (Angaben in mg/kg TM), (HARTMANN et al. 2004), *) Mittelwerte, **) Medianwerte

Beschreibung der Proben	Probenanzahl	MBT	DBT	TBT	TPT	Quelle
Deutschland - Durchschnittswerte / Min-Max-Werte						
Städtische Anlagen*		0,6	1,2	1,5		FENT (1988)
Kommunale Schlämme		0,3 - 0,8	0,5 - 1,5	0,3 - 1,1		FENT (1996)
Rohschlamm		0,36	0,38	0,34		MÜLLER (1987)
Stabilisierter Schlamm*	8	0,22	1,2	1,1 0,3		MÜLLER (1987) Kalbfuß (1989)
Brandenburg*						HENSCHEL (1993e)
Häusliches Abwasser	9			1,3		
Kommunales Abwasser	11			2,9		

Beschreibung der Proben	Probenanzahl	MBT	DBT	TBT	TPT	Quelle
Industrielles Abwasser	5			0,21		
Brandenburg**						SCHNAAK (1995e)
Sommerbeprobung	20			0,41 / n.n. - 9,8		
Winterbeprobung	20			0,55 / 0,039 - 9,8		
Kommunale Schlämme Hessen 1995*	8	0,33 / 0,13 - 0,44	0,49 / < 0,16 - 0,61	0,30 / < 0,06 - 0,23	< 0,01 - 0,019	HLFU (1997)
Kommunale Schlämme Hessen 1996	9	0,33 / 0,17 - 0,52	0,52 / 0,19-1,0	0,23 / 0,039 - 0,23	< 0,01 - 0,052	
KA Kassel 1995/1996	2			1,8 / 1,4		
Gesamtes Bundesgebiet (1994-1995)**	53	0,38 / 0,01 - 30	0,63 / 0,01-2,9	0,29 / 0,02-2,9	< 0,01 - 0,08	KOLLOTZEK (1998)
Klärschlammuntersu- chungsprogramm Schleswig-Holstein (1999-2000)**	51	0,22 / < 0,01 - 2,5	0,37 / < 0,01 - 8,7	0,065 / < 0,01 - 2,0		KS-UNTERSUCHUNGS PROGRAMM SCHLESWIG- HOLSTEIN (2006)

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannweiten im Klärschlamm für Dibutylzinn ermittelt:

- 0,002 – 0,239 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)
- 0,008 – 4,8 mg/kg TM (MUNLV-NRW 2004)
- Mittelwert: 0,22 mg/kg TM (MUNLV-NRW 2004)
- Median: 0,13 mg/kg TM (MUNLV-NRW 2005)
- Median: 0,379 mg/kg TM (IVASHECHKIN 2006)
- 0,13 – 4,8 mg/kg TM (IVASHECHKIN 2006)
- 0,08 – 0,1 mg/kg TM (UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH 2000).

3.12.3.3 Ökotoxizität

Bei der Datenbankrecherche wurden folgende Ökotoxizitätsdaten recherchiert (Tabelle 35):

Tabelle 35: Toxizität von Di- und Tributylzinn gegenüber Ratte und Maus

Organismus	Wert	Aufnahme	Dokumentierte Dosis (Normalisierte Dosis)	Quelle
Ratte	LD50	oral	800 mg/kg (800 mg/kg)	Arzneimittel-Forschung. Drug Research. Vol. 10, Pg. 44, 1960.
Maus	LD50	intraperitoneal	5700 µg/kg (5,7 mg/kg)	Toxicology und Applied Pharmacology. Vol. 37, Pg. 403, 1976.
Maus	LD50	oral	890 mg/kg (890 mg/kg)	"Aktual'nye Problemy Gigieny Truda. Current Problems of Labor Hygiene," Tarasenko, N.Y., ed. Moscow, Pervyi Moskovskii Meditsinskii Inst., 1978Vol., Pg. 14, 1978.
Maus	LD50	nicht berichtet	890 mg/kg (890 mg/kg)	Gigiena Truda i Professional'nye Zabolevaniya. Labor Hygiene und Occupational Diseases. Vol. 22(5), Pg. 6, 1978.

Toxizität

Die toxische Wirkung ist neben den stofflichen Eigenschaften der jeweiligen Organozinnverbindungen hauptsächlich abhängig von ihrer Bioverfügbarkeit, der Expositionsart und -dauer, der Stoffkonzentration, der der jeweilige Organismus ausgesetzt ist, und der Fähigkeit eines Organismus zum Um- und Abbau bzw. zur Wiederausscheidung von Giften.

In subakuten/subchronischen Studien mit Dibutylzinn wurden neben unspezifischen Effekten wie reduzierter Körpergewichtszunahme, Beeinflussung verschiedener biochemischer und hämatologischer Parameter auch spezifische Effekte auf die Leber und die Gallengänge (50, 1.500, 2.000 ppm im Futter) sowie auf das Immunsystem (50 ppm) gesehen. Leber- und Gallengangschäden - jedoch keine immunologischen Befunde - werden auch in der bisher zeitlich längsten Studie über sechs Monate mit DBT-Konzentrationen im Futter von 50 – 100 ppm beschrieben (BARNES und STONER 1958). Eine Akkumulationstendenz scheint nicht zu bestehen. Hinsichtlich kanzerogener Wirkungen werden für DBT-Acetat bestimmte neoplastische Veränderungen im Tierversuch beschrieben, deren Bedeutung allerdings wegen gewisser Unzulänglichkeiten nicht bewertet werden kann.

Für die korrespondierende Dibutylzinn-Verbindung liegen Ergebnisse aus Studien vor, die „offenbar ein ähnliches Wirkprofil und möglicherweise eine ähnliche immunotoxische Wirkpotenz wie TBT-

Verbindungen aufzeigen.“ „Eine geeignete Langzeitstudie zur Festlegung eines NOEL wurde bisher nicht durchgeführt“. Bis zu einer endgültigen Klärung und unter Vorsorgeaspekten geht das BgVV daher „von einem identischen TDI-Wert wie für TBT-Verbindungen“ aus. Dies widerspräche einer anderen Abschätzung, nach der die Toxizität von DBT, abgeleitet aus maximalen Werten für die Migration und Konzentration in Nahrungsmitteln, mit 4,1 µg/kg Körpergewicht/Tag etwa um den Faktor 10 geringer liegen würde als für TBT.

Eine Akkumulationstendenz für **Dibutylzinn** scheint nicht zu bestehen. Hinsichtlich humantoxikologischer Eigenschaften wird ein ähnliches Wirkprofil und eine ähnliche immuntoxische Wirkpotenz wie bei TBT vermutet, wobei die Ökotoxizität vermutlich deutlich geringer ist als von TBT. Ein genotoxisches Potenzial kann nicht belegt werden. Eine teratogene Wirkung kann für DBT-Verbindungen vorläufig nicht ausgeschlossen werden. Wegen einiger Defizite im Studien-Design, in der Dokumentation und insbesondere in der Bewertung des Einflusses der maternalen Toxizität wäre hier eine weitere Abklärung erforderlich (SUMMER et al. 1996). Die Toxizität hängt außerdem stark von Umweltbedingungen wie pH und Salinität ab (Gadd 2000; WHITE et al. 1999). DBT-Dichlorid hat sein Maximum an Toxizität bei pH 5,5.

Kanzerogenität und Mutagenität

Hinsichtlich kanzerogener Wirkungen werden für **Dibutylzinn**-Acetat bestimmte neoplastische Veränderungen im Tierversuch beschrieben, deren Bedeutung allerdings wegen gewisser Unzulänglichkeiten nicht bewertet werden kann. Ein genotoxisches Potenzial kann nicht belegt werden. Teratogene Wirkungen können für DBT-Verbindungen vorläufig nicht ausgeschlossen werden (SUMMER et al. 1996).

Endokrine Wirkungen

Zinnorganische Verbindungen besonders TBT sind endokrinologisch hochwirksame Substanzen. TBT und DBT inhibieren In-vitro die menschliche Cytochrom-P450-Aromatase partiell kompetitiv. Sie gehören somit zu den „endocrine disrupters“. Wir finden Effekte bei TBT-Konzentrationen, die deutlich niedriger sind als sie in den USA im Blut von Menschen gefunden wurden. Weitere Untersuchungen sind daher dringend erforderlich, um Gefahren für den Menschen auszuschließen.

3.12.4 Triphenylzinn-Kation

3.12.4.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Triphenylzinn wird vor allem in der Landwirtschaft als Biozid verwendet. Hier dient es in der Kartoffelernte zur Bekämpfung der Kartoffelfäule. Bekannt sind andere Einsatzgebiete wie beispielsweise beim Anbau von Steinobst, Erdbeeren und Reis. Das TPT enthaltende Produkt *Brestan flüssig*® wird zur Bekämpfung der pilzlichen Kraut- und Knollenfäule (*Phytophthora infestans*) als letzte Spritzung (1 Applikation pro Saison) in Kartoffeln empfohlen. Die Gesamtproduktion des Herstellers in Deutschland liegt bei ca. 800 t/a TPT.

Bis zum Jahr 1997 wurde der Wirkstoff auch noch zur Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit (*Cercospora beticola*) in Zuckerrüben sowie in Hopfenkulturen eingesetzt.

Tabelle 36: Einsatzmengen und Substanzen im Bereich Pflanzenschutzanwendungen (Deutschland)

Eingesetzte Menge	Substanzen
45 - 50 t/a (UBA, 2000)	TPTOH

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Je größer und unverzweigter der organische Rest ist, desto hydrophober ist die Verbindung. Je kleiner und verzweigter er ist, umso polarer ist das Molekül, je tiefer der K_{OW} ist, desto wasserlöslicher ist die Organozinnverbindung (WILSON et al. 1996). Monobutylzinn hat einen K_{OW} von 2,5, ist also wesentlich wasserlöslicher als Tributylzinn mit einem K_{OW} von 251 (O'LOUGHLIN et al. 2000). Mit zunehmender Ionenstärke bzw. Salzgehalt steigen die K_{OW} -Werte (LAUGHLIN et al. 1986).

Sorptionsverhalten

Im Boden sind unterschiedliche Bindungsmechanismen für die Organozinnverbindungen wichtig (HARTMANN et al. 2004). Die unspezifische hydrophobe Adsorption dominiert bei einem hohen Gehalt an organischem Material im Boden, bei einer großen Anzahl und Länge von Alkylketten der Organozinnverbindungen und einem hohen pH-Wert der Bodenlösung (ARNOLD et al. 1998, POERSCHMANN et al. 1997, WEIDENHAUPT et al. 1997, O'LOUGHLIN et al. 2000). Bei einem geringen Gehalt an organischer Substanz und einem tieferen pH-Wert werden kationische Formen der Organozinnverbindungen durch Ionensorption und Ionenaustausch mit gelöstem bzw. partikulärem organischen Material gebunden (POERSCHMANN et al. 1997).

Organozinnverbindungen werden vorwiegend in den oberen Bodenhorizonten gebunden (GRAY et al. 1995; WILSON et al. 1996). Es besteht ein entscheidender Zusammenhang zwischen der Organozinnkonzentration und dem Gehalt an organischer Substanz (KEIJZER und LOCH 1995; ARNOLD et al. 1997; GADD 2000). Eine untergeordnete Rolle spielen Tonminerale, Eisen- und Silicium-(oxyhydro-)oxide (ARNOLD et al. 1998; WEIDENHAUPT et al. 1997).

3.12.4.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Neben den stofflichen Eigenschaften der Organozinnverbindungen wie beispielsweise ihrer unterschiedlich starken Lipophilie und der damit verbundenen Tendenz, sich im (Fett-) Gewebe von Organismen anzureichern, beeinflussen zahlreiche andere Faktoren deren Bioverfügbarkeit. Der K_{OW} -Wert allein lässt keinen Rückschluss auf mögliche Biokonzentrationsfaktoren zu. Als bedeutende Einflussgrößen ist der pH-Wert des Wassers, dessen Gehalt an gelöster organischer Substanz (DOC) und dessen Salzgehalt zu nennen (vgl. FENT 1996; HEEMKEN 1998).

- Liegt der pH-Wert über dem pKa-Wert der Verbindung, so liegt diese nicht überwiegend als Kation, sondern als neutrales Molekül (oder Hydroxid) vor und ist damit für Biota leichter verfügbar. Für TBT liegt der pKa-Wert bei 6,51, für TPT etwa zwischen 6,0 und 6,5.
- Organozinnverbindungen besitzen, je nach Alkylierungsgrad, eine mehr oder weniger ausgeprägte Affinität zu organischer Substanz. Nach FENT (1996) bildet TBT beispielsweise leicht mit Huminsäuren Komplexe, die teilweise so groß oder so polar sind, dass sie die Zellmembranen von Organismen nur schlecht passieren können. Daher schränken höhere DOC-Konzentrationen (≥ 4 mg/l) insbesondere bei den hydrophoberen Organozinnspezies wie TBT und TPT die Bioverfügbarkeit ein.
- Ein geringerer Salzgehalt im Wasser fördert offensichtlich die Organozinnaufnahme, sodass die Biokonzentrationsfaktoren beispielsweise für Süßwasserfische höher liegen als für Meerestische.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zu Eliminationsmöglichkeiten ist in der Literatur bisher wenig publiziert. Auf Grund der chemischen Eigenschaften ist eine Eliminierung wahrscheinlich nur durch Ausfällung bzw. Oxidation möglich.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Die Organozinnverbindungen sind vor allem in der organischen Auflage bzw. in C_{org} -reichen Oberböden zu finden (HARTMANN et al. 2004). Für das in erster Linie als landwirtschaftliches Biozid verwendete TPT wurden keine Richtwerte abgeleitet. Werte für Triphenylzinnacetat in der organischen Auflage betragen bei KEIJZER und LOCH (1995) bis zu 1,1 mg/kg TM. Triphenylzinnoxide wurden nach extensiver Aufbringung (1 - 2 Applikationen/Jahr; Dauer: 6 - 8 Jahre) bei GRAY et al. (1995) in bis zu 15 cm Tiefe mit 1 – 5 mg/kg TM gemessen, bis 30 cm Tiefe betrug die TPT-Oxidkonzentration 1,4 mg/kg TM. Das bedeutet, dass bis 30 cm Tiefe mehr als 95 % der Organozinnverbindungen gefunden wurden (HARTMANN et al. 2004).

Tabelle 37: Gehalte von ausgewählten Organozinnverbindungen in Böden (HARTMANN et al. 2004)

Kompartiment/ Matrix	Organozinn- verbindungen	Tiefe [cm]	Gehalt [mg/kg TM]	Matrix- eigenschaften	Quelle
Boden	Agrarboden, mit Applikation von Triphenyl- zinn-Acetat	0 - 10	0,09 - 0,27	C _{org} : 8,9 - 23,7% pH: 5,04 - 5,38	KEIJZER und LOCH (1995)
		30 - 40	n.n. - 0,09	C _{org} : 1,8 - 6,5% pH: 3,86 - 4,44	
	Agrarboden, ohne direkte Applikation von Triphenyl- zinn-Acetat (aber spray drift)	O-Horizont	n.n. - 1,12	C _{org} : 9,9 - 70,1% pH: 3,08 - 5,58	
			n.n. - 0,96	C _{org} : 5,2 - 11,2% pH: 2,76 - 5,56	
			n.n. - 0,43	C _{org} : 2,8 - 6,35% pH: 3,48 - 6,24	
	Triphenylzinn- oxid	0 - 15	< 1 - 5 95 % } }	C _{org} : 0,1 - 1,4% pH: 5,9 - 8,7	
		15-30	<0,01-1,4		
		55+	<0,01-0,06		

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannweiten im Klärschlamm für Triphenylzinn ermittelt:

< 0,001 – 0,004 mg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)

< 1 - 1 µg/kg (KÖRDEL et al. 2004).

3.12.4.3 Ökotoxizität

Innerhalb der Gruppe der Triorganozinnverbindungen sind TBT- und TPT-Verbindungen für Bakterien, Hefen, Pilze und Fische, Trimethylzinn-Verbindungen (TMT) für Insekten und Trimethyl- und Triethylverbindungen (TMT, TET) für Säuger am giftigsten (SHAWKY et al. 1996).

Eine Zusammenstellung des Einflusses von zinnorganischen Verbindungen auf mikrobielle Aktivitäten im Boden ist in Tabelle 38 aufgelistet. In Untersuchungen von HUND-RINKE und SCHEIDT (2001) wurden bei 5 mg TBT/kg Boden die mikrobielle Atmung und die Ammoniumoxidation zu 10 – 39 % bzw. 0 – 26 % in Abhängigkeit von der Bodenart gehemmt. Das *Dutch National Institute of Public*

Health and the Environment (RIVM, Niederlande) hat eine MPC_{soil} von 3 µg/kg Boden unter Verwendung der Equilibrium-Partitioning-Methode errechnet (DE BRUIJN et al. 1999). Bei der Equilibrium-Partitioning-Methode werden aus aquatischen Daten Toxizitätsschwellen für die Matrix Boden/Bodenwasser berechnet (LfU BW 2003).

Tabelle 38: Schädigende Wirkung von Organozinnverbindungen auf mikrobielle Aktivitäten (verändert nach HARTMANN et al. 2004)

Organozinnverbindung	Toxische Effekte	Organismus	Schädigende Konzentration	Quelle
TPT	Wachstum/Metabolismus	Pilze	0,28 - 3,3 µM	GADD (2000)
	Wachstum/Metabolismus	Bakterien	0,33 - 16 µM	
	Phosphorylierung und ATP-Produktion	Chloroplasten	0,56 - 5 µM	

Unabhängig von ihren endokrinen Wirkungen auf Schnecken wirken triorganische Zinnverbindungen auf Gewässerorganismen, vor allem Fische, schon in sehr geringen Konzentrationen toxisch. Für Triphenylzinn geht das Umweltbundesamt von einer bewertungsrelevanten Effektkonzentration von 3,9 µg/l (LC₅₀ an *Pimephales promelas*-Larven) bzw. 0,15 µg/l (Early Life Stage Test) aus. Neuere Untersuchungen legen zudem den Verdacht nahe, dass möglicherweise auch andere triorganische Zinnverbindungen (z. B. Triphenylzinn) bei Meeresschnecken endokrine Effekte in ähnlicher Konzentration induzieren. Das Auftreten solcher oder ähnlicher Phänomene ist für andere Spezies, einschließlich des Menschen, nicht quantifizierbar.

Toxizität

Aus den o. g. stofflich bedingten Toxizitätsreihen lässt sich ableiten, dass Tributyl- und Triphenylzinnverbindungen als besonders toxisch einzustufen sind, was auch in ihrem Einsatz als Antifoulingpräparate bzw. Biozide zum Ausdruck kommt. Dazu ist anzumerken, dass TPT im Gegensatz zu TBT kaum phytotoxisch und dadurch als Wirkstoff von Pflanzenschutzmitteln geeignet ist (THOMPSON et al. 1985). Für das **Triphenylzinn** (als TPTOH) werden LOAEL-Werte (lowest-observed-adverse-effect-level) im Bereich von "mehreren mg/kg" (UBA UND BGVV 2000) angegeben. Wirkungen in diesem Konzentrationsbereich werden dabei für Immunotoxizität, Reproduktionstoxizität und Teratogenität beschrieben. Die abgeleiteten NOAELs liegen zwischen 0,1 und 0,4 mg TPT/kg Körpergewicht und Tag.

Kanzerogenität und Mutagenität

Für Triphenylzinn werden im Konzentrationsbereich von mehreren mg/kg Wirkungen für Teratogenität beschrieben.

3.12.5 Dioctylzinn-Kation

3.12.5.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Vom internationalen Verband der Produzenten zinnorganischer Substanzen (Organotin Environmental Programme Association - ORTEPA) werden die Mono- und Dialkylzinnverbindungen als „*unersetzlich für die Herstellung von vielen Hart-PVC-Produkten*“ bezeichnet, insbesondere wegen ihrer „*hervorragenden*“ Stabilisatorwirkung. Die Migrationsraten der Additive aus der PVC-Matrix werden als „*sehr gering*“ bezeichnet. In diesem Kontext wird explizit darauf verwiesen, dass in der Europäischen Union der Einsatz von Methyl- und Mono- sowie Dioctylzinn-Stabilisatoren in Nahrungs- und Arzneimittelverpackungen zugelassen ist, in den USA auch von Butylzinn-Verbindungen.

Tabelle 39: Verteilung zinnorganischer PVC-Stabilisatoren nach organischen Resten (Europa 1999)

Σ 15.000 t/a	⇨	davon 15 % Methylzinn
	⇨	davon 35 % Butylzinn
	⇨	davon 50 % Octylzinn

Seitens der ORTEPA werden Mono- und Dialkylzinn-Katalysatoren für die Herstellung spezieller Polymere (Kataphorese bei Grundlackierungen im Automobilbau, RTV Silikone) als essentiell eingestuft. In dieser Funktion dienen Organozinnverbindungen zur Reduktion des Energieeinsatzes, der Verminderung der Bildung unerwünschter Nebenprodukte und insbesondere zur Modifizierung der Kunststoffeigenschaften. Verwendete Substanzen sind vor allem Mono/Dialkylzinnmercaptoester, -oxide und -carboxylate. Die Alkylreste bestehen aus Methyl, Butyl und Octyl.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Die Organozinnverbindungen können zum einen in Abhängigkeit vom pH-Wert als Ionen vorliegen und so Ionenbindungen eingehen, zum anderen besitzen sie lipophile Eigenschaften, die sich nach dem Umfang der hydrophoben Gruppen richten (HARTMANN et al. 2004). Je größer und unverzweigter der organische Rest ist, desto hydrophober ist die Verbindung. Je kleiner und verzweigter er ist, umso polarer ist das Molekül, je tiefer der K_{OW} ist, desto wasserlöslicher ist die Organozinnverbindung (WILSON et al. 1996). Monobutylzinn hat einen K_{OW} von 2,5, ist also wesentlich wasserlöslicher als Tributylzinn mit einem K_{OW} von 251 (O'LOUGHLIN et al. 2000). Mit zunehmender Ionenstärke bzw. Salzgehalt steigen die K_{ow} -Werte (LAUGHLIN et al. 1986).

Sorptionsverhalten

Organozinnverbindungen werden vorwiegend in den oberen Bodenhorizonten gebunden (GRAY et al. 1995; WILSON et al. 1996). Es besteht ein entscheidender Zusammenhang zwischen der Organozinnkonzentration und dem Gehalt an organischer Substanz (KEIJZER und LOCH 1995; ARNOLD et

al. 1997; GADD 2000). Eine untergeordnete Rolle spielen Tonminerale, Eisen- und Silicium-(oxy (hydro-))oxide (ARNOLD et al. 1998; WEIDENHAUPT et al. 1997).

3.12.5.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Diocetylzinn ist wie die meisten Organozinnverbindungen biologisch abbaubar und hydrochemisch sehr stabil.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Zu Eliminationsmöglichkeiten ist in der Literatur bisher wenig publiziert. Auf Grund der chemischen Eigenschaften ist eine Eliminierung wahrscheinlich nur durch Ausfällung bzw. Oxidation möglich. Die Sorption an Klärschlamm ist zu erwarten.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Die Organozinnverbindungen sind vor allem in der organischen Auflage bzw. in C_{org}-reichen Oberböden zu finden (HARTMANN et al. 2004).

Tabelle 40: Analysenergebnisse der Organozinnverbindungen in 50 Klärschlammproben (Angaben in mg/kg TM Organozinnkation)

Stoff	Positive Proben	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	90-Perzentil	Median
DOT	19	< 0,01	0,17	0,028	0,037	0,017

3.12.5.3 Ökotoxizität

Das Diocetylzinn-Kation ist ökotoxikologisch relevant.

Toxizität

Die toxische Wirkung ist neben den stofflichen Eigenschaften der jeweiligen Organozinnverbindungen hauptsächlich abhängig von ihrer Bioverfügbarkeit, der Expositionsart und -dauer, der Stoffkonzentration, der der jeweilige Organismus ausgesetzt ist, und der Fähigkeit eines Organismus zum Um- und Abbau bzw. zur Wiederausscheidung von Giften. Rein auf die Stoffeigenschaften bezogen werden die Toxizität von Organozinnverbindungen hauptsächlich von der Anzahl und Art der organischen Reste bestimmt. Für die Risikobewertung der Organozinnverbindungen Dibutylzinn (DBT), Tributylzinn (TBT), Diocetylzinn (DOT) und Triphenylzinn (TPT) gilt ein einziger Tolerable Daily Intake (TDI) als Summenparameter (Gruppenbetrachtung) von 0,27 µg/kg (UBA 2009).

3.13 Arzneistoffe

In der Gruppe der Arzneistoffe waren folgende Stoffe zu betrachten:

- Carbamazepin
- Clofibrinsäure
- Diclofenac.

Der Eintrag von Arzneistoffen in die aquatische Umwelt kann auf vielfältigen Wegen erfolgen. Abbildung 3 zeigt die vermuteten Haupteintragspfade von Arzneimittlrückständen (HEBERER 2002a). Verabreichte Arzneimittel werden entweder in ihrer ursprünglichen Form oder nach Metabolisierung im menschlichen oder tierischen Organismus ausgeschieden. Die als Biotransformation bezeichnete Umwandlung der Wirkstoffe erfolgt vornehmlich in der Leber und wird in die Reaktionsphasen 1 und 2 unterteilt (ZÜHLKE 2004). Die Phase 1 umfasst die oxidativen, reduktiven und/oder hydrolytischen Reaktionen, während in der 2. Phase die Konjugation erfolgt. Diese führen zu besser wasserlöslichen Verbindungen, welche leichter ausgeschieden werden können (MUTSCHLER et al. 2001; FORTH et al. 1996).

Die Arzneistoffrückstände gelangen deshalb, oftmals in Form von Konjugaten wie Sulfonaten oder Glucuroniden, mit dem Urin oder Faeces ins kommunale Abwasser (ZÜHLKE 2004). In den Kläranlagen und/oder auf dem Weg dorthin können einige Konjugate wieder gespalten werden und es resultieren die ursprünglichen Arzneimittelwirkstoffe (TERNES 1998). Werden die Verbindungen durch die Abwasserklärung nicht entfernt, erreichen sie die Vorfluter (Oberflächengewässer). In Produktionseinrichtungen von pharmazeutischen Präparaten kann es unter Umständen ebenfalls zum punktuellen Eintrag von Arzneimitteln kommen (REDDERSEN et al. 2002). Die Einleitung von Produktionsabwässern kann zu einer enormen Schadstoffkonzentration im Oberflächenwasser führen und dessen Infiltration kann zur Kontamination des Grundwasserleiters führen (ZÜHLKE 2004). Für die meisten Arzneistoffe sind im Rahmen ihrer medizinischen Anwendung keine endokrinen Wirkungen bekannt.

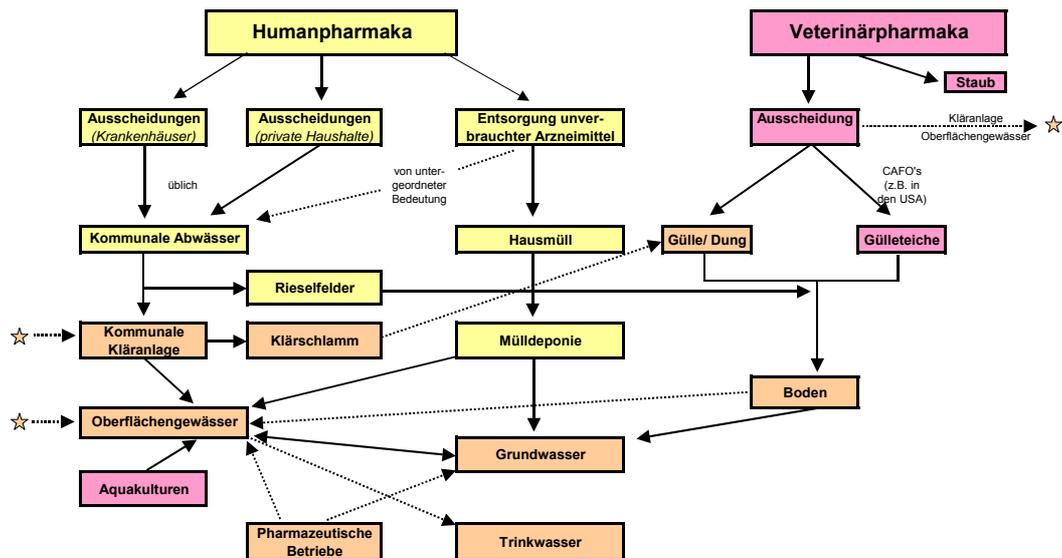


Abbildung 3: Mögliche Eintragsquellen von Human- und Tierpharmaka in die Umwelt (aus HEBERER et al. 2004)

3.13.1 Carbamazepin

3.13.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Carbamazepin ist eines der weltweit am häufigsten verwendeten Antikonvulsiva und Mittel der ersten Wahl bei Epilepsie fokalen Ursprungs (MIAO et al. 2005).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Carbamazepin gehört zur Gruppe der polaren Arzneimittelrückstände (ZÜHLKE 2004). Anfang der 1970er-Jahre sind erste grundlegende Untersuchungen zur Biotransformation von Carbamazepin durchgeführt worden. Insgesamt konnten über 32 Metaboliten identifiziert werden. Neben den ringverengten Verbindungen 9-Methylacridin, Acridin-9-carbaldehyd, Acridin und Acridon spielt das Carbamazepin-10,11-epoxid eine nicht unerwartete Rolle. Aus Epoxidzwischenstufen entstehen Mono-, Di- und Trihydroxyderivate. Ebenso kommen Methylsulfonyl- und Methylsulfinylcarboxamide vor (BEYER 1990). Das Antiepileptikum Carbamazepin ist nur im Milligramm-Bereich in einem Liter Wasser löslich.

Sorptionsverhalten

Carbamazepin neigt nicht zur Sorption am Feststoff.

3.13.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Anfang der 1970er-Jahre sind erste grundlegende Untersuchungen zur Biotransformation von Carbamazepin durchgeführt worden.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Die Ergebnisse von PREUßA et al. (2001) zeigten in Modellsandfiltern eine geringe Eliminierung (20 bis 40 %) von Carbamazepin. Keine Elimination bzw. nur eine äußerst geringe Elimination (< 10 %) wurde für Carbamazepin in ARGE ELBE (2003) ermittelt. Dieser persistente Stoff ist für die Umwelt von größter Relevanz, da er in nahezu unveränderter Konzentration mit dem gereinigten Abwasser in die Oberflächengewässer gelangt.

3.13.1.3 Ökotoxizität

Bei Untersuchung mit *Chironomus riparius* wurde festgestellt, dass Carbamazepin die Entwicklung von dem 4. Larvenstadium zur Puppe behindert (KÜMMERER, S.201).

NOEC für *Cerodaphnia dubia*: 25 µg/l

PNEC: 2,5 µg/l

Im Gegensatz zu Diclofenac führte eine 28-tägige Exposition von Karpfen mit Carbamazepin zu keinen lichtmikroskopisch sichtbaren pathologischen Organveränderungen. Elektronenmikroskopisch waren vor allem in distalen Tubulusabschnitten der Niere Veränderungen von Organellen (v. a. des endoplasmatischen Retikulums) zu beobachten, die auf Carbamazepin zurückgeführt werden können. Diese sprechen für eine veränderte Rückresorptionsleistung dieses Nierenabschnitts für einwertige Ionen. In den Kiemen waren ab 5 µg/L Carbamazepin relativ unspezifische Stresssymptome wie Epithelablösungen oder Vermehrung von Schleimzellen zu beobachten. Eindeutig auf eine Carbamazepin-Einwirkung zurückzuführende Effekte zeigten auch klinisch-chemische Untersuchungsparameter (LfW 2004). So war bereits nach Exposition in 1 µg/L Carbamazepin eine signifikante Erhöhung der Plasmaenzymaktivität der alkalischen Phosphatase (AP) nachzuweisen.

Toxizität

Zur Bewertung von Carbamazepin-Konzentrationen kann der PNEC-Wert von 2,5 µg/l herangezogen werden.

3.13.2 Clofibrinsäure

3.13.2.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Clofibrinsäure wird in der pharmazeutischen Industrie und in der Kosmetikindustrie eingesetzt. Clofibrinsäure wirkt als Lipidsenker.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Clofibrinsäure ist der Metabolit der Medikamente Clofibrat, Bezafibrat, Etofibrat, Etofillinclofibrat, Fenofibrat und Gemfibrozil aus der Indikationsgruppe der Lipidsenker. Es beeinflusst die Enzymaktivität (LAKE et al. 1987). Clofibrat ist der Prototyp der Fibrate (Lipidsenker), das auch lange Zeit der Hauptvertreter dieser Arzneistoffgruppe war. Clofibrat stellt ein sogenanntes „prodrug“ dar (ARGE ELBE 2003). Ein Prodrug ist eine in vitro nahezu unwirksame Verbindung, die erst im Organismus

(enzymatisch oder nicht-enzymatisch) in die eigentliche Wirkform umgewandelt wird. Die Wirkform von Clofibrat ist die durch Protolyse gebildete Clofibrinsäure (ARGE ELBE 2003). Diese erniedrigt einen erhöhten Triglycerid-Blutspiegel um 30 – 50 % und den Cholesteroll-Blutspiegel um etwa 10 %. Die Dosierung beträgt 1.500 - 2.000 mg Clofibrat pro Tag. Die Ausscheidung erfolgt überwiegend renal (90 % der Dosis innerhalb von 24 Stunden), 40 – 70 % werden als Glucuronide ausgeschieden. Aufgrund erheblicher Nebenwirkungen bei der Langzeittherapie wird Clofibrat heute kaum noch eingesetzt. Es wird in der Kosmetikindustrie verwendet. Clofibrinsäure verhält sich in der Umwelt persistent (WINKLER et al. 2001; BUSER et al. 1998).

Sorptionsverhalten

Clofibrinsäure ist gänzlich unbeeinflusst von Sorptions- und Abbauprozessen (MERSMANN et al. 2003). Für Clofibrinsäure konnte ein Retardationsfaktor von 1,1 ermittelt werden (MERSMANN et al. 2003).

3.13.2.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Clofibrinsäure zeichnet sich durch Persistenz aus (WINKLER et al. 2001; BUSER et al. 1998).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Clofibrinsäure wird nur zu einem geringen Teil in Kläranlagen eliminiert (vgl. TZW 2001). Die hydrophile Substanz wird nicht mineralisiert und adsorbiert auch nicht an den Klärschlamm.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannbreiten im Klärschlamm für Clofibrinsäure ermittelt:

< 50 – 50 µg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)
1 - < 10 µg/kg TM (BRAUCH et al. 2002).

3.13.2.3 Ökotoxizität

Anhand der als niedrigsten Wirkwert eingesetzten NOEC im Daphnientest gelangen HANISCH et al. (2002a) zu der Einschätzung, Clofibrinsäure als umweltrelevant einzustufen. Aus dieser NOEC ergibt sich bei Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 100 eine PNEC von 0,1 µg/l. TERNES (1998) ermittelte Umweltkonzentrationen von Clofibrinsäure zwischen 0,21 µg/l und 0,55 µg/l, FUHRMANN (1999), zitiert nach HANISCH et al. (2002a), wies in Brandenburger Oberflächengewässern 0,18 µg/l nach. Anhand dieser Daten ergeben sich PEC/PNEC-Quotienten > 1. Clofibrinsäure: niedrigste Effektdaten, ermittelt für Clofibrat:

Daphnientest: NOEC Reproduktion: 0,01 mg/l

Daphnientest: EC₁₀ Reproduktion: 0,0084 mg/l

Daphnientest: EC₅₀ Reproduktion: 0,106 mg/l.

Harts substratbewohner wie *Potamopyrgus antipodarum* können bei Exposition über die Wasserphase Clofibrinsäure akkumulieren, auch filtrierende Mollusken oder Daphnien könnten betroffen sein (ARGE ELBE 2003).

3.13.3 Diclofenac

3.13.3.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Diclofenac ist ein Analgetikum, Antirheumatikum und Antiphlogistikum. Diclofenac ist ein besonders häufig verwendeter Wirkstoff, der bei der Therapie rheumatischer Erkrankungen in Deutschland einen Marktanteil von etwa 65 % besitzt. Diclofenac ist sowohl in die Indikationsgruppe der Analgetika als auch der Antirheumatika und Antiphlogistika einzuordnen (MERSMANN 2003). Der Wirkstoff wird zur Verringerung bzw. Unterdrückung des Schmerzempfindens eingesetzt, aber auch in der Therapie rheumatischer Erkrankungen einschließlich degenerativer Veränderungen (MERSMANN 2003).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Diclofenac ist die chemische Grundsubstanz, die in pharmakologischen Präparaten häufig als Mononatrium- oder Monokaliumsalz vorkommt. Diese Salze sind schwach gelblich, praktisch geruchlos und schwach hygroskopisch kristallin. Diclofenac ist ebenfalls pH-abhängig und liegt im Wasser ionisiert vor. Erst bei pH-Werten deutlich unter dem pKa-Wert von 4,16 liegt das Molekül überwiegend undissoziiert vor. Diclofenac besitzt einen für Arzneistoffe hohen Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (MERSMANN 2003) und wird deshalb am stärksten am Sediment sorbiert. Mit 2,37 mg/l ist Diclofenac nur schwer in Wasser löslich.

Sorptionsverhalten

Diclofenac tendiert nicht zur Sorption an der Feststoffmatrix.

3.13.3.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Die Bioverfügbarkeit von Diclofenac liegt bei etwa 55 %. Die Halbwertszeit beträgt etwa zwei Stunden (MERSMANN, 2003). Gemäß BIOCHEMIE GMBH (1999) ist Diclofenac nur schlecht biologisch abbaubar. Der Abbau bei Diclofenac mit einem C/C₀-Verhältnis von 0,85 und 0,88 im aeroben Milieu ist allenfalls gering. Dies bedeutet, dass 12 – 15 % der eingegebenen Menge metabolisiert, abgebaut oder nicht erfasst wurden.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

TERNES (1998) konnte nachweisen, dass Diclofenac im Klärwerk zu nahezu 70 % eliminiert wird. Da dieser Arzneistoff aber als schwer abbaubar eingestuft wurde, ist zu vermuten, dass Diclofenac adsorptiv an Feststoffe gebunden wurde und anschließend mit diesen sedimentierte. Ein Indiz hierfür ist auch der hohe log K_{OW}-Wert von 4,51.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannweiten im Klärschlamm für Diclofenac ermittelt:

< 50 – 316 µg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)

310 ± 25 µg/kg TM (HANSCH et al. 1995)

7,5 – 160 µg/kg TM (BRAUCH et al. 2002).

3.13.3.3 Ökotoxizität

Tabelle 41: Toxizitätsdaten von Diclofenac gegenüber Bakterien, Kleinkrebsen und Fischen

Arzneistoff	Testorganismus	Toxizität	Effekt	Referenz
Diclofenac-Na	Bakterien im Belebtschlamm	EC ₅₀ > 100 mg/l	Sauerstoffverbrauch	BIOCHEMIE GmbH (1999)
	Kleinkrebse (<i>Daphnia magna</i>)	EC ₅₀ = 26 mg/l (24 h) NOEC = 18 mg/l (24 h)	Vitalität	
	Fische (<i>Brachydanio rerio</i>)	LC ₅₀ = 214 mg/l (96 h) NOEC = 110 mg/l (96 h)	Vitalität	

EC₅₀ für Lemna: 7,5 mg/l (CLEUVERS, 2003) PNEC: 0,01 µg/l

NOEC für Cerodaphnia dubia: 1 mg/l (FERRARI et al. 2003) PNEC: 1 µg/l

Im Falle von Diclofenac führte bereits eine 28-tägige Exposition von Regenbogenforellen in 5 µg Diclofenac/l zu schwerwiegenden pathologischen Veränderungen im Bereich von Niere und Kiemen (SCHWAIGER et al. 2002). Die hyalintropfige Proteinspeicherung war bereits bei Tieren, die gegenüber 1 µg/l Diclofenac exponiert waren, signifikant erhöht. Auf ultrastruktureller Ebene waren in der Niere ab einer Konzentration von 1 µg/l zusätzlich glomeruläre Schäden zu beobachten (TRIEBSKORN et al. 2004). Im Bereich der Kiemen wurden ab einer Diclofenac-Konzentration von 5 µg/l lichtmikroskopisch massive Degenerationserscheinungen der Pfeilerzellen, welche eine Schädigung der Kapillarwände innerhalb der Sekundärlamellen zur Folge hatten, beobachtet. Elektronenmikroskopisch waren Schäden im Bereich der Pfeilerzellen bereits nach Exposition in 1 µg Diclofenac/L sichtbar (TRIEBSKORN et al. 2004). In der Leber war Glykogen bei allen diclofenac-exponierten Tieren signifikant erniedrigt (TRIEBSKORN et al. 2004).

Endokrine Wirkungen

Untersuchungen an Flussnapfschnecken (*Ancylus fluviatilis*) ergaben nach 3-tägiger Exposition in 500 µg/l Diclofenac sowohl eine Beeinflussung des Stressproteinlevels als auch deutliche histopathologische Schäden im Bereich der Mitteldarmdrüse (TRIEBSKORN, 2004).

3.14 Hormone

Unter dem Begriff Steroidhormone werden Gruppen von Substanzen zusammengefasst, welche auf Grund ihrer Wirkung auf Säugetiere als Östrogene, Gestagene, Androgene und deren jeweilige Antagonisten sowie als Anabolika und Glucocorticoide bezeichnet werden (KARLSON et al. 1994). Diese biologischen Wirkungen werden hauptsächlich über die Bindung an intrazelluläre Proteine, die sogenannten Steroidhormonrezeptoren, vermittelt (FORTH et al. 2001). Der gemeinsame strukturelle Aufbau dieser Verbindungen wird durch das steroidale Grundskelett (Steran) bestimmt. Durch die Vielzahl unterschiedlicher Substituenten und Doppelbindungen im Vierringsystem leiten sich die natürlichen und synthetischen Vertreter der genannten Wirkstoffklassen ab.

Hormone sind Signalstoffe, die in endokrinen Drüsen gebildet werden, über die Blutbahn an ihren Wirkort gelangen und dort bestimmte physiologische und biochemische Regulationsfunktionen ausüben (KARLSON et al. 1994). Die natürlichen Östrogene gehören zu den lipophilen Steroidhormonen (KOOLMANN et al. 1994), deren Biosynthese aus dem Cholesterol über zahlreiche enzymatisch katalysierte Reaktionen verläuft (STRYER 1978). Als primäre weibliche Geschlechtshormone sind die Östrogene für die Ausbildung der weiblichen Geschlechtsmerkmale verantwortlich, kommen jedoch auch beim Mann vor (ZÜHLKE 2004). In der Gruppe der endokrin wirksamen Hormone waren folgende Stoffe zu betrachten:

- Ethinylestradiol
- Estradiol
- Estron.

3.14.1 Ethinylestradiol (EE2)

3.14.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Ethinylestradiol wird als Kontrazeptiva verwendet

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Ethinylestradiol gehört zu den synthetischen Östrogenen und ist Bestandteil zahlreicher Medikamente und oraler Kontrazeptiva. Es herrscht eine chemische Verwandtschaft zum natürlichen 17 β -Estradiol. Im Vergleich zu anderen Östrogenen besitzt es eine bessere Wasserlöslichkeit und einen relativ hohen Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (Tabelle 42). Synthetische Östrogene sind auf Grund ihrer Stabilisierung schlechter metabolisierbar und deshalb wesentlich stärker wirksam als natürliche Sexualhormone (LAURITZEN et al. 1993).

Tabelle 42: Ausgewählte Eigenschaften der Steroide Ethinylestradiol, Estradiol, Estron
^aTABAK et al. (1981), ^bGÜLDEN et al. (1997)

Substanz	Löslichkeit [mg/l]		log K _{ow}
	Wasser	Abwasser	
Ethinylestradiol	4,83 ^a	3,8 - 4,52 ^a	4,15 ^b
	4,745 ^b		3,7 - 3,9 ^b
Estradiol	12,96 ^a		3,94 ^b
Estron	12,42 ^a		3,43 ^b

Der log K_{ow}-Wert von Ethinylestradiol liegt zwischen 3,67 - 4,2.

Sorptionsverhalten

Die strukturellen und physikochemischen Eigenschaften der Östrogene lassen die Sorption an aquatischen Sedimenten vermuten, welche auch TERNES et al. (2002) zeigen konnte. Neben der besseren Sorption der synthetischen gegenüber den natürlichen Östrogenen wurde auch der Einfluss weiterer Wasserinhaltsstoffe (TOC, Salzgehalte) auf das Verteilungsgleichgewicht der Steroidhormone zwischen Wasser und Boden gezeigt (LAI et al. 2000). Der Übergang dieser Verbindungen vom Oberflächenwasser ins Uferfiltrat/Grundwasser erscheint daher unwahrscheinlich.

3.14.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Ethinylestradiol weist ein hohes Bioakkumulationspotenzial auf.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Die Sorption von Verbindungen geringerer Polarität kann schon während der Abwasserbehandlung zu einer guten Entfernung aus dem Abwasser führen (TERNES et al. 2002; JOSS et al. 2004; SPENGLER et al. 2003).

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannweiten im Klärschlamm für Ethinylestradiol ermittelt:

< 10 – 77 µg/kg TM	(KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)
< 1 – 145 µg/kg TM	(HEGEMANN und BUSCH 2000)
Max: 11 µg/kg TM	(HABERL et al. 1994)
Max: 255,3 µg/kg TM	(WELTIN und BILITEWSKI 2001)
3.000 µg/kg TM	(KUNST et al. 2002).

3.14.1.3 Ökotoxizität

Auf Grund der hohen Wirksamkeit dieser Verbindungen können auch Konzentrationen im unteren ng/l-Bereich für Oberflächengewässer relevant sein. So führten ROUTLEDGE et al. (1998) und PURDOM et al. (1994) Studien durch, in welchen bereits die Exposition von Fischen mit 0,1 ng/l Ethinylestradiol eine Verweiblichung wildlebender männlicher Fischarten hervorrufen kann. Ethinylestradiol hat die höchste relative Potenz, die Vitellogeninsynthese zu induzieren (LARSSON et al. 1999). In Regenbogenforellen wurde bereits bei einer Konzentration von 0,1 ng/l eine Induktion der Produktion des Eidotterproteins festgestellt (PURDOM et al. 1994). Das Wachstum der Hoden verlangsamte sich um 50 % bei einer einmaligen Dosis von 2 ng/l (JOBLING et al. 1996). Weitere Einflüsse auf Organwachstum und Neuronalsystem wurden proklamiert (SEGNER et al. 2003, STAHLSCHEIDT-ALLNER et al. 1997).

Der Haupteintragsweg in die Umwelt ist auf tierische und menschliche Ausscheidungen zurückzuführen, wobei sich hier zwei Pfade, zum einen über die Kanalisation und zum anderen der direkte Bodeneintrag in der Landwirtschaft, darstellt. In Tabelle 43 sind weitere Toxizitätsdaten zum Ethinylestradiol aufgeführt. Das Wachstum und die Reproduktion von Kleinkrebsen sowie das Wachstum von Algen werden durch Ethinylestradiol im unteren mg/l-Konzentrationsbereich beeinflusst. Demgegenüber wird die Fertilität von Fischen schon von weitaus geringeren Konzentrationen gestört (ng/l-Bereich).

Tabelle 43: Toxizitätsdaten von Ethinylestradiol

Arzneistoff	Testorganismus	Toxizität	Effekt auf	Quelle
Ethinylestradiol	<i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ : 5,7 mg/l (48 h)	Mobilität	TERNES et al. (1999a)
	<i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ : 0,105 mg/l (48 h)	Reproduktion	RIPPEN (Hrsg.) (1990)
	Algen	EC ₅₀ : 0,84 mg/l	Wachstum	TERNES et al. (1999a)
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LOEC: 0,1 ng/l (10 d)	Plasmavitellogenin-Synthese	KÜMMERER (Hrsg.) (2001)
	<i>Brachydanio rerio</i>	EC ₅₀ : 1,1 ng/l	Fertilität	SCHÄFERS et al. (2001)

Toxizität

Die akute Toxizität von Ethinylestradiol wurde in der Literatur mit 100 bis 1.720 µg/l (LC₅₀ bei 96 h in 28 d) sowie mit 840 bis 3.780 µg/l (LC₅₀ bei 96 h in 10 d) angegeben (TABAK et al. 1981; SEGNER et al. 2003; KUNST et al. 2002).

Kanzerogenität und Mutagenität

Ethinylestradiol steht im Verdacht der Kanzerogenität.

Endokrine Wirkungen

Das natürliche Follikelhormon Estradiol, sein Hauptmetabolit Estron und das in oralen Kontrazeptiva enthaltene synthetische Ethinylestradiol gelangen mit dem kommunalen Abwasser in den Wasserkreislauf (ZÜHLKE 2004). Diese Steroidhormone sind auf Grund ihres hohen endokrinen Potenzials von besonderer ökotoxikologischer Bedeutung.

3.14.2 Estradiol (E2)

3.14.2.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Die natürlichen Östrogene gehören zu den lipophilen Steroidhormonen (KOOLMANN et al. 1994), deren Biosynthese aus dem Cholesterol über zahlreiche enzymatisch katalysierte Reaktionen verläuft (STRYER 1978). Als primäre weibliche Geschlechtshormone sind die Östrogene für die Ausbildung der weiblichen Geschlechtsmerkmale verantwortlich, kommen jedoch auch beim Mann vor (ZÜHLKE 2004).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Estradiol und Estron gehören zu den Sexualsteroidhormonen, die lipophil und nur schwach in Wasser löslich sind.

Sorptionsverhalten

Estradiol: Der relativ hohe Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient lässt auf eine Adsorption an (Sediment-)Partikel und ein Potenzial zur Bioakkumulation schließen. Über das genaue Sorptionsverhalten ist jedoch nach aktuellem Wissensstand wenig bekannt.

3.14.2.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Natürliche Östrogene unterliegen in der Umwelt meist einem schnellen biologischen Abbau.

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

In ZÜHLKE (2004) wurde festgestellt, dass die natürlichen Östrogene zu über 90 % und Ethinylestradiol zu etwa 80 % durch die Abwasserbehandlung entfernt werden. Für Estradiol und Estron wurde eine gute und für Ethinylestradiol eine etwas verzögerte biologische Abbaubarkeit in Testsystemen mit Schlamm aus kommunalen Klärwerken festgestellt (LAYTON et al. 2000).

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannbreiten im Klärschlamm für Estradiol ermittelt:

< 10 – 77 µg/kg TM	(KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)
< 1 – 111,4 µg/kg TM	(WENZEL et al. 1998)
6,1 µg/kg TM	(KUNST et al. 2002)
11 – 15 µg/kg TM	(IVASHECHKIN 2006)
60 µg/kg TM	(KUNST et al. 2002)
18 – 21 µg/kg TM	(IVASHECHKIN 2006).

3.14.2.3 Ökotoxizität

Beobachtete Symptome bei Fischen, die künstlichem Abwasser mit einer Konzentration von 500 ng/l an Estradiol ausgesetzt waren, zeigten eine deutliche Hemmung des Hodenwachstums und die Rückbildung der Keimdrüsen.

Endokrine Wirkungen

Das natürliche Follikelhormon Estradiol, sein Hauptmetabolit Estron und das in oralen Kontrazeptiva enthaltene synthetische Ethinylestradiol gelangen mit dem kommunalen Abwasser in den Wasserkreislauf (ZÜHLKE 2004). Diese Steroidhormone sind auf Grund ihres hohen endokrinen Potenzials von besonderer ökotoxikologischer Bedeutung. Von allen natürlichen Sexualsteroiden besitzt Estradiol die höchste endokrine Potenz. Schon bei einer Konzentration von 0,3 ng/l konnte ein endokriner Effekt bei Fischen nachgewiesen werden (WELTIN et al. 1999). Bei männlichen Forellen wurden Schwellenwertkonzentrationen für die Vitellogeninsynthese durch Estradiol von 1 - 10 ng/l ermittelt (ROUTLEDGE et al. 1998). Bemerkenswert sind vermutete additive Effekte der Substanzen bei gleichzeitigem Vorhandensein.

3.14.3 Estron (E1)

3.14.3.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Die natürlichen Östrogene gehören zu den lipophilen Steroidhormonen (KOOLMANN et al. 1994), deren Biosynthese aus dem Cholesterol über zahlreiche enzymatisch katalysierte Reaktionen verläuft (STRYER 1978). Als primäre weibliche Geschlechtshormone sind die Östrogene für die Ausbildung der weiblichen Geschlechtsmerkmale verantwortlich, kommen jedoch auch beim Mann vor (ZÜHLKE 2004).

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Estron gehört zu den Sexualsteroidhormonen, die lipophil und nur schwach in Wasser löslich sind.

Sorptionsverhalten

Die Elimination von Estron erfolgt hauptsächlich über die Sorption an suspendierte Feststoffe. Es konnten Bindungen an Flusssedimente, Kolloide und Algen festgestellt werden (JÜRGENS und JOHNSON 1999). Die Elimination ist stark abhängig von Gasphase und Temperatur. Während des

Sommers und unter aeroben Bedingungen konnten Eliminationsraten von bis zu 100 % festgestellt werden (TABAK et al. 1981; ANDERSEN et al. 2003; KUNST et al. 2002).

3.14.3.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Es neigt zur Bioakkumulation und wird schnell im Körper metabolisiert. Estron ist ein Produkt der mikrobiellen Dehydrierung von Estradiol (TURAN et al. 2004).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Der Abbau der Östrogene (Estron E1, Estradiol E2 und Ethinylestradiol EE2) wurde bereits oft untersucht. Bei Joss et al. (2004) wurde die Schlammbehandlung, ein Membranbioreaktor und ein Festbettreaktor für die Elimination genutzt. Die Resultate zeigen > 90 % Abbau aller Östrogene in den aktivierten Schlammproben.

Belastung von Böden und Klärschlämmen

Bei der Recherche wurden folgende Konzentrationsspannweiten im Klärschlamm für Estron ermittelt:

< 10 – 481 µg/kg TM (KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESWIG-HOLSTEIN 2006)
3,3 – 328,2 µg/kg TM (WENZEL et al. 1998).

3.14.3.3 Ökotoxizität

Estron zählt zu den sogenannten Umwelthormonen, die zur Verweiblichung von Organismen führen können und damit die Fortpflanzungsfähigkeit erheblich beeinträchtigen. In einigen Regionen sind Indizien für eine Abnahme der Fertilität bzw. der Schlüpftrate bei Vögeln, Fischen, Schalentieren und Schildkröten sowie Demaskulinisierungen und Feminisierungen bei Säugetieren, Vögeln und Fischen nachweisbar (TYLER et al. 1998).

Toxizität

Sowohl bei einer Estron-Überkonzentration (z. B. Brustspannen oder Wassereinlagerungen) als auch bei einer Estron-Unterkonzentration (z. B. erneute Wechseljahresbeschwerden: so genanntes Escape-Phänomen) können bei Frauen Beschwerden auftreten. Die Auswirkungen bei Männern können Potenzstörungen, Brustvergrößerung und eine Zunahme von Bauchfett (viszerale Übergewichtigkeit) sein.

Kanzerogenität und Mutagenität

Estron ist mit den R-Sätzen R-45 (kann Krebs erzeugen), R-60 (kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen) und R-61 (kann das Kind im Mutterleib schädigen) gekennzeichnet.

Endokrine Wirkungen

Das natürliche Follikelhormon Estradiol, sein Hauptmetabolit Estron und das in oralen Kontrazeptiva enthaltene synthetische Ethinylestradiol gelangen mit dem kommunalen Abwasser in den Wasserkreislauf (ZÜHLKE 2004). Diese Steroidhormone sind auf Grund ihres hohen endokrinen Potenzials von besonderer ökotoxikologischer Bedeutung. Bei männlichen Forellen wurden Schwellenwertkonzentrationen für die Vitellogeninsynthese durch Estradiol von 1 - 10 ng/l und Estron von 25 - 50 ng/l ermittelt (ROUTLEDGE et al. 1998). Bemerkenswert sind vermutete additive Effekte bei der Substanzen bei gleichzeitigem Vorhandensein.

3.15 Toxische Anionen

3.15.1 Cyanid

3.15.1.1 Eigenschaften

Herstellung, Verwendung

Blausäure (und daraus ihre Salze) werden anwendungsorientiert auf synthetischem Weg nach dem Andrussow- oder Degussa-Prozess hergestellt. Die Weltproduktion an HCN lag in den 1980er-Jahren des vergangenen Jahrhunderts bei mehr als 0,5 Mio. t. Davon werden 60 % zur Herstellung von Methylmethacrylat, einem Ausgangsstoff für Sicherheitsglas umgesetzt (GREENWOOD und EARNSHAW 1990, S. 376). NaCN und KCN finden als Flotungsmittel im Bergbau sowie bei der Cyanidlaugerei von Gold und Silber in einigen Staaten noch immer Verwendung. Früher wurden Cyanide als Schädlingsbekämpfungsmittel (Begasung von Getreidespeichern, Schiffen) sowie zur Herstellung von anorganischen Farbstoffen wie "Berliner Blau" eingesetzt. Großtechnisch wird Cyanwasserstoff (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) durch katalytische Umsetzung von Ammoniak mit Methan, Kohlenstaub oder Kohlenmonoxid hergestellt (HASSAUER und GRIEM 1999). Die Pyrolyse von Zuckerrübenmelasse dient ebenfalls der Blausäuregewinnung. Cyanwasserstoff findet bei der Synthese von Kunststoffen und -fasern sowie bei der Herstellung von Textilhilfsmitteln, Pharmazeutika und organischen Farbstoffen breite Anwendung. Durch Neutralisation der Blausäure mit Natron- oder Kalilauge werden Alkalicyanide (Weltjahresproduktion: Hektotonnenmaßstab) erzeugt.

Cyanide dienen zur Herstellung von Cyanoferraten („Blutlaugensalze“), die als Oxidationsmittel zum Beispiel in Bleichbädern, in der Umkehrentwicklung von Filmen oder als anorganische Pigmentgrundstoffe (Herstellung von Berliner Blau) eingesetzt werden (OELSNER et al. 2001). Cyanide werden außerdem als Zwischenprodukt in der organischen Synthese von Carbonsäuren, Pharmazeutika, Farbstoffen, Schädlingsbekämpfungsmitteln verwendet, größere Mengen an Cyanid kommen auch als sogenannte Drücker bei der Flotation, bei der Oberflächenvergütung von Metallen, der Galvanotechnik und der Cyanid-Laugerei zur Anwendung.

Chemisch-physikalische Eigenschaften

Cyanid ist das Anion von Salzen der Cyanwasserstoffsäure, die auch Blausäure genannt wird. Das Cyanid-Anion ist sehr reaktiv und bildet mit anderen Metallen (z. B. Eisen) häufig sehr stabile Ver-

bindungen. In vielen Fällen bildet sich ein neues Anion, das aus einem Metall und aus einer festen Anzahl (oft 4 oder 6) Cyanid-Bausteinen besteht. Alle Alkali- und Erdalkalisalze der Cyanide sind hochgiftig und in Wasser leicht löslich, wie zum Beispiel Kaliumcyanid (Zyankali).

Sorptionsverhalten

Das Cyanid-Ion und die Metallcyankomplexe sind negativ geladen. Da die Böden der gemäßigten Breiten meist ebenfalls eine mehr oder weniger hohe negative Ladung tragen (permanente Ladung der Tonminerale), ist eine Sorption von Cyaniden an die Bodenmatrix im Allgemeinen weniger wichtig. Für das einfach negativ geladene Cyanid-Anion ist eine Retention in humusarmen Böden zu vernachlässigen (MALBO 2003).

3.15.1.2 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bioabbau und Bioakkumulation

Freies Cyanid kann Mikroorganismen (Bakterien) als Kohlenstoff- und Stickstoffquelle sowohl unter aeroben als auch anaeroben Verhältnissen dienen. Bei dieser mikrobiellen Transformation und Mineralisation werden Kohlendioxid (CO_2) und Ammonium (NH_4^+) freigesetzt. Es können kurzfristig Zwischenstufen wie beispielsweise Ameisensäure (HCOOH), Formamid (HCNOH_2) und Thiocyanat entstehen. Ein mikrobieller Abbau von Eisencyankomplexen, der für die Sanierung (Bioremediation) von Kokereistandorten von Interesse wäre, ist zwar bekannt, doch verläuft er im Gegensatz zum Abbau von freien Cyaniden sehr langsam (MALBO 2003).

Eliminierung der Stoffe während der Abwasserreinigung

Bioabbau der Cyanide während der Abwasserreinigung ist möglich.

3.15.1.3 Ökotoxizität

Durch die hohe Wasserlöslichkeit der Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallcyanide (eine Ausnahme bildet hier Nickelcyanid) führen Cyanid-Einleitungen in Oberflächengewässern sehr schnell zum Tod fast aller Wasserorganismen. Anhaltende Cyanid-Konzentrationen ab 1 mg/l wirken sehr schnell und vollständig fischtoxisch. Der LC_{100} -Wert für Regenbogenforellen liegt hinsichtlich NaCN bei 5 mg/l und 2 h (BUSCH, UHLMANN und WEISE 1986).

Toxizität

Alle Alkali- und Erdalkalisalze der Cyanide sind hochgiftig.

4 Eliminationsmöglichkeiten gefährlicher Stoffe

4.1 Abwasserbehandlung in Kläranlagen

Die in kommunalen Abwässern enthaltenen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen, pathogene Keime sowie organische und anorganische Schadstoffe müssen im Zuge der Abwasserreinigung auf ein Minimum reduziert werden, um Eutrophierung und die Kontamination der Umwelt mit Krankheitserregern und Schadstoffen zu vermeiden. Der bei der Abwasserreinigung anfallende Klärschlamm dient dabei als Schadstoffsенke, in der hauptsächlich Partikel, (organische) Kohlenstoffverbindungen, organische und anorganische Schadstoffe sowie Keime angereichert werden. Das reaktive Gemisch wird während der Klärschlammbehandlung durch Reduktion des organischen Anteils und/oder andere geeignete Maßnahmen weitestgehend stabilisiert, organische Schadstoffe werden zumindest teilweise transformiert und mineralisiert sowie pathogene Keime eliminiert bzw. inaktiviert. Außer der simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung (aerobpsychrophiles Milieu) finden alle Schlammbehandlungsverfahren abgekoppelt vom Klärprozess statt. Sie sind somit in verschiedenen Varianten kombinierbar (TENNHARDT 2002).

Zur Abwasserreinigung in Kläranlagen sind verschiedene technische Verfahren eingeführt worden. Moderne Klärwerke sind mit biologischen Reinigungsstufen einschließlich Nährstoffelimination ausgerüstet. Das Abwasser durchläuft eine mechanische (Sandfänge und Absetzbecken) und biologische Reinigung (Belebungsbecken mit anoxischen und aeroben Zonen). Die mechanische Reinigungsstufe beinhaltet gewöhnlich ein Rechenwerk zur Abtrennung von Grobstoffen und einen anschließenden Sandfang, in dem die Fließgeschwindigkeit soweit abgesenkt ist, dass sich Sandpartikel absetzen. Die weitere Verringerung der Fließgeschwindigkeit im Vorklärbecken führt zur Ablagerung der meisten festen Inhaltsstoffe. Mit Schlammräumern wird der abgesetzte Schlamm kontinuierlich geräumt und der Schlammbehandlung zugeführt.

Die biologische Reinigungsstufe führt zu mikrobiellen aeroben und anoxischen Abbauprozessen der gelösten organischen Stoffe. Der bakterielle Abbau erfolgt entweder an Tropfkörpern oder in Belebtschlammbecken mit zusätzlichen Belüftungseinrichtungen. Durch die biologische Klärung können dem Abwasser zum überwiegenden Teil die biologisch abbaubaren organischen Substanzen entzogen werden. Das Gemisch aus Schlamm und Abwasser wird anschließend in ein Nachklärbecken geleitet, in dem der spezifisch schwerere Schlamm sedimentiert und durch Räumern entfernt wird. Ein Teil dieses Schlammes wird als Rücklaufschlamm in das Belebtschlammbecken zurückgeführt.

Eine optionale chemische Reinigungsstufe kann durch den Zusatz von Fällungsmitteln wie Eisenchlorid oder Aluminiumsulfat der weiteren Entfernung von Phosphat dienen. Der angefallene Klärschlamm wird üblicherweise in Faultürmen unter anaeroben Bedingungen inkubiert. Der unter Methanentstehung (Faulgas) gebildete Schlamm kann nach Entwässerung kompostiert, als Dünger ausgebracht oder verbrannt werden (SCHLEGEL 1992; FRIMMEL 1999; SCHWÖRBEL 1999).

Die Ausbaustufen der Kläranlagen werden in der Regel wie folgt unterschieden:

1. Stufe – mechanische Reinigung
2. Stufe – biologische Reinigung
3. Stufe – weitergehende Reinigung.

Die normale biologische Reinigung ist in der Regel auf die Kohlenstoffelimination ausgelegt; es erfolgt keine gezielte Eliminierung gefährlicher Stoffe. Die weitergehende Reinigung stellt in der Regel eine gezielte Stickstoff- und/oder Phosphorelimination dar. In Sachsen sind bisher ca. 90 % der Kläranlagenkapazität mit einer weitergehenden Reinigungsstufe ausgerüstet (SMUL 2004).

4.2 Übersicht der Eliminationsmethoden für gefährliche Stoffe in Kläranlagen mit unterschiedlichen Ausbaustufen

Das MUVBW (2005) hat eine Übersicht der Eliminationsmethoden für gefährliche Stoffe in Kläranlagen mit unterschiedlichen Ausbaustufen publiziert. Die Ergebnisse dieser Studie werden im Folgenden vorgestellt.

4.2.1 Verbesserung der Elimination gefährlicher Stoffe

In deutschen Kläranlagen erfolgt eine mechanisch-biologische Behandlung. In MUVBW (2005) wurde festgestellt, dass dieser Ansatz nur bedingt zur Elimination gefährlicher Stoffe geeignet ist, sodass eine Reihe gefährlicher Stoffe nach der mechanisch-biologischen Behandlung nach wie vor im Ablauf vorhanden ist.

4.2.2 Optimierung des Aufbereitungsprozesses

Es wurde festgestellt, dass eine Optimierung der mechanisch-biologischen Behandlung durch Vorbehandlung, zusätzliche biologische Behandlung bzw. Schlammbehandlung zu einer erheblichen Verbesserung der Eliminationsrate führen kann (vgl. Tabelle 44).

Tabelle 44: Eliminationsmöglichkeiten gefährlicher Stoffe in Kläranlagen

Prozess-Stufe	Methode	Untersuchungsergebnis
Mechanische Wasser-vorbehandlung	Zugabe metallischer Salze und von Polymeren	man erwartet eine verbesserte Elimination gefährlicher hydrophober Stoffe durch die Separation am Feststoff (MUVBW 2003)
	Zugabe pulverisierter Aktivkohle	15 – 95 % Elimination von NP und BPA, 85 – 99 % - von E2 and EE2 in dotiertem Trinkwasser (ARCEM 2003)
Biologische Wasser-behandlung	Zugabe pulverisierter Aktivkohle	Elimination (> 99 %) organophosphatischer, organochlorierter und carbamater Pestizide (DIETRICH et al. 1988)

Prozess-Stufe	Methode	Untersuchungsergebnis
	Verlängerte Schlammalterung	führt zur verbesserten Elimination von Nonylphenol-Verbindungen, BPA, E2, EE2 (KREUZINGER et al. 2003)
	Kaskadenförmige Aeration	ein verbesserter Abbau von E1 und E2 wird erwartet (JOSS et al. 2004)
	Bioaugmentation (kontinuierliche Zugabe spezieller Mikroorganismen im Belebtschlamm)	verbesserte Elimination von Chloranilin im Bioreaktor von 10 – 90 % je nach Bakterienart (BOON et al. 2002)
Schlammbehandlung	Kompostierung des Schlammes nach anaerober Stabilisation	Nonylphenol-Abbau (HESSEL SOE et al. 2001; TSCHUI & BRUNNER 1985)
	Ausgewählte Schlammkonditionierer zur Entwässerung	Zunahme des Abbaus von BPA im Schlamm (ca. 75 %) bei Nutzung von Polymeren im Vergleich zur Konditionierung mit FeCl ₃ und Kalkmilch (ca. 8 %) (IVASHECHKIN et al. 2004)

4.2.3 Erweiterung um zusätzliche Ausbaustufen

Um gefährliche Stoffe zu eliminieren, die nach der mechanisch-biologischen Behandlung im Wasser verbleiben, besteht die Möglichkeit der Erweiterung der Kläranlage um zusätzliche Ausbaustufen (vgl. Tabelle 45).

Tabelle 45: Nachbehandlungsstufen für die Elimination gefährlicher Stoffe

Methode	Effekt
Sandfilter	verbesserte Elimination hydrophober Substanzen mit log K _d > 3 (Nonylphenol, einige PBSM) um 5 – 15 % (KROIB et al. 2003)
Biofiltration	verbesserte Elimination (0 – 80 %) von NP, BPA und Hormonen (ATV-ARBEITSBERICHT, 2001)
Mikrofiltration und Ultrafiltration	verbesserte Elimination hydrophober Substanzen mit log K _d > 3 (KROIB et al. 2003), Rückhalt der Moleküle gefährlicher Stoffe an der Membran (IVASHECHKIN et al. 2004; MUNLV 2003)

Method	Effect
Nanofiltration	unterschiedliche Retention von endokrinen Stoffen (3 - 99,8 % für E2; 22 - 99,6 % für E1; 10 – 82 % für EE2; 2 – 94 % für NP) in Abhängigkeit des Membrandrucks und Membranmaterials (WEBER et al. 2003)
	Rückhalt von 70 – 97 % des NP und 65 – 100 % des BPA durch verschiedene Membranen (WINTGENS et al. 2002)
Umkehrosmose	Elimination endokriner Stoffe: u. a. 71 – 88 % Carbamazepin; 66 – 77 % Clofibrinsäure (BLAC 2003)
Filtration an Aktivkohle	Elimination endokriner Stoffe: u. a. 71 – 88 % Carbamazepin; 66 – 77 % Clofibrinsäure (BLAC 2003)
	verbesserte Elimination von NP (54 %) und BPA (32 %) (WINTGENS et al. 2003)
Oxidation	Elimination 17 endokriner Stoffe: E1 und Coffein nach Behandlung mit 10 mg O ₃ /l bzw. 15 mg O ₃ /l sowie AOP (Advanced Oxidation Process) (O ₃ +H ₂ O ₂ ; O ₃ +UV) (TERNES et al. 2003)
	bei Behandlung dotierter Trinkwässer mit 1,4 mg O ₃ /l wurden 98 % BPA (0,5 - 20 µg/l), > 96 % NP (1-200 µg/l) und > 82 % EE2 (100 ng/l) eliminiert (ARCEM 2003)

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Literaturrecherche dargestellt.

4.3 Metalloide

4.3.1 Mechanische Eliminierungsverfahren

In der Praxis hat sich gegenwärtig die Fällung von Schwermetallen mit Kalk durchgesetzt, da ohnehin meist eine Behandlung von Säureresten mit einem Neutralisationsmittel erforderlich ist (PIESCHEL 1999). Beide Vorgänge können gleichzeitig ablaufen. Fällungsreaktionen haben jedoch den Nachteil, dass bei einigen Metallen wegen begrenzter Löslichkeit oder schlechter Abtrennbarkeit der Niederschläge keine ausreichende Reinigung bewirkt wird. Das letztgenannte Problem lässt sich oft durch den Zusatz von Flockungsmitteln beheben. Eine vollständige Entfernung von Stoffen kann bei adsorptiven Vorgängen erreicht werden, sofern eine Anreicherung am Sorbens erfolgt, und ein geeignetes Filterbett durchströmt wird. Diese generelle Aussage gilt natürlich auch für den Ionenaustausch, auf dessen Grundlage die Minimierung oder sogar Vermeidung der Schwermetallbelastungen im Wasser erreicht werden kann (PIESCHEL 1999).

4.3.2 Biologische Eliminierungsverfahren

Grundsätzlich ist bei der „Elimination“ der Metalloide darauf hinzuweisen, dass diese nicht im klassischen Sinne eliminierbar sind, da sie nicht dem biologischen Abbau unterliegen. Sie können da-

her nur außerhalb des aquatischen Mediums angereichert werden. Geeignet sind hierfür Filtrationsmethoden (LIN et al. 2004) und elektrochemische Methoden (HERGENRÖDER 1995).

4.3.3 Sonstige Eliminierungsverfahren

BERBERICH (2004) untersuchte die elektrolytische Behandlung eines **vanadium-**, **molybdän-** und wolframhaltigen Abwassers. Untersuchungen zur Elimination von **Silber** aus Abwässern eines röntgenfilmverarbeitenden Betriebes zeigten als Möglichkeiten die Elektrolyse und den Ionenaustausch auf (HERGENRÖDER 1995). Aus wirtschaftlichen Gründen war an dem untersuchten Standort der Elektrolyse der Vorzug zu geben.

Zur Elimination von bergbaubedingten Metalloiden (z. B. **Uran**, **Cobalt**) aus Abwässern wurden im Zusammenhang mit der Bergbausanierung in neuen Bundesländern seit Beginn der 1990er-Jahre umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Klassische Aufbereitungsverfahren für radionuklidhaltige Wässer beruhen auf der Einstellung günstiger hydrochemischer Bedingungen (pH, Ionenstärke, Redoxpotenzial, Komplexbildner-Konzentration) für die Eliminierung von Radionuklid-Spezies aus der Wasserphase (vgl. Tabelle 46). Andere Technologien arbeiten auf der Basis von Ionenaustauschern oder spezieller Filtrationsverfahren. Alle diese Methoden führen zu einer Aufkonzentrierung der Schadstoffe, was letztlich eine sichere Verbringung der radionuklidhaltigen Konzentrate unumgänglich macht. Die Entwicklung und Anwendung von passiven Sanierungsverfahren stellt dazu eine erfolgversprechende Alternative dar und wird seit etwa 15 Jahren international vorangetrieben. Im Auftrag des LfULG wurde ein F&E-Vorhaben durchgeführt (SCHNEIDER et al. 2000a).

Tabelle 46: Verfahren zur Behandlung von metallhaltigen Bergbauwässern (die für Bergbauwässer geeigneten Verfahren sind kursiv hervorgehoben, nach SCHNEIDER et al. 2000a, ergänzt um die Ergebnisse aus SCHNEIDER 2006b)

Konventionelle Verfahren	Passive Verfahren
Physiko-chemische Methoden <i>Flotation/Sedimentation</i> <i>Filtration</i> Homogenisierung	Reaktive Wände <i>redoxaktive Funnel-and-Gate-Systeme</i> <i>permeable Reaktionswände</i> <i>geochemische Barrieren (Fällung/Sorption)</i>
Chemische Wasserbehandlungsverfahren <i>Hydrolyse/Neutralisation/Entgasung</i> <i>Flockung/Fällung</i> Ultra- oder Nanofiltration/Umkehrosmose <i>Extraktion/Adsorption/Ionenaustausch</i>	Constructed Wetlands (Feuchtraumbiotope) <i>Mit den Struktureinheiten:</i> <i>Oxidationszone</i> <i>Reduktionszone (z. B. sulfate reducing systems)</i> <i>Filtrations-/Sorptionszone</i>
Elektrochemische Verfahren	pH-Eh-wandelnde Systeme

Konventionelle Verfahren	Passive Verfahren
Elektrokoagulation/Elektrodialyse	<i>anoxic/oxic limestone drains (Kalksteindrainage)</i>
Elektroosmose/elektromagnetische Filtration	<i>successive alkalinity producing systems (SAPS)</i>
<i>Galvanische Verfahren (elektrochemische Abscheidung)</i>	limestone diversion wells (Wirbelreaktoren)
	<i>reaktive Abdecksysteme</i>
Mikrobiologische Verfahren	Injektionsverfahren
Bioabbau/Biofiltrationsmethoden	<i>Einbringung reaktiver Stoffe in den Untergrund</i>
Tropfkörperverfahren/Festbett-Tauchverfahren	<i>Schaffung räumlich stationärer Reaktionszonen</i>
Beckenkaskaden und Schlaufenreaktoren	<i>induzierte Generierung reaktiver Spezies</i>

Uran-Anreicherungen im Sediment haben in den meisten Fällen ihre Ursache in der chemisch bedingten Ausfällung aus wässrigen Lösungen (SCHNEIDER 2006b). Ursachen dafür sind Wechsel vom oxidierenden zum reduzierenden Milieu, Änderungen des pH-Wertes und der Temperatur. Notwendig für die Ausfällung scheinen „Katalysatoren“ (z. B. Fe^{2+} , V^{3+}), die durch Reduktion zur Fällung des Urans beitragen. Unter reduzierenden Bedingungen und bei niedrigen pH-Werten im oxidierenden Milieu erfolgt in der Regel der Übergang des Urans aus der Lösung ins Sediment. Als limitierende Faktoren der Uranlöslichkeit im Wasser für die betrachtete Problematik können zusammengefasst werden:

- pH- und EH-Wert des Wassers,
- geringe Konzentration von Verbindungen, die Urankomplexe oder Uranminerale bilden können (z. B. Carbonate, Phosphate, Sulfat, Silikat),
- Anwesenheit von hochadsorptiven Materialien wie Organika, Eisen-, Mangan- Aluminiumoxide/Hydroxide und Tone,
- Uranmassenkonzentration des Materials (Ausgangsgestein, Sedimente, Tailings etc.) und deren Lösungsvermögen.

4.4 Industriechemikalien: Phenole und Alkylphenole

4.4.1 Mechanische Eliminierungsverfahren

Ein Großteil des **Nonylphenols** wird in Kläranlagen durch Sorption am Belebtschlamm eliminiert (DVGW 2003). An der Verteilung und Eliminierung von NP in Abwasserbehandlungsanlagen sind mehrere Prozesse beteiligt. Die der Kläranlage zugeführte Fracht der Targetsubstanz (Eintrag) kann durch biologischen Abbau bzw. Biotransformation eliminiert werden. Bedingung hierfür ist, dass ihre prinzipielle biologische Abbaubarkeit gegeben ist. Außerdem können Sorptionsprozesse zu einer Abscheidung und Anreicherung der Substanz an der Schlamm-Matrix beitragen. In Form der Überschussschlamm-Entnahme wird die gebundene Targetsubstanz auf diesem Wege eliminiert. Die Anteile der Substanz, die weder abgebaut werden noch gebunden vorliegen, verlassen über den Ablauf die Anlage als nicht eliminiertes Rest (SCHNEIDER et al. 2006a). Die Eliminierungsraten durch biologische Abbauprozesse lagen zwischen 81 und 91 %. Der NP-Anteil, der mit dem

Schlammzug eliminiert wurde, lag mit einer Ausnahme im Bereich von 2 – 3 % des NP-Zulaufes. TENNHARDT et al. (2002) verweisen in diesem Zusammenhang darauf, dass adsorbiertes NP potenziell bioverfügbarer ist und somit schneller eliminiert werden kann. Es wurde festgestellt, dass eine Optimierung der mechanisch-biologischen Behandlung durch Vorbehandlung, zusätzliche biologische Behandlung bzw. Schlammbehandlung zu einer erheblichen Erhöhung der Eliminationsrate führen kann.

4.4.2 Biologische Eliminierungsverfahren

Phenole sind biologisch leicht abbaubar. Zur Eliminierung und zum biologischen Abbau von Nonylphenol in Kläranlagen und Gewässern wurden innerhalb der letzten 15 Jahre zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Trotz der vorhandenen Datenbasis sind viele Fragen zu seinem Eliminationsverhalten in der Umwelt offen bzw. werden kontrovers diskutiert. Zum biologischen Abbau von Nonylphenol in der aquatischen Umwelt sind eine große Anzahl von Bakterien und Pilzen verschiedener Gattungen befähigt. Für Bakterien der Gattung *Sphingomonas* wurde die Mineralisierung (Totalabbau) von NP gezeigt. Aquatische Pilze können ebenfalls am Abbau von NP beteiligt sein (CORVINI et al. 2006). Die Grundzüge des Katabolismus folgen einer sukzessiven Verkürzung der Alkylseitenkette durch terminale Oxidation sowie einer Spaltung des phenolischen Ringsystems. Wenige Angaben liegen bisher zum Metabolismus von NP unter anaeroben Bedingungen vor (ANGELIDAKI et al. 2000). Die Behandlungseffizienz von NP in Praxis-Kläranlagen ist offensichtlich großen Schwankungen unterworfen und schwierig zu bilanzieren, da es beim Prozess der Abwasserreinigung sowohl zum Abbau als auch zur Neubildung von NP aus NP-Ethoxylaten kommt. Abhängig vom eingesetzten Verfahren und von der Betriebsweise der Anlagen kann NP mit hoher Effizienz aus dem Abwasser entfernt werden. METZGER et al. (2001) fanden für die NP-Eliminierung in Kläranlagen Werte von 44 – 91 %. Auch Bisphenol A (BPA) wird mittels biologischem Abbau in Kläranlagen eliminiert (MANZANO et al. 2003).

In einer vergleichenden Untersuchung wurde für eine konventionelle Belebungsanlage mit nachgeschaltetem Sandfilter folgende NP-Bilanz aufgestellt: 77 % biologischer Abbau, 10 % Entzug durch Überschlussschlamm-Entnahme und 13 % Ablauf aus der Belebungsstufe (WETTSTEIN 2004). Durch die Sandfiltration werden weitere 9 % zurückgehalten. 76 – 99 % Eliminierung von NP ergaben Untersuchungen in japanischen Kläranlagen (NASU et al. 2001). KUSCHK et al. (2003) testeten die Eliminierung von u. a. NP in Teich- und Pflanzenkläranlagen. Sie fanden einen durchschnittlichen NP-Rückhalt von 58 % in Teichkläranlagen und von 72 % in Pflanzenkläranlagen. In einer „risk assessment“-Studie zu gefährlichen Stoffen im Abwasser untersuchten SCHARF et al. (1998) Zu- und Abläufe der Hauptkläranlage Wien. Für NP fanden sie eine Rückhaltung von ca. 75 %. Unfiltrierte Proben besaßen eine ca. 10fach höhere NP-Konzentration als filtrierte Zuläufe. Die Autoren verweisen in diesem Zusammenhang besonders auf die Bedeutung von Schwebstoff-assoziiertem NP und auf den partikulären Transport von NP. Bei der Untersuchung des Rückhalts von endokrin wirksamen Stoffen in ausgewählten deutschen Kläranlagen fanden HEGEMANN et al. (2002) Unterschiede in Abhängigkeit der verwendeten Abwasserreinigungstechnologie. In einer

zweistufigen Belebungsanlage und in einer Tropfkörperanlage wurde NP zu ca. 50 % eliminiert. Belebungsanlagen mit Biofilter wiesen dem gegenüber einen Eliminationsgrad von 84 – 90 % auf.

In einem Untersuchungsprogramm zum Eintrag von gefährlichen Stoffen in kommunale Kläranlagen wurden zwei Großkläranlagen in Nordrhein-Westfalen beprobt. Für **Nonyphenol** ergaben sich Eliminationsraten von 92 und 84 % (FAHLENKAMP et al. 2004). Im letzteren Fall wird der geringere Eliminierungswert auf höhere NP-Zulaufkonzentrationen in der entsprechenden Anlage zurückgeführt. Die Schlammadsorption stellte einen wesentlichen Anteil an der NP-Gesamteliminierung dar. NP besitzt eine lipophile Struktur. Es reichert sich deshalb im Klärschlamm an. Die NP-Schlammkonzentration in Kläranlagen unterliegt einer großen Schwankungsbreite (1 - 600 mg/kg TM) (KUNST et al. 2002). TENNHARDT et al. (2002) führten Untersuchungen zum „Einfluss der Verfahrenstechnik in Kläranlagen auf die Eliminierung ausgewählter Östrogene und Xenoöstrogene aus dem Abwasser“ durch. Unter definierten Versuchsbedingungen fanden sie NP-Eliminationsraten von 83 – 88 % in einer zweistufigen Laborkläranlage. Eine starke Adsorption von NP am Belebtschlamm wurde festgestellt. Während der fünfwöchigen Versuchsdauer verringerte sich die NP-Schlammkonzentration von anfänglichen 4 - 5 µg/g TM auf Werte von etwa 1 - 2 µg/g TM. Die Autoren interpretieren die sinkenden NP-Schlammkonzentrationen mit einer anfänglichen schnellen Aufkonzentrierung und nachfolgend einsetzendem biologischem Abbau. Es wird vermutet, dass das adsorbierte NP besser bioverfügbar wurde.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften lassen annehmen, dass in Wasser weder Hydrolyse noch Photolyse von Bisphenol-A in relevantem Umfang stattfinden (GEHRING 2004). Die biologische Abbaubarkeit wurde u. a. mit standardisierten Testsystemen nach Anleitung 301 der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (Organization for Economic Cooperation and Development [OECD]) untersucht. Das European Chemicals Bureau (ECB) zitiert mehrere derartige interne Berichte der Shell Company. Zwei Tests nach OECD-Vorschrift 301F legen nahe, dass BPA bei geringeren Konzentrationen in größerem Ausmaß und bei niedrigeren Temperaturen rascher abgebaut wird. In je zwei von vier Tests wurde eine sehr gute bzw. keine aerobe Abbaubarkeit festgestellt. Das ECB kommt in Zusammenfassung aller ausgewerteten Studien zu der „konservativen“ Annahme, dass BPA in natürlichen Gewässern eine Halbwertszeit von 15 d aufweist und in 75 d zu 97 % abgebaut wird. Die bei GEHRING (2004) durchgeführten Untersuchungen zeigen stark variierende BPA-Eliminationsraten von Kläranlagen mit Belebtschlammtechnologie.

4.4.3 Sonstige Eliminierungsverfahren

Zur Elimination von **Pentachlorphenol** wurden außerdem die Adsorption bzw. Elektrosorption an Kohlenstoffelektroden (AYRANCI et al. 2001) und der Abbau mit Wasserstoffperoxid (CHEN et al. 1999, GARCIA-MOLINA 2005) beschrieben. Pentachlorphenol weist eine starke Hemmwirkung auf die anaerobe Klärschlammbehandlung auf.

Insgesamt sind die Literaturangaben zum Eliminationsverhalten von NP aber noch sehr heterogen. Daneben ist auch eine elektrochemische Behandlung bzw. Ozonierung zur Eliminierung zielführend (KIM et al. 2005).

4.5 Industriechemikalien: Polychlorierte Biphenyle (PCB)

4.5.1 Mechanische Eliminierungsverfahren

Für PCB wurde festgestellt, dass eine Optimierung der mechanisch-biologischen Behandlung durch Vorbehandlung, zusätzliche biologische Behandlung bzw. Schlammbehandlung zu einer erheblichen Erhöhung der Eliminationsrate führen kann.

4.5.2 Biologische Eliminierungsverfahren

PCB sind nur geringfügig biologisch abbaubar und neigen zur Sorption am Feststoff.

4.5.3 Sonstige Eliminierungsverfahren

Die Elimination von PCB ist über reduktive Dechlorierung (ZHANG et al. 2001; CHO et al. 2003) möglich.

4.5.4 Industriechemikalien: Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW)

4.5.4.1 Mechanische Eliminierungsverfahren

Ein Teil des Trichlormethans wird auf Grund der hohen Flüchtigkeit während der mechanischen Behandlung auf Grund von Ausgasung eliminiert.

4.5.4.2 Biologische Eliminierungsverfahren

Die biologischen Eliminationsmöglichkeiten halogener Kohlenwasserstoffe und insbesondere des Trichlormethans sind auf Grund zahlreicher Studien für Grundwasser gut untersucht (zusammengefasst in UFZ 2005). Die Umsetzungen der LHKW bis hin zu chlorfreien Produkten können unter Abspaltung von HCl auf vier Wegen verlaufen:

- Bei der reduktiven Dechlorierung wird cometabolisch oder durch Dehalorespiration aus Chlorethenen, Chlorethanen und Chlormethanen anaerob schrittweise Cl^- abgespalten. Die chlorfreien Endprodukte werden zu CH_4 und/oder CO_2 veratmet.
- Die Dehydrodehalogenierung ist auf Chlorethane beschränkt. Durch biologisch oder abiotisch katalysierte Abspaltung von H^+ und Cl^- im anaeroben Milieu entsteht eine Doppelbindung. Die gebildeten Chlorethene können reduktiv weiter dechloriert werden.
- Bei der hydrolytischen Dechlorierung, die ebenfalls biologisch und abiotisch katalysiert werden kann, werden Chlorethane und Chlormethane durch Anlagerung von Wasser und Abspaltung von HCl zu Alkoholen oxidiert. Dabei können die niedriger chlorierten Verbindungen als Wachstumssubstrate genutzt werden.
- Bei der oxidativen Dechlorierung, die nur aerob und biologisch katalysiert wird, werden die Vertreter aller drei Stoffgruppen - Chlorethene, Chlorethane und Chlormethane - umgesetzt,

die nicht vollständig chloriert sind. Dabei unterscheidet sich der einleitende Schritt. Aus den Chlorethenen wird ein Epoxid gebildet, das spontan zerfällt.

Der mikrobielle Abbau der LHKW wird in starkem Maße durch die jeweiligen Milieubedingungen gesteuert. Für die anaerobe reduktive Dechlorierung und die aerobe Oxidation der LHKW benötigen die Bakterien spezifische Cosubstrate. Bei den Chlormethanen ist Methan das erste chlorfreie Produkt. Die reduktive Dechlorierung der hochchlorierten LHKW zu chlorfreien Produkten erfordert normalerweise die Zusammenarbeit von mehreren Bakterienarten, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Stoffwechselleistungen aufeinander angewiesen sind. Ihre Aktivität wird durch den Grad der Anaerobiose, das Angebot an oxidierten Anionen wie Nitrat und Sulfat und das Redoxpotenzial gesteuert. Aerob werden die meisten LHKW cometabolisch durch Bakterienarten dechloriert, die Enzyme besitzen, die gasförmige LHKW oxidieren. Die Umsetzungen der LHKW können limitiert werden durch (UFZ 2005):

- die Konzentration von Begleitkontaminanten, z. B. Aromaten (inhibitorische bis toxische Konzentration),
- die Konzentration der LHKW (inhibitorische bis toxische Konzentrationen),
- LHKW in Mischkontaminationen verhindern die Umsetzung anderer LHKW,
- zu niedrige Anzahl der erforderlichen Bakterien (Spezialisten),
- inadäquate Milieubedingungen (Redoxpotenzial oder Sauerstoffkonzentration) oder Nährstoffmangel,
- qualitativ und/oder quantitativ unzureichendes Angebot an Cosubstraten,
- zu hohe Konzentration inhibitorischer Transformationsprodukte (speziell aerob Chlorethene),
- die Geschwindigkeit des Nachlösens aus der Flüssig- und/oder Gasphase.

4.5.4.3 Sonstige Eliminierungsverfahren

Eine weitere Eliminationsmöglichkeit wurde durch OPPENLÄNDER & BAUM (1995) beschrieben: Vakuum-UV- und UV-Photolyse in Excimer-Durchflussphotoreaktoren.

4.6 Biogene, geogene und anthropogene organische Verbrennungsprodukte (PAK)

4.6.1 Mechanische Eliminierungsverfahren

Im Allgemeinen werden die PAK durch mineralische und organische Bodenbestandteile adsorbiert und verhalten sich sehr immobil. Nach Fluoranthren-Untersuchungen von YOON et al. (2004) kann diese Stoffgruppe auch mittels Nano- bzw. Ultrafiltration eliminiert werden.

4.6.1.1 Biologische Eliminierungsverfahren

PAK werden während der Abwasserbehandlung praktisch nicht biologisch abgebaut. Der mikrobielle Angriff auf die PAK ist beschränkt und hängt u.a. auch von der Anzahl der Ringsysteme ab. Je größer das PAK-Molekül, umso geringer ist die mikrobielle Abbaubarkeit.

4.6.1.2 Sonstige Eliminierungsverfahren

Lediglich Aktivkohlefiltration oder vorangestellte Ozonierung können PAK wirksam aus Gewässern entfernen. Eine Konzentrationsminderung in Abwässern ist nach einem chemischen Abbau durch Oxidationsmittel durch Aktivkohlebehandlung möglich (DVGW 2003). PAK und ihre Metabolite können festgelegt werden als (UFZ 2005):

- reversibel an Huminstoffe gebundene Molekülassoziationen,
- praktisch irreversibel an Huminstoffe, Kohlepartikel und andere Bodenbeimengungen gebundene, wenig bis nicht bioverfügbare Molekülassoziationen,
- kovalent an Huminstoffe gebundene, nicht bioverfügbare höher- und hochmolekulare Produkte,
- eingeschlossen in Mikroporen als nicht bioverfügbare Phase analog der Residualsättigung bei Mineralölkohlenwasserstoffen.

Jegliche Art der Festlegung erschwert bzw. verhindert die biologische Umsetzung der PAK oder den weiteren Abbau von Teilabbauprodukten.

4.7 Industriechemikalien: Weichmacher

4.7.1 Mechanische Eliminierungsverfahren

Über die Eliminierung von Weichmachern auf der Basis von Phthalsäurediestern im Verlauf der Abwasseraufbereitung und ihren Verbleib im aquatischen Milieu gibt es bislang nur wenige Erkenntnisse (DVGW 2003). Eine dänische Studie ergab eine fast vollständige Eliminierung von DBP und BBP in Kläranlagen, während DEHP nur zu 25 – 75 % vermindert wurde. 20 – 45 % des DEHP reicherten sich im Schlamm an (HOFFMANN 1996).

4.7.2 Biologische Eliminierungsverfahren

Zur Möglichkeit biologischer Eliminierungsverfahren liegen derzeit keine Erkenntnisse für Weichmacher vor.

4.7.3 Sonstige Eliminierungsverfahren

Aus Wässern können Phthalate mittels Adsorberharzen oder Aktivkohle eliminiert werden (KOCH 1991). Obwohl ein photokatalytischer Abbau von Phthalaten im Wasser in Anwesenheit von Nitrit und Hydroxyl-Radikalen nachgewiesen ist, wird der Photolyse eine vergleichsweise geringe Bedeutung bei der Stofftransformation beigemessen (KOCH 1991). Informationen zu Eliminierungsverfahren von Tri-iso-Butylphosphat liegen in der Literatur nicht vor.

4.8 Industriechemikalien: Aromatische und Aliphatische Amine

4.8.1 Mechanische Eliminierungsverfahren

In Modellversuchen konnte eine weitgehende Eliminierung der Methylamine während der Trinkwasseraufbereitung festgestellt werden (BUNNEMANN 1998).

Eliminationsmöglichkeiten bezüglich Anilin wurden von verschiedenen Autoren wie TALENS et al. (1998), ALMEIDA und TALENS-ALLESSON (2006), PATON-MORALES & TALENS-ALLESON (2002) beschrieben. Die Elimination erfolgt mittels adsorptiver Flockung unter Nutzung organischer Flockungsmittel (ALMEIDA und TALENS-ALLESSON 2006).

4.8.2 Biologische Eliminierungsverfahren

Hierzu liegen keine Informationen in der Literatur vor.

4.9 Pflanzenbehandlungs- und -schutzmittel

4.9.1 Mechanische Eliminierungsverfahren

Generell wurde die Adsorption an Aktivkohle als Eliminationsmöglichkeit für Pestizide (MARTINGULLON und FONT 2001) und insbesondere für Herbizide beschrieben (CROLL et al. 1992; CAUGNAUD et al. 2005). Ebenso ist die Nanofiltration für die Elimination von Pestiziden ein geeignetes Verfahren (HOFMANN et al. 1993; BERG et al. 1997; BOUSSAHEL et al. 2000 und 2002; VAN DER BRUGGEN et al. 2001). In der Literatur finden sich auch Aussagen zur Elimination ausgewählter Phenylharnstoffderivate und Phenoxyalkancarbonsäure- und Benzoessäure-Derivate. Auch Bentazon kann in erster Linie mittels Sorption eliminiert werden. Hierfür wurden Aktivkohle (AYRANCI et al. 2004) und Organosmectite (CARRIOZA et al. 2000) als geeignete Sorbenzien beschrieben.

4.9.2 Biologische Eliminierungsverfahren

PBSM sind teilweise biologisch abbaubar. In der vorliegenden Studie wurden für Mecoprop beispielsweise Eliminationsraten von 20 – 90 % bei der biologischen Reinigung und 60 – 95 % bei der weitergehenden Behandlung ermittelt.

4.9.3 Sonstige Eliminierungsverfahren

Untersuchungen haben gezeigt, dass DDT unter dem Einfluss von UV-Licht sogar sehr schnell zu CO₂ und HCl abgebaut wird.

4.10 Industriechemikalien: Zinnorganische Verbindungen

4.10.1 Mechanische Eliminierungsverfahren

Zu Eliminationsmöglichkeiten ist in der Literatur bisher wenig publiziert. Die Löslichkeit von TBT in Wasser ist relativ gering, dafür seine Affinität zu Schwebstoffen und Sedimenten relativ hoch. Schon nach kurzer Zeit liegt ein Großteil des TBT an diesen Feststoffen adsorbiert vor. In der vorliegenden Studie wurde festgestellt, dass zinnorganische Verbindungen in der einstufigen Anlage mit Raten von ca. 50 % (DBT) bis 70 % (TBT) eliminiert werden.

4.10.1.1 Biologische Eliminierungsverfahren

In der vorliegenden Studie nahmen die Eliminationsraten in der zweistufigen Anlage im Vergleich zur einstufigen Anlage um ca. 10 % für alle zinnorganischen Verbindungen, ausgenommen Tetra-butylzinn und Dibutylzinn, zu.

4.10.1.2 Sonstige Eliminierungsverfahren

Auf Grund der chemischen Eigenschaften ist eine Eliminierung wahrscheinlich nur durch Ausfällung bzw. Oxidation möglich.

4.11 Arzneistoffe

4.11.1 Mechanische Eliminierungsverfahren

Untersuchungen zur Elimination von Arzneistoffen sind bei FAHLENKAMP et al. (2004) dokumentiert. Die Ergebnisse fielen je nach Wirkstoffart unterschiedlich aus wie Abbildung 4 entnommen werden kann.

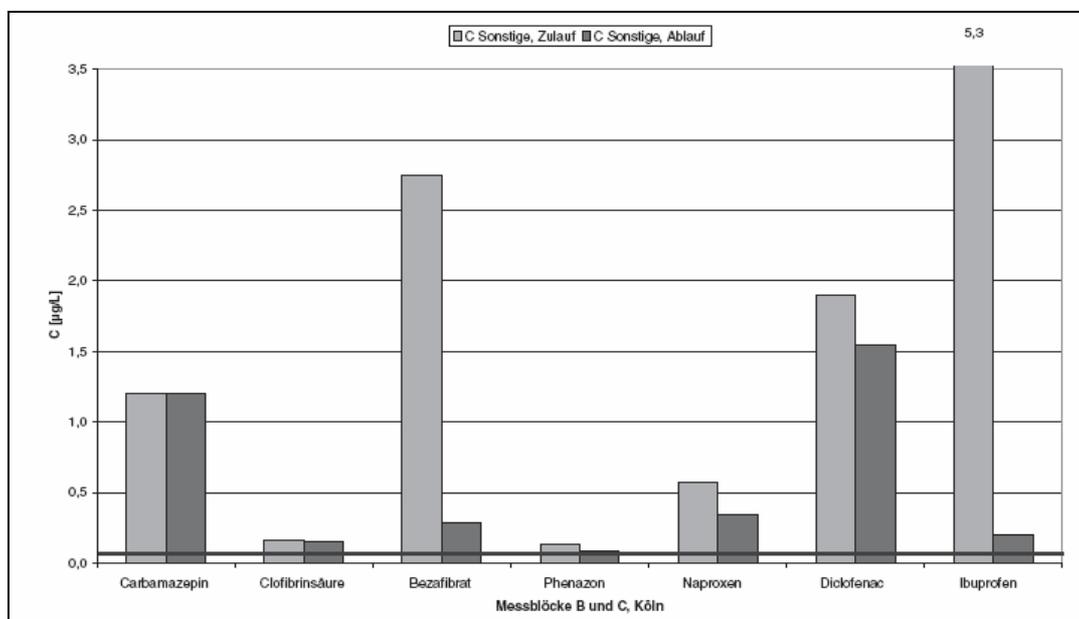


Abbildung 4: Arzneistoffe im Zu- und Ablauf des GWK Köln-Stammheim (FAHLENKAMP et al. 2004).

Keine Elimination bzw. nur eine äußerst geringe Elimination ($< 10\%$) wurde für Carbamazepin ermittelt (ARGE ELBE 2003). Clofibrinsäure wird nur zu einem geringen Teil in Kläranlagen eliminiert (vgl. TZW 2001). Die hydrophile Substanz wird nicht mineralisiert und adsorbiert auch nicht an den Klärschlamm.

Mit Hilfe naturnah betriebener Modellsysteme wurde bei PREUSSA et al. (2001) das Verhalten von Carbamazepin und Clofibrinsäure während der künstlichen Grundwasseranreicherung untersucht.

Hierbei wurden die Wirkstoffe mit einer Konzentration von 100 µg/L den Modellsystemen über vier Wochen kontinuierlich zugeführt. Die Ergebnisse zeigten in Modell-Langsamsandfiltern eine mittlere Eliminierung (40 bis 60 %) von Clofibrinsäure und eine geringe Eliminierung (20 bis 40 %) von Carbamazepin. Die Adaptationszeiten bis zum Einsetzen der Eliminierungsprozesse betragen für Carbamazepin 15 bis 17 Tage.

TERNES (1998) konnte nachweisen, dass Diclofenac im Klärwerk zu nahezu 70 % eliminiert wird. Da dieser Arzneistoff aber als schwer abbaubar eingestuft wurde, ist zu vermuten, dass Diclofenac adsorptiv an Feststoffe gebunden wurde und anschließend mit diesen sedimentierte. Ein Indiz hierfür ist auch der hohe log K_{ow} -Wert von 4,51. Diclofenac lässt sich gut durch eine Adsorption an Aktivkohle entfernen. Auch eine zweistufige Ozonung im Wasserwerk ergab eine 90%ige Elimination von Diclofenac.

4.11.2 Biologische Eliminierungsverfahren

Die genannten Arzneistoffe sind im Wesentlichen nicht biologisch abbaubar. Daher wird auch keine signifikante Eliminierung durch biologische Behandlung erreicht.

4.11.3 Sonstige Eliminierungsverfahren

Ein fotokatalytischer Abbau von Carbamazepin und Clofibrinsäure wurde von PACKER et al. (2003) und DOLL und HIMMEL (2005) beschrieben. McDOWELL et al. (2005) führten eine Studie zum oxidativen Abbau von Carbamazepin durch. JOSS et al. (2005) und QUINTANA et al. (2005) wiesen auf eine biologische Abbaubarkeit hin. NGHIEM et al. (2005) wiesen eine Eliminationsmöglichkeit mittels Nanofiltration nach. Carbamazepin lässt sich auch durch eine Adsorption an Aktivkohle entfernen. Der photochemische Abbau von Carbamazepin wurde bei DOLL (2004) beschrieben. Dieser führt zu hydrophileren und hydrophoberen Nebenprodukten. Da Arzneistoffe mit bestehenden Abwasserbehandlungs- und Trinkwasseraufbereitungstechniken nicht vollständig eliminiert werden, sind nach DOLL (2004) leistungsfähigere Technologien wie die heterogene Photokatalyse erforderlich. Carbamazepin und Clofibrinsäure konnten unter simulierter solarer UV-Bestrahlung photokatalytisch abgebaut werden. Für hochpolare Verbindungen wie eine Vielzahl der Arzneimittelrückstände ist die klassische Sorption an partikuläre Wasserinhaltsstoffe, Klärschlamm oder Sediment über unpolare Wechselwirkungen unwahrscheinlich (ZÜHLKE 2004). Eine zweistufige Ozonung im Wasserwerk ergab eine 90%ige Elimination von Diclofenac und Carbamazepin, aber eine geringere Elimination von Clofibrinsäure.

Auch starke und aus diesem Grunde relativ unselektive Oxidationsmittel wie z. B. Ozon vermögen Reststoffe in Wässern und Abwässern zu oxidieren und so in ihrer Konzentration zu vermindern. So ließen sich durch Ozonbehandlung die Konzentrationen der besonders stabilen Pharmaka wie z. B. des Antiepileptikums Carbamazepin und des Schmerzmittels Diclofenac in Kläranlagenabläufen (ANDREOZZI et al. 2002c, TERNES et al. 2003) deutlich vermindern. Den Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf den Diclofenac-Abbau wies auch MERSMANN (2003) nach. Der Transport des Diclofenac

war mit Retardationsfaktoren von 2,0 - 2,6 (wassergesättigt) und 4,9 (wasserungesättigt) verzögert. Ein Abbau des Wirkstoffs in der Größenordnung von 40 – 80 % war nur bei einem hohen Sauerstoffgehalt zu beobachten. Mit FREUNDLICH-Sorptionsisothermen von 0,57 - 9,61 µg/kg zeigte sich die Sorption von Diclofenac vom pH-Wert des Sediments abhängig. Je niedriger der pH-Wert des Wassers ist, umso immobil ist das Pharmakon.

Gute Wirkungsgrade bei der Elimination persistenter, schwer eliminierbarer Schadstoffe lassen sich mittels unterschiedlichster intensivierter Oxidationsverfahren (AOP: advanced oxidation process) erzielen (ANDREOZZI et al. 2002a). Dies gilt selbst dann, wenn diese Abwässer zuvor schon eine Kläranlage mit oder ohne nachgeschaltete, biologisch intensiviert Filtration durchlaufen haben. Die dann relativ geringen Gehalte an oxidierbarer Kohlenstoffmatrix neben den persistenten, schwer eliminierbaren Mikroschadstoffen in diesen Abwässern sorgen für eine effiziente Ausnutzung der Oxidationsmittel. Mit eines der wirkungsvollsten, zugleich aber auch eines der unselektivsten Oxidationsmittel sind OH-Radikale. Sie werden aus verschiedenen Reagenzien wie H₂O₂/UV (Wasserstoffperoxid/UV), O₃/UV (Ozon/UV), H₂O₂/O₃ und Fe²⁺/H₂O₂ (Fenton's Reagenz) gebildet Die Anwendung des AOP-Verfahrens unter Einsatz von H₂O₂/O₃ führte im Vergleich mit einer „konventionellen“ O₃-Behandlung zu einer verbesserten Elimination von Clofibrinsäure (SCHRÖDER 2004). Das Vorhandensein von Substanzen, die als Radikalfänger dienen können, limitiert jedoch die Effizienz dieses Verfahrens (ZWIENER et al. 2000). Auch die Verwendung von Sonnenlicht (ANDREOZZI et al. 2002b 2003b) bzw. UV-Licht mit Titandioxid als Photokatalysator in Anwesenheit von H₂O₂ haben sich als probate Mittel erwiesen (ACEITUNO et al. 2002), um schwer eliminierbare, teiloxidierte, aber dennoch weiter oxidierbare Reststoffe wie Pharmaka und/oder phenolische Verbindungen in Abwässern bis unterhalb ihrer Nachweisgrenze zu minimieren. Die Ergebnisse übertrafen bei Weitem jede vorgeschaltete biologische Behandlung (SCHRÖDER 2004).

4.12 Hormone

4.12.1 Mechanische Eliminierungsverfahren

Die Elimination natürlicher Sexualsteroid während der Abwasserreinigung in Kläranlagen erreicht nach TENNHARDT (2004) Werte bis nahezu 100 %. Die Eliminationsleistung scheint temperaturabhängig, so dass im Sommer bessere Eliminationsraten erreicht wurden (TABAK et al. 1981). Während der Faulung sowohl auf einer großtechnischen Kläranlage als auch im Laborversuch konnte keine Elimination aus dem Klärschlamm festgestellt werden (ANDERSEN et al. 2003, KUNST et al. 2002). In aeroben Laborversuchen mit Klärschlamm wurden die Sexualsteroid bis zu 100 % eliminiert. Die natürlichen Östrogene, besonders Estradiol und Estron, werden zum Teil schon im Abwasserkanal, vor allem aber in den Kläranlagen durch mikrobielle Aktivität dekonjugiert, sodass spätestens im Kläranlagenablauf ein Teil der Östrogene wieder in seiner ursprünglichen aktiven Form vorliegt (SPENGLER 2001). Teilweise wird Estradiol auch vor der Veresterung mit Glucuron- oder Schwefelsäure zu Estron, Estriol oder 2-Hydroxyestron metabolisiert; diese Metabolite werden ebenfalls als Glucuronide bzw. Sulfate ausgeschieden. Weder konjugierte noch freie Östrogene

werden in Kläranlagen vollständig eliminiert und gelangen somit zumindest teilweise in die Oberflächengewässer (SPENGLER 2001).

Tabelle 47: Eliminationsraten für Sexualsteroidhormone in Kläranlagen und Laborversuchen (TENNHARDT 2004)

Eliminationsraten (%)			Bemerkungen	Quelle
17 β -Estradiol (E2)	Estron (E1)	Estriol		
38	25	95	KA, A (Wien)	SATTELBERGER et al. (1998)
37 - 51	37 - 52	43 - 48	KA, USA, Winter	TABAK et al. (1981)
45 - 59	45 - 61	42 - 57	KA, USA, Sommer	
64			KA, D	TERNES et al. (1999A)
75			KA, kommunal	STUMPF et al. (1996)
80,4 - 92,0	89,7 - 98,4		6 KA, D	KUNST et al. (2002)
99			1 KA, D	ANDERSEN et al. (2003)
99,9	83		KA, BR	TERNES et al. (1999A)
80,8 - 100	89,7 - 98,4		5 KA, D	BUSCH et al. (2002)
0	0		1 KA, D, Faulung	ANDERSEN et al. (2003)
0			Laborversuch, 10 d, an	KUNST et al. (2002)
100			Laborversuch, 8 d, ae	WEGNER et al. (1999)
100	90		Laborversuch, 4 d, ae	KUNST et al. (2002)
100	100		Laborversuch, 2 Wo.	TABAK und BUNSCH (1970)

Diese Ergebnisse wurden in Rahmen der aktuellen Untersuchung bestätigt.

4.12.1.1 Biologische Eliminierungsverfahren

Für Estradiol und Estron wurde eine gute und für Ethinylestradiol eine etwas verzögerte biologische Abbaubarkeit in Testsystemen mit Schlamm aus kommunalen Klärwerken festgestellt (LAYTON et al. 2000). Diese mit ¹⁴C-markierten Verbindungen durchgeführten Untersuchungen zeigten die Mineralisierung von etwa 80 % der natürlichen Östrogene und etwa 40 % des synthetischen Ethinylestradiols nach 24 h (Konzentrationsbereich von 58 bis 72 μ g/l). Die über Labortestsysteme oder K_{OW} -Werte ermittelte Bioakkumulation der östrogenen Steroide ist um bis zu drei Zehnerpotenzen höher als die in Umweltproben tatsächlich ermittelten Werte (LAI et al. 2002).

In ZÜHLKE (2004) wurde festgestellt, dass die natürlichen Östrogene zu über 90 % und Ethinylestradiol zu etwa 80 % durch die Abwasserbehandlung entfernt werden. Die untersuchten Membranbelebungsanlagen zeichneten sich durch einen noch besseren Rückhalt aus. Die Uferfiltration führt schon nach wenigen Metern Bodenpassage zu einer Entfernung des Estrons bis unter die Nachweisgrenze. Für Estradiol und Estron wurde eine gute und für Ethinylestradiol eine etwas verzögerte biologische Abbaubarkeit in Testsystemen mit Schlamm aus kommunalen Klärwerken festgestellt (LAYTON et al. 2000). Diese mit ¹⁴C-markierten Verbindungen durchgeführten Untersuchungen zeigten die Mineralisierung von etwa 80 % der natürlichen Östrogene und etwa 40 % des synthetischen Ethinylestradiols nach 24 h (Konzentrationsbereich von 58 bis 72 µg/l).

MATSUI et al. (2000) stellten mit einem Hefezelltest eine Verringerung der Estrogenität während des Kläranlagendurchlaufes fest, wobei die entscheidende Reduktion in der Denitrifikation, dem ersten Schritt der biologischen Abwasserbehandlung, stattfand. Zudem wurde eine mehr als doppelt so hohe Konzentration an E2 und Estrogenität des Schlammwassers aus der Schlammwässerung im Vergleich zum Kläranlagenzulauf festgestellt. In der von ANDERSEN et al. (2003) erstellten Massenbilanz einer großtechnischen deutschen Kläranlage (300.000 EW) wurde eine Gesamtelimination an E2 + E 1 von 99 % festgestellt. Der gemessene Zulaufwert an unkonjugiertem E2 + E 1 (5,4 g/d) wurde mit dem angenommenen Zulaufwert an konjugiertem E2 + E 1 (ca. 8 g/d) aufgestockt. Die Zahlen orientieren sich an einem Exkretionswert von 45 pg/(E*d). Die Hauptelimination fand mit über 60 % in den Denitrifikationsstufen statt (die Dekonjugation in der 1. Denitrifikationsstufe), wogegen in der Belebungsstufe lediglich knapp 7 % eliminiert wurden. Während der Faulung konnte keine Reduktion festgestellt werden.

4.12.1.2 Sonstige Eliminierungsverfahren

Der Abbau der Östrogene (Estron E1, Estradiol E2 und Ethinylestradiol EE2) wurde bereits oft untersucht. Bei JOSS et al. (2004) wurde die Schlammbehandlung, ein Membranbioreaktor und ein Festbettreaktor für die Elimination genutzt. Die Resultate zeigen einen > 90 % Abbau aller Östrogene in den aktivierten Schlammproben. Auch starke und aus diesem Grunde relativ unselektive Oxidationsmittel wie z. B. Ozon vermögen Hormone in Wässern und Abwässern zu oxidieren und so in ihrer Konzentration zu vermindern (TERNES et al. 2003).

4.13 Toxische Anionen: Cyanid

4.13.1 Mechanische Eliminierungsverfahren

Untersuchungen zum Verhalten von Cyanid während der Abwasserbehandlung liegen nur untergeordnet in der Literatur vor. Ein signifikanter Einfluss mechanischer Verfahren wurde dabei nicht festgestellt.

4.13.2 Biologische Eliminierung

In OELSNER et al. (2001) wurden Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von Cyanid durchgeführt. Durch „natural attenuation“ in Form von Hydrolyse und Bioabbau erfolgte eine Eliminierung

der freien Cyanide aus dem Wasserkreislauf. Cyanide lassen sich außerdem oxidativ (mittels Hypochlorit, Wasserstoffperoxid und Peroxo-Verbindungen) eliminieren (RÖMPP 1995).

4.13.3 Sonstige Eliminierung

In OELSNER et al. (2001) wurden Stofftransformationen unter Freisetzung von Blausäure unter umweltrelevanten Bedingungen nur durch Photolyse festgestellt. Die Abbaueffizienz im Feststoff war dabei gering. Die gebildeten Cyanid-Ionen wurden durch die Kohlensäure der Luft abgeführt bzw. unterlagen einem mikrobiellen Abbau. Redox- und pH-Veränderungen sowie Bioabbau gingen nicht mit der Bildung von Cyanwasserstoff einher.

5 Methodik zur Eliminationsratenermittlung gefährlicher Stoffe in Kläranlagen

5.1 Einleitung

Fast alle in Sachsen betriebenen Kläranlagen gehören den Kläranlagenkategorien 1 oder 2 an (SMUL 2006). Entweder erfolgt in ihnen die gezielte Kohlenstoffeliminierung durch eine mechanisch-biologische Reinigung der Abwässer (Kategorie 1) oder in den Anlagen wird neben dem Kohlenstoffabbau auch eine gezielte Stickstoff- und/oder Phosphorelimination realisiert (weitergehende Abwasserreinigung; Kategorie 2). Bisher fehlen für viele der prioritären Stoffe Kenntnisse zu deren Eliminierbarkeit, die als Grundlage für Maßnahmen zur Verbesserung der Reinigungsleistung der Anlagen verwendet werden können.

5.2 Methodik

Als Grundlage der laborativen Methodik wurden im ersten Schritt Belebtschlamm-Simulationstests in Laborkläranlagen gemäß DIN EN ISO 11733 (Wasserbeschaffenheit- Bestimmung der Elimination und der biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen in einem wässrigen Medium-Belebtschlamm-Simulationstest) genutzt. Das Untersuchungsprogramm bestand aus Teilversuchen mit parallelem Betrieb einer Laborkläranlage mit Nachklärstufe (Einstufige Anlage, Modell für konventionelle Abwasserbehandlungsanlagen) und einer Laborkläranlage mit vorgeschalteter Denitrifikation (Zweistufige Anlage, Modell für weitergehende Abwasserbehandlung).

Für die laborative Entwicklung einer Methodik zur Eliminationsratenermittlung gefährlicher Stoffe in Kläranlagen wurde Nonylphenol (NP) als gefährlicher Stoff ausgewählt. NP ist eine Industriechemikalie, die in Industrie-Reinigern, Pestiziden und außerhalb Deutschlands auch in Waschpulver verwendet wird. Die Chemikalie ist einer Studie des Forschungszentrums Jülich zufolge aber nicht nur in Reinigungsmitteln enthalten, sondern nahezu überall: in der Luft, im Wasser, im Boden und in Lebensmitteln. 15 mg NP pro Kilogramm Körpergewicht und Tag führen bei Ratten zu Nierenschäden und einem krankhaft veränderten Hormonhaushalt. Die Chemikalie ist giftig und baut sich in der Umwelt nur sehr langsam ab. Erkenntnisse darüber, dass NP auf Lebewesen hormonähnliche Wirkung haben kann, gibt es aus Untersuchungen an Fischen. Ab 10 µg/l geht bei Fischen die Fortpflanzungsrate zurück. In der Liste der gefährlichen Stoffe gemäß EG-WRRL werden bestimm-

te Nonyl- und Octylphenole (begründeter Verdacht auf endokrine Wirksamkeit) explizit genannt. Der Qualitätsnormvorschlag der EU-Kommission zur Umsetzung der EG-WRRL liegt bei 0,3 µg/l.

Aus der Herkunfts- und Eliminationsstudie lässt sich hinsichtlich Nonylphenol folgendes ableiten:

- NP ist prinzipiell biologisch abbaubar, jedoch gehört es zu den persistenteren Verbindungen. Einige bakterielle Spezialisten nutzen NP als Wachstumssubstrat und bauen es vollständig ab.
- NP kann mit hoher Effizienz (> 90 %) aus Kläranlagen eliminiert werden. Die aus der Praxis berichteten Eliminierungswerte liegen im Mittel bei ca. 70 – 80 %.
- Die NP-Eliminierung ist zumindest teilweise abhängig vom eingesetzten Verfahren und von der Betriebsweise der Anlagen. Hier ergeben sich Ansätze für die Verbesserung des NP-Rückhaltes in Kläranlagen.
- NP wird in stärkerem Maße am Schlamm sorbiert und damit konzentriert. Der Schlammzug stellt einen wesentlichen Eliminationsfaktor für NP aus dem Abwasser dar.
- Aufgrund seiner Lipophilie neigt NP zur Sorption an organischen Oberflächen. Sein Transport in Gewässern erfolgt zum großen Teil partikulär gebunden. Beim Austrag von NP mit Kläranlagenabläufen spielen Schwebstoffe eine Rolle.

5.2.1 Entwicklung der Labormethodik zur Bestimmung der Eliminationsraten

Für die allgemeine Versuchskonzeption zur Ermittlung der Eliminierbarkeit gefährlicher Stoffe war der Einsatz von kontinuierlich betriebenen Laborkläranlagen vorgesehen, die im Durchflussverfahren mit synthetischem Abwasser betrieben werden. Das zu behandelnde Abwasser, welches definierte Konzentrationen der gefährlichen Stoffe enthält, durchströmt die Kläranlagen und wird über den Überlauf des Nachklärgefäßes abgeführt. Der sedimentierte Schlamm des Nachklärgefäßes wird in Intervallen als Rücklaufschlamm in das Belebungsgefäß rückgeführt. Die Schlammkonzentration der Anlage wird durch regelmäßigen Schlammabzug konstant gehalten. Über die Erfassung der Konzentration der gefährlichen Stoffe im Zu- und Ablauf sowie im Überschussschlamm der Reaktoren kann die Eliminationsrate der Stoffe sowie ihr Verbleib während der Abwasserbehandlung geprüft werden.

5.2.2 Anforderungen an die Laborkläranlagen

Als Grundlage wurde der Belebtschlamm-Simulationstests in Laborkläranlagen gemäß DIN EN ISO 11733 (Bestimmung der Elimination und der biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen in einem wässrigen Medium-Belebtschlamm-Simulationstest) verwendet. Dieses normierte Verfahren ist ausgelegt, die Elimination (d. h. das „Verschwinden“ einer zu prüfenden Substanz durch Adsorption, Abbau und ggf. Ausgasen) zu erfassen. Aus dem Vergleich von Zu- und Ablaufwerten des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC), des chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB) und/oder der Prüfsubstanz-Konzentration wird der Eliminierungsgrad der Substanz ermittelt. Als Kohlenstoff- und Energiequellen für die Mikroorganismen dienen ein kontinuierlich zu- und abfließendes, leicht abbaubares organisches Medium (z. B. synthetisches Abwasser) und die zuge-

mischte Prüfsubstanz. Die Prüfsubstanz muss dabei wasserlöslich bzw. dispergierbar sein, und sie darf bei der geprüften Konzentration auf Belebtschlamm-Organismen nicht hemmend wirken.

Die Laboruntersuchungen wurden auf der Basis des Belebtschlammverfahrens durchgeführt, da diese Methodik eine Simulation von kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen mit mechanisch/biologischer und weiterführender Behandlung möglich macht. Die Methodik erlaubt es, den Anteil von eventuellen anaeroben Abbauprozessen einzuschätzen und das Eliminierungsverhalten von einstufigen Anlagen mit mechanisch/biologischer Reinigung und von zweistufigen Anlagen mit einer weitergehender Behandlung (u. a. Denitrifikation) zu unterscheiden.

Es wurden zwei Anlagen mit den geforderten Parametern verwendet (Tabelle 48):

- eine einstufige 3-Liter -Laborkläranlage mit Nachklärstufe
- eine zweistufige 4-Liter-Laborkläranlage mit vorgeschalteter Denitrifikation

Tabelle 48: Dimensionen der Laborkläranlagen

Parameter	Einstufiger Reaktor	Zweistufiger Reaktor
Reaktorkonfiguration	Belebungsanlage mit Absetzgefäß	Belebungsanlage mit Denitrifikation und Nachklärer
Arbeitsvolumen Denitrifikation (Liter)	-	4
Arbeitsvolumen Belebungsanlage (Liter)	3	4
Arbeitsvolumen Nachklärung (Liter)	1,8	2,3

Der prinzipielle Ablauf des Abwasserbehandlungsprozesses folgte dem unten dargestellten Schema (Abbildung 5). Der zu untersuchende Analyt wurde dem Zulauf in definierten Konzentrationen beigemischt. Bei der einstufigen Anlage (Reaktor 1) fließt das analythaltige Abwasser direkt vom Zulauf in die Belebungsanlage und wird einer aeroben Behandlung durch Rührung und Belüftung unterzogen. Im Nachklärer erfolgt eine Trennung von Schlamm und behandeltem Abwasser, das über den Ablauf die Kläranlage verlässt. Der abgesetzte Schlamm des Nachklärers wurde regelmäßig in die Belebungsanlage rezirkuliert.

Bei der Anlage mit Denitrifikation (Reaktor 2) fließt das Abwasser in die Denitrifikationsanlage und wird dort ohne zusätzliche Belüftung mit dem Belebtschlamm durch Rührung vermischt und behandelt. Die Schlamm suspension fließt per Überlauf aus der Denitrifikationsanlage in die Belebungsanlage. In dieser Stufe wird eine aerobe Behandlung durch intensive Rührung und Belüftung erreicht. Im Nachklärer erfolgt eine Trennung von Schlamm und behandeltem Abwasser. Letzteres wird über den Ablauf aus der Anlage abgegeben. Der abgesetzte Schlamm des Nachklärers sowie der Schlamm aus dem Belebungsgefäß werden intern rezirkuliert und in das Denitrifikationsgefäß zurückgeführt.

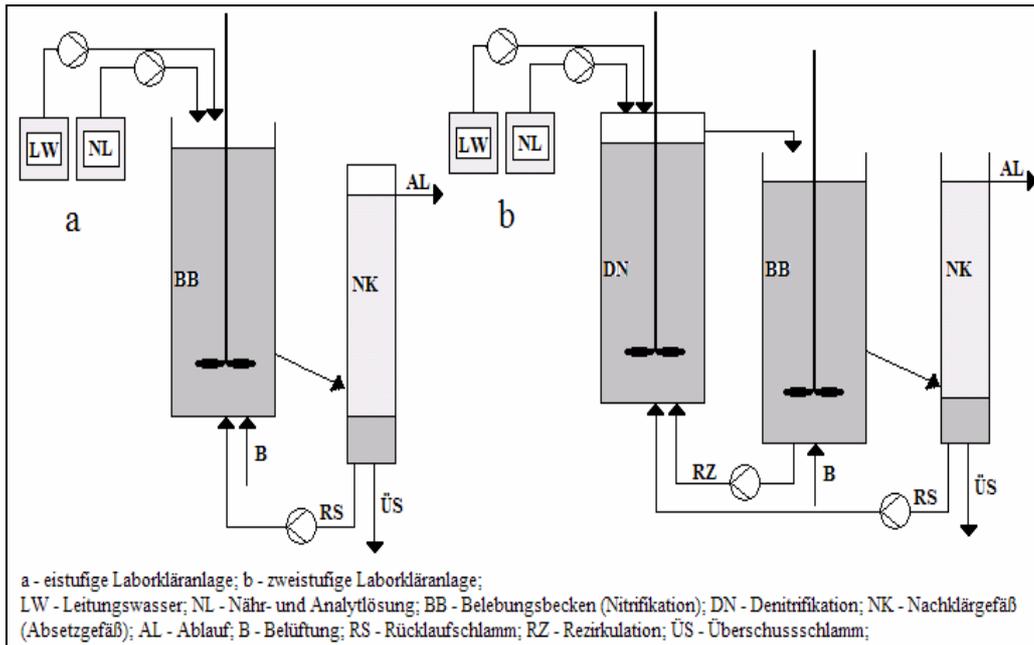


Abbildung 5: Schematischer Aufbau der Laborkläranlagen

5.2.3 Anforderungen an die Prozessparameter

Die Versuche wurden auf der Grundlage der OECD-Norm 303A und der DIN EN ISO 11733 konzipiert. Diese Normen dienen der Simulation des Verhaltens von umweltrelevanten Substanzen in biologischen Kläranlagen. Sie geben sowohl Dimension und Arbeitsweise der Reaktoren vor als auch eine Reihe von Richtwerten, die als Basisparameter für den Anlagenbetrieb dienen (Tabelle 49). Werden die Richtwerte nach dem Einfahren der Anlage eingehalten, kann von einem ordnungsgemäßen Verlauf des Belebungsverfahrens ausgegangen werden.

Tabelle 49: Gültigkeitskriterien für die Versuchsdurchführung in Laborkläranlagen nach den Vorgaben der DIN EN ISO 11733

Parameter	Richtwert
DOC-/CSB-Elimination	> 80 %
Ammonium-N im Ablauf	< 1 mg/l
Nitrit-N im Ablauf	< 1 mg/l
Trockenrückstand im Belebungsgefäß	> 2,5 g/l
Sauerstoffkonzentration im Belebungsgefäß	> 2 mg/l
Sauerstoffkonzentration im Denitrifikationsgefäß	< 0,3 mg/l
pH-Wert im Belebungsgefäß	7,5 ± 0,5
Temperatur	20 - 25 °C

Als weitere wichtige Parameter für den Betrieb der Laborkläranlagen ist die Bemessung der hydraulischen Verweilzeit des Abwassers, der Schlammbelastung sowie des Schlammalters notwendig (Tabelle 50). Um eine stabile Nitrifikation/Denitrifikation in der zweistufigen Anlage zu gewährleisten, darf die CSB-Schlammbelastung nicht zu hoch und das Schlammalter nicht zu gering sein. Nur unter diesen Bedingungen sind die Nitrifikanten des Belebtschlammes dauerhaft leistungsfähig. Für eine stabile Nitrifikation sollte ein Schlammalter von 10 Tagen nicht unterschritten werden.

Tabelle 50: Richtwerte für die hydraulische Verweilzeit des Abwassers und für das Schlammalter zum Betrieb von einstufigen Belebungsanlagen und für zweistufige Anlagen mit Denitrifikation

Parameter	Richtwert	
	Einstufige Belebungsanlage	Zweistufige Belebungsanlage mit Denitrifikation
Hydraulische Verweilzeit (h)	< 12	> 12
CSB-Schlammbelastung (g CSB/g TM · d)	< 0,3	< 0,2
Schlammalter (d)	4 - 8	> 10

Andererseits darf die CSB-Schlammbelastung nicht zu gering sein, um Überschussschlamm in ausreichender Konzentration zu produzieren. Dieser Schlamm wird für die Ermittlung des schlammgebundenen Anteils der gefährlichen Stoffe bei der Abwasserhandlung benötigt.

Die Laborkläranlagen wurden mit Belebtschlamm aus Kläranlagen mit vorwiegend kommunalem Abwasser angeimpft. Die Organismen des Schlammes müssen in einer Anpassungsphase von ca. 2 - 3 Schlammaltern an die Bedingungen der Laborkläranlage bzw. der Zusammensetzung des Abwassers adaptiert werden. Bei einem angenommenen mittleren Schlammalter von 12 Tagen sollte die Anpassungsphase der Anlage ca. 30 Tage betragen, um von einem äquilibrierten Zustand ausgehen zu können.

Die zu testenden gefährlichen Stoffe werden bei den Versuchen zwar in zum Teil sehr geringen Konzentrationen verwendet, jedoch besitzen einige der Verbindungen eine sehr hohe akute Bakterientoxizität. Es ist deshalb vor der Durchführung der Kläranlagenversuche sicherzustellen, dass die verwendeten Konzentrationen der gefährlichen Stoffe keine erhebliche, die Versuchsdurchführung beeinflussende Wirkung auf die Organismen des Belebtschlammes aufweisen. Für die Testung der akuten Bakterientoxizität von Substanzen kann der Belebtschlamm-Respirationshemmtest (DIN EN ISO 8192) verwendet werden. Dabei wird Belebtschlamm über mehrere Stunden mit unterschiedlichen Konzentrationen der Testsubstanz inkubiert. Im Verlauf der Exposition wird die Sauerstoffverbrauchsrate des Schlammes gemessen. Die konzentrationsabhängige Hemmung der Respiration wird im Vergleich zu einer unbehandelten Kontrolle ermittelt und als akute Bakteriento-

xizität bewertet. Für die Durchführung der Kläranlagenversuche werden die gefährlichen Stoffe meist nicht als Einzelsubstanz getestet, sondern es wird in der Regel mit einer Mischung verschiedener Stoffe gearbeitet. Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass durch das Gemisch der Einzelsubstanzen additive inhibitorische Effekte verursacht werden, die über die Hemmwirkungen der Einzelsubstanzen hinausgehen. Die Testung der Bakterientoxizität sollte deshalb nicht nur auf die Einzelsubstanzen beschränkt werden, sondern auch die Prüfung des Stoffgemisches im relevanten Konzentrationsbereich umfassen (Zulaufkonzentration der gefährlichen Stoffe in den Kläranlagen).

5.2.4 Anforderungen an die Analytik

Die zu untersuchenden gefährlichen Substanzen kommen im Abwasser in meist sehr geringen Konzentrationen vor ($\mu\text{g/l}$ - bis ng/l -Bereich). Die Elimination der Stoffe muss deshalb über eine sehr empfindliche, substanzspezifische Analytik im Wasser und im Schlamm quantifiziert werden. Daraus ergeben sich spezifische Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der Analytik. In der nachfolgenden Tabelle sind Bestimmungsgrenzen der gefährlichen Stoffe für die Matrices Wasser und Schlamm aufgeführt. Die für die Untersuchungen verwendeten Analysemethoden sollten die in Tabelle 51 aufgeführten Mindestanforderungen erfüllen.

Tabelle 51: Mindestanforderungen an die Bestimmungsgrenze von gefährlichen Stoffen in Wasser und Feststoff (Schlamm)

Substanz	Bestimmungsgrenze	
	Wasser [$\mu\text{g/l}$]	Schlamm [mg/kg TM]
4-Nonylphenol, iso-Nonylphenol	1	1
Nonylphenoethoxylat (Monoethoxylat, Diethoxylat)	50	10
Diethylhexylphthalat (DEHP)	1	5
Bisphenol A	0,1	0,1
Estron, 17 β -Estradiol, 17 α -Ethinylestradiol	0,1	1
Pentabromdiphenylether	0,1	0,1
Mecoprop, Dichlorprop, Bentazon, MCPA, Diclofenac	0,1	0,01
Trichlormethan	1	0,1
Cyanid	2	0,1
Tributylzinn, Dibutylzinn, Dioctylzinn, Tetrabutylzinn, Triphenylzinn	0,01	0,01

5.2.5 Bilanzierung der Eliminierungsraten

An der Verteilung und Eliminierung von gefährlichen Stoffen in Abwasserbehandlungsanlagen sind mehrere physikalische und biologische Prozesse beteiligt (Abbildung 6). Die der Kläranlage zugeführte Fracht der gefährlichen Stoffe (Eintrag) kann durch biologischen Abbau bzw. Biotransformation eliminiert werden. Bedingung hierfür ist, dass ihre prinzipielle biologische Abbaubarkeit gegeben ist. Außerdem können Sorptionsprozesse zu einer Abscheidung und Anreicherung der Substanz an der Schlamm-Matrix beitragen. In Form der Überschussschlamm-Entnahme wird die gebundene Targetsubstanz auf diesem Wege eliminiert. Die Anteile der Substanz, die weder abgebaut werden noch gebunden vorliegen, verlassen über den Ablauf die Anlage als nicht eliminiertes Rest (Austrag). Für die Bilanzierung der Eliminierung der gefährlichen Stoffe werden die Analysenwerte von Wochenmischproben zugrunde gelegt. Die Notwendigkeit dafür ergibt sich aus dem begrenzten täglichen Anfall an Überschussschlamm, der für Einzelmessungen zu gering ist. Die Zusammenfassung von arbeitstäglich gewonnenen Proben zu Wochenmischproben gewährleistet gleichzeitig eine Vereinheitlichung von Messwerten.

Die Frachtberechnung erfolgt auf Wochenbasis und bezieht den mittleren Wochenvolumenstrom, die wöchentliche Schlammmentnahme und die Konzentration der Targetsubstanzen im Zu- und Ablauf ein. Die Bilanzlücke zwischen Eintrags- und Austragsfracht wird als Eliminierung bewertet. Diese umfasst sowohl den biologischen Abbau als auch physikalische Eliminierungsprozesse (Ausgasen). Der Bewertungszeitraum der Untersuchungen muss ausreichend lang gewählt sein, um sicherzustellen, dass der Prozess der Abwasserreinigung unter dem Einfluss der gefährlichen Stoffe nicht wesentlich beeinflusst wird und um außerdem eine ausreichende Anzahl von Wochenmischproben zu erlangen. Die Länge des Bewertungszeitraums sollte sechs Wochen nicht unterschreiten.

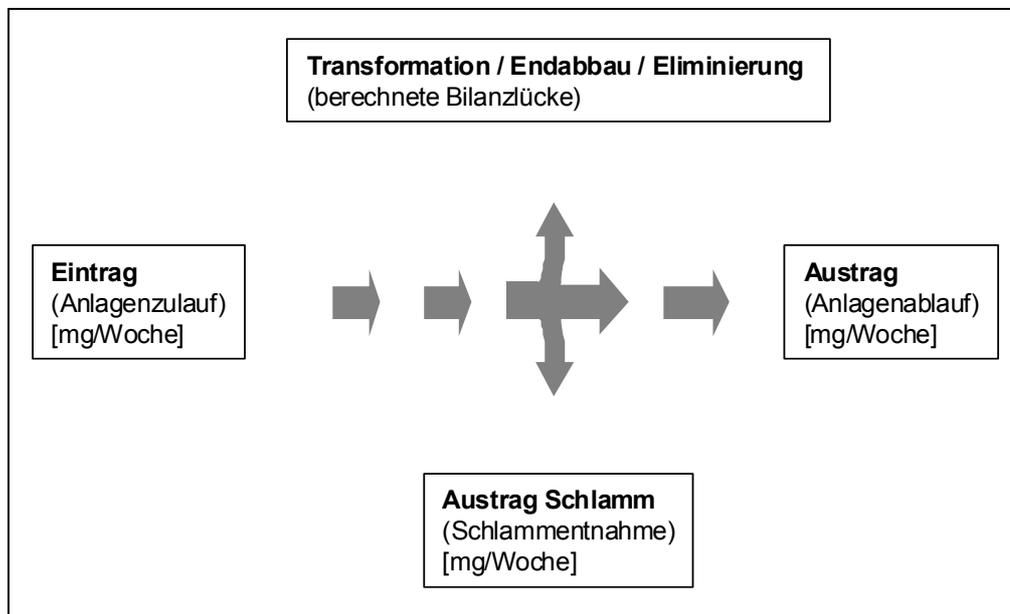


Abbildung 6: Vereinfachte Darstellung der Bilanzströme der gefährlichen Stoffe in den Kläranlagen

6 Eliminationsversuche gefährlicher Stoffe in Kläranlagen

6.1 Vorgehensweise

Auf der Grundlage der entwickelten Methodik wurde für zahlreiche gefährliche Stoffe das Eliminationsverhalten bei der biologischen Abwasserbehandlung (ohne sowie mit weitergehender Behandlung) experimentell ermittelt. Hierfür wurden die gefährlichen Stoffe vor dem Hintergrund der erforderlichen Spezialanalytik zu folgenden Stoffklassen zusammengefasst:

Gruppe: Nonylphenol

Gruppe: Nonylphenoethoxylate

Gruppe: Hormonaktive Stoffe

Gruppe: Phthalate

Gruppe: Bromierte Diphenylether

Gruppe: Phenoxycarbonsäuren

Gruppe: LHKW

Gruppe: Cyanid

Gruppe: Zinnorganika

Für jede dieser Stoffklassen wurden charakteristische Vertreter ausgewählt, die für die Eliminationsuntersuchungen verwendet wurden (Tabelle 52). Die allgemeine Versuchskonzeption zur Ermittlung der Eliminierbarkeit dieser Stoffe basierte auf dem Einsatz von kontinuierlich betriebenen Laborkläranlagen, die im Durchflussverfahren mit einem synthetischen Abwasser betrieben werden. Die Anlagen wurden mit kommunalem Klärschlamm angeimpft und mit den Targetsubstanzen beaufschlagt, die dem Anlagenzulauf zugesetzt wurden.

Tabelle 52: Gruppen gefährlicher Stoffe sowie die für die Versuche ausgewählten Substanzen

Gruppen gefährlicher Stoffe	Für die Untersuchungen ausgewählte Vertreter
Nonylphenole	4-Nonylphenol p-iso-Nonylphenol
Nonylphenoethoxylate	Nonylphenolmonoethoxylat Nonylphenoldiethoxylat
Hormonaktive Stoffe	Bisphenol A Estron 17 β -Estradiol 17 α -Ethinylestradiol
Phthalate	DEHP (Di-(2-ethylhexyl)-Phthalat)

Gruppen gefährlicher Stoffe	Für die Untersuchungen ausgewählte Vertreter
Bromierte Diphenylether	2,2',4,4',5-PentaBDE (Pentabromdiphenylether)
Phenoxy-carbonsäuren	Mecoprop Dichlorprop Bentazon MCPA Diclofenac
LHKW	Trichlormethan
Cyanide	Cyanid
Zinnorganika	Tributylzinn Dibutylzinn Diocetylzinn Tetrabutylzinn Triphenylzinn

6.2 Material und Methoden

6.2.1 Allgemeine Versuchskonzeption

Es wurden zwei Laborkläranlagen je Stoff für 10 - 16 Wochen im Zeitraum von 2006 bis 2009 kontinuierlich betrieben (siehe Tabelle 58). In der sechswöchigen Einfahrphase wurde der Impfschlamm über zwei bis drei Schlammalter an die Bedingungen der Kläranlagen adaptiert und der Prozess äquilibriert. Die Anlagen wurden mit synthetischem Abwasser definierter und gleichbleibender Zusammensetzung betrieben. Anschließend wurde in einer Bewertungsphase die Elimination der gefährlichen Stoffe überprüft.

6.2.2 Apparative Ausstattung der Laborkläranlagen

Für die Untersuchungen wurden zwei baugleiche Laborbelebungsanlagen verwendet (KLD 4N/SR-Laborkläranlage, Behr Labortechnik):

- eine einstufige Laborkläranlage mit Nachklärgefäß (vgl. Abbildung 7 und Abbildung 8),
- eine zweistufige Laborkläranlage mit vorgeschalteter Denitrifikation und Nachklärgefäß (vgl. Abbildung 7 und Abbildung 8).

Das Arbeitsvolumen des Belebungs- und des Nachklärgefäßes der einstufigen Anlage wurde nachträglich reduziert. Die ansonsten identischen Laborkläranlagen garantierten ein hohes Maß an Vergleichbarkeit zwischen den parallel betriebenen Reaktoren. Die einstufige Laborkläranlage wurde zur Simulation der Zweitbehandlung (Kohlenstoffeliminierung) betrieben, die zweistufige

Anlage diente zur Simulation der gezielten Stickstoffeliminierung im Rahmen der weiterführenden Abwasserbehandlung.

Über jeweils zwei Schlauchpumpen wurden ein Nährlösungskonzentrat (gekühlt auf 4 °C in einem 2-Liter-Glasvorratsgefäß) und Wasser (Trinkwasser in einem 30-Liter-Polypropylengefäß) mit konstanten Pumpraten zugeführt. Der Inhalt des Belebungsgefäßes wurde durch einen Laborkompressor belüftet und mittels Rührung vollständig durchmischt. Durch Überlauf wurde der Reaktorinhalt in die Nachklärstufe überführt. Dort erfolgte die Sedimentation des Schlammes. In regelmäßigen Abständen wurde der Schlamm von dort in die Belebungsstufe (einstufige Anlage) bzw. in das Denitrifikationsgefäß (zweistufige Anlage) zurückgeführt. Über den Ablauf des Absetzgefäßes floss der gereinigte Anlagenablauf in ein 30-Liter-Kunststoffgefäß. In der zweistufigen Anlage wurde zusätzlich der Inhalt der Belebungsstufe kontinuierlich mittels Schlauchpumpe in das Denitrifikationsgefäß zurückgeführt.

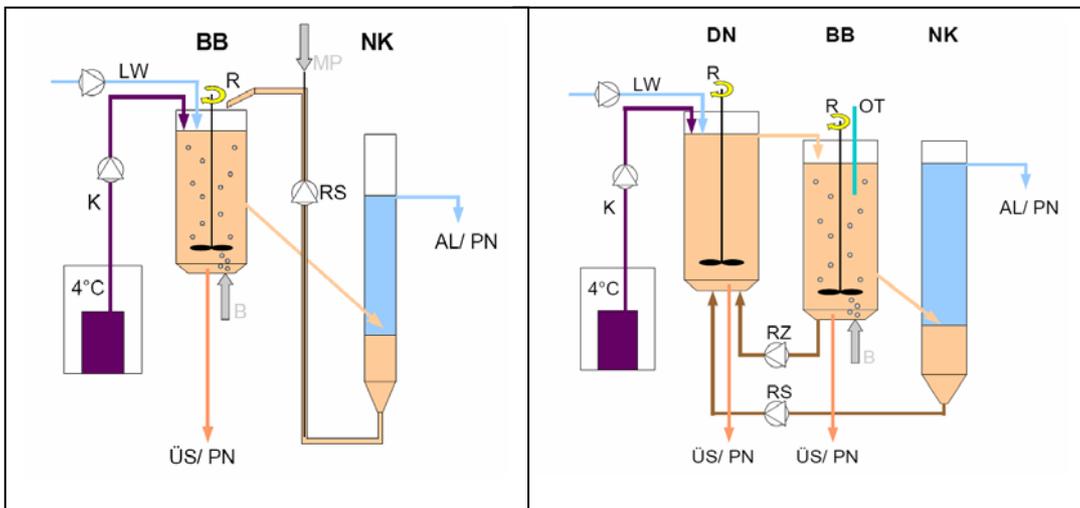


Abbildung 7: Prinzipskizze der einstufigen (linke Abb.) und der zweistufigen Laborkläranlage (rechte Abb.)

(BB: Belebungsstufe, NK: Nachklärstufe, DN: Denitrifikationsstufe, ÜS/PN: Überschussschlamm- und Probeentnahme, RS: Rücklaufschlamm, RZ: Rezirkulation, AL/ PN: Ablauf/Probeentnahme, R: Rührung, MP: Mammutpumpe zur Rezirkulation des Rücklaufschlammes, B: Belüftung mittels Kompressor; K: Zulaufpumpe für die gekühlte Nährlösung, LW: Zulaufpumpe für das Trinkwasser, OT: Temperatursensor

Abbildung 8 zeigt eine Darstellung des Versuchsstandes der einstufigen (oben) und der zweistufigen Laborkläranlage (unten).



Abbildung 8: Darstellung des Versuchsstandes der einstufigen (oben) und der zweistufigen Laborkläranlage (unten)

6.2.3 Prozessparameter der Kläranlagen

Die Versuchsbedingungen orientierten sich an den methodischen Vorgaben, die im vorausgegangenen Kapitel dargestellt wurden. Als wesentliche Prozessfaktoren wurden die hydraulische Verweilzeit und das Schlammalter der Anlagen geregelt. Beide Parameter unterscheiden sich deutlich in Kläranlagen mit mechanisch-biologischer bzw. mit weitergehender Reinigung (Tabelle 53). Die einstufige Anlage wurde mit unterschiedlichen Verweilzeiten betrieben. Das Schlammalter wurde auf Werte < 8 Tage eingestellt. Unter diesen Bedingungen ist ein Kohlenstoffabbau, jedoch keine gezielte Stickstoffeliminierung erreichbar.

In der zweistufigen Anlage sollte eine Stickstoffeliminierung durch Nitrifikation/Denitrifikation erreicht werden. Es wurde deshalb mit verlängerten hydraulischen Verweilzeiten des Abwassers von 14 h und mit einem Gesamtschlammalter von 20 Tagen gearbeitet. Unter diesen Bedingungen ist es auch langsam wachsenden nitrifizierenden Bakterien möglich, eine stabile Populationsdichte aufrecht zu erhalten. Als Impfschlamm der beiden Anlagen wurde Rücklaufschlamm der Kläranlage Jena-Zwätzen verwendet

Tabelle 53: Prozessparameter der Versuchsanlagen

Parameter	Einheit	Einstufige Anlage	Zweistufige Anlage
Mittlere hydraulische Verweilzeit	h	6	14
Schlammverweilzeit (gesamt)	d	8	20
Verhältnis Zufluss : Rückführung (Nachklärgefäß)	%	225	240
Verhältnis Zufluss : Rückführung (von Belebung in Denitrifikation)	%	-	240
Belebtschlammkonzentration	gTM/l	3 - 5	3 - 5
O ₂ -Konzentration im Belebungsgefäß	mg/l	2 - 4	2 - 4
O ₂ -Konzentration im Denitrifikationsgefäß	mg/l	-	< 0,3
pH-Wert		7,5 ± 0,5	7,5 ± 0,5
Temperatur	°C	20 - 25	20 - 25

6.2.4 Synthetisches Abwasser

Das den Reaktoren zulaufende synthetische Abwasser (Mischung der Nährlösung und des Trinkwassers) bestand aus definierten Substraten. Der CSB-Nominalwert des synthetischen Abwassers beträgt ca. 300 mg O₂/l. Das entspricht einem DOC von ca. 130 mg C/l. Für den Betrieb der Labor-

Kläranlagen wurde aus Stammlösungen ein Konzentrat der Nährlösungsbestandteile hergestellt, das bei 4 °C gelagert wurde, um einem mikrobiellen Bewuchs vorzubeugen. Die Stammlösungen hatten folgende Zusammensetzung:

<u>Stammlösung A:</u>	<u>Stammlösung B:</u>	<u>Stammlösung C:</u>
32 g Caseinpepton	33,5 g K ₂ HPO ₄	47 g NaHCO ₃
22 g Fleischextrakt	1 Liter Trinkwasser	1 Liter Trinkwasser
6 g Harnstoff		
1,4 g NaCl		
0,8 g CaCl ₂ · 2H ₂ O		
0,4 g MgSO ₄ · 7H ₂ O		
1 Liter Trinkwasser		

Dieses Konzentrat wurde arbeitstäglich erneuert. Über zwei parallel betriebene Schlauchpumpen wurden den Reaktoren das Nährlösungskonzentrat sowie Leitungswasser getrennt in definierten Volumenströmen zugeführt, die nach Vereinigung im Anlagenzulauf das synthetische Abwasser ergaben (Tabelle 54).

Tabelle 54: Zusammensetzung des synthetischen Abwassers (nach DIN 38412 L26)

Parameter	Konzentration [mg/l]
Pepton	160
Fleischextrakt	110
Harnstoff	30
Dikaliumhydrogenphosphat	28
Natriumchlorid	7
Calciumchlorid-dihydrat	4
Magnesiumsulfat-heptahydrat	2
Natriumhydrogencarbonat	196

Im Verlauf der Versuchsdurchführung trat regelmäßig eine zum Teil starke Veränderung der Flockenstruktur des angeimpften Belebtschlammes auf. Ein bis zwei Wochen nach Beimpfung veränderte sich der Schlamm von einer typischen Flockenstruktur hin zu langfädigen dünnen Filamenten. Das verursachte ein unzureichendes Absetzverhalten des Schlammes im Nachklärer. Im Extremfall wurden Teile des aufschwimmenden Schlammes über den Ablauf aus der Anlage ausgezogen. Um diese Probleme zu minimieren, wurde den Kläranlagen bei Bedarf Aluminiumchlorid als Flockungsmittel zugesetzt. Durch den arbeitstäglichen Zusatz wurde eine deutliche Änderung der

Schlammstruktur in Richtung größerer und kompakterer Flocken erreicht. Die Schwimmschlamm-
bildung konnte damit nachhaltig kontrolliert werden. Im Regelfall konnte nach drei bis vier Wochen
der Zusatz des Flockungshilfsmittels wieder entfallen, da sich sowohl die Schlammstruktur als auch
das Absetzverhalten deutlich verbesserten.

Zur Herstellung einer Arbeitslösung wurde handelsübliche Aluminiumchlorid-Lösung nach Anwei-
sung mit Wasser verdünnt (15 ml Präparat pro Liter Wasser). Von dieser Verdünnung wurde den
Reaktoren bei Bedarf eine Tagesdosis von 15 - 20 ml mit dem Leitungswasser zugesetzt.

6.2.5 Zusatz der Targetsubstanzen (Gefährliche Schadstoffe)

Der Zusatz der gefährlichen Stoffe zum synthetischen Abwasser erfolgte in Form einer Methanol-
Stammlösung, die ein definiertes Gemisch der Verbindungen enthielt. In den verschiedenen Ver-
suchsdurchläufen wurden alle in Tabelle 55 aufgeführten gefährlichen Stoffe getestet. Welche
gefährlichen Stoffe gemeinsam in einem Gemisch verwendet wurden, richtete sich hauptsächlich
nach experimentellen und analytischen Gesichtspunkten.

Die verwendeten Substanzen stammten aus folgenden Bezugsquellen:

- 4-Nonylphenol (C₁₅H₂₄O), Pestanal, Riedel-de-Haen 46405
- iso-Nonylphenol, (C₁₅H₂₄O) technisches Produkt, Aldrich 29,085-8
- Nonylphenolmonoethoxylat, Marlophen NP 3 (Condea Chemie, Marl), das technische Produkt
enthält hauptsächlich Nonylphenolmono- und -diethoxylate
- Bisphenol A, (C₁₅H₁₆O₂) 99 %, Aldrich 239658
- Estron (C₁₈H₂₂O₂) 99%, Sigma E 750
- 17β-Estradiol (C₁₈H₂₄O₂) 98 %, Sigma E 8875
- 17α-Ethinylestradiol (C₂₀H₂₄O₂) 98 % HPLC, Sigma E 4876
- DEHP (Bis-(2-ethylhexyl)phthalat (C₂₄H₃₈O₄) 99,5 %, Pestanal, Riedel-de-Haen 36735
- 2,2',4,4',5-PentaBDE (C₁₂H₅Br₅O), Oecanal, Fluka 33676
- Mecoprop (2-Methyl-4-chlorphenoxy-propionsäure, C₁₀H₁₁ClO₃), Pestanal, Riedel-de-Haen
36147
- Dichlorprop (2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure, C₉H₈Cl₂O₃) 99,7 %, Dr. Ehrensdorfer
C 125100000
- Bentazon (3-Isopropyl-(1H)-benzo-2,1,3-thiadiazin-4-on-2,2-dioxid, C₁₀H₁₂N₂O₃S) 97 %, Dr.
Ehrensdorfer C 105100000
- MCPA (2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure, ClC₆H₃(CH₃)OCH₂CO₂H) 99 %, Dr. Ehrensdorfer
C 147600000
- Diclofenac-Natriumsalz (2-[2-[(2,6-Dichlorphenyl)-amino]-phenyl]-essigsäure,
C₁₄H₁₀Cl₂NNaO₂), Sigma D 6899
- Trichlormethan (CHCl₃) zur Analyse, Baker 7386
- Natriumcyanid (NaCN) 97 %, Aldrich 380970
- Tributylzinnchlorid (C₁₂H₂₇SnCl), 96 %, Aldrich T50202

- Dibutylzindichlorid (C₈H₁₈Cl₂Sn) 97 %, Acros 94872500
- Dioctylzindichlorid (C₁₆H₃₄Cl₂Sn) 97 %, Lancaster 3261, die Substanz wurde vor der Verwendung zur Aufreinigung umkristallisiert
- Tetrabutylzinn (C₁₆H₃₆Sn), 96 %, Acros 13798
- Triphenylzinnchlorid (C₁₈H₁₅ClSn) 95 %, Aldrich 245712

Tabelle 55: Bestimmungsgrenzen der gefährlichen Stoffe für Wasser- und Feststoffproben, Bereich ihrer Wasserlöslichkeit und nominale Konzentration der Substanzen im Zulauf der Kläranlagen

Substanz	Bestimmungsgrenze		Nominale Zulaufkonzentration [µg/l]	Wasserlöslichkeit [mg/l]
	Wasser [µg/l]	Schlamm [mg/kg TM]		
4-Nonylphenol, p-iso-Nonylphenol	1	1	100	3 - 11
Nonylphenoethoxylat (Mono- und Diethoxylat)	50	10	1.000	3 - 4
Diethylhexylphthalat (DEHP)	1	5	500	0,007 - 0,04
Bisphenol A	0,1	0,1	50	34 - 320
Estron	0,1	1	10	30 ¹
17β-Estradiol	0,1	1	10	0,005 - 0,1 ²
17α-Ethinylestradiol	0,1	1	10	-
Pentabromdiphenylether	0,1	0,1	50	0,013
Mecoprop	0,1	0,01	20	620 - 900
Dichlorprop, Bentazon, MCPA	0,1	0,01	10	-
Diclofenac	0,1	0,01	10	2,4
Trichlormethan	1	0,1	500	8 - 8,2
Cyanid	2	0,1	100	580.000 ³
Tributylzinn	0,01	0,01	10	0,75 ⁴ - 4 ⁵
Dibutylzinn	0,01	0,01	10	320 ⁶
Dioctylzinn	0,01	0,01	10	-
Tetrabutylzinn	0,01	0,01	10	0,13 - 41 ⁷
Triphenylzinn	0,01	0,01	10	1 ⁸

¹ Estron, ² 17β-Estradiol, ³ Natriumcyanid NaCN, ⁴ Tributylzinn bei pH=6, ⁵ Tributylzinn bei pH=7, ⁶ Dibutylzinn, ⁷ Tetrabutylzinn, ⁸ Triphenylzinn

6.2.6 Messwerterfassung

Das Probenahmeregime gliederte sich in tägliche, arbeitstägliche, dreitägige und wöchentliche Probenahmen. Die im wöchentlichen Rhythmus erhobenen Proben wurden als Wochenmischprobe analysiert (bestehend aus fünf arbeitstäglich gewonnenen Einzelproben). Die erfassten Messwerte bzw. Parameter sowie die verwendeten Methoden sind in Tabelle 56 und Tabelle 57 zusammengefasst.

Tabelle 56: Erfasste Messwerte und chemisch-analytische Parameter

Parameter	Einheit	Häufigkeit	Methode
Anlagenzuflussrate	ml/min	Arbeitstäglich	Erfassung des Volumenstromes pro Minute
Anlagenabfluss	l/Tag	Arbeitstäglich	Erfassung des Ablaufvolumens pro Tag
Temperatur	°C	Arbeitstäglich	DIN 38 404 (C4)
pH-Wert		Arbeitstäglich	DIN 38 404 (C5) 1984-01
Gelöst-Sauerstoff	mg/l	Arbeitstäglich	DIN EN 25814 (G22) 1992-11
Abfiltrierbare Stoffe	g/l	2x pro Woche	DIN 38409 (H2) 1987-03
Schlammvolumenindex	ml/g	3 x pro Woche	DEV S 10
CSB	mg O ₂ /l	WMP	DIN 38 409 (H41) 1980-12
DOC	mg/l	WMP	DIN EN 1484 (H3) 1997-08
Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N)	mg/l	WMP	DIN EN ISO 11 732 (E23) 1997-09
Nitratstickstoff (NO ₃ -N)	mg/l	WMP	DIN EN ISO 10 304-1 (D19) 1995-03
Nitritstickstoff (NO ₂ -N)	mg/l	WMP	DIN EN 26 777 (D10) 1993-04
Kjeldahl-Stickstoff (TKN)	mg/l	nach Bedarf	DIN EN 25 663 (H11)

WMP: Wochenmischproben

Die Messwerte Anlagenzuflussrate, Anlagenabfluss, Temperatur, pH-Wert und Sauerstoff dienen zur Überwachung und ggf. zur Regulierung der gewünschten Betriebszustände der Anlagen. Die abfiltrierbaren Stoffe wurden zur Erfassung der Schlammrockensubstanz der Reaktoren verwendet. Durch Verfolgung der CSB/DOC-Zu- und Ablaufwerte im Verlaufe des Behandlungsprozesses konnte die Kohlenstoffeliminierung ermittelt und der CSB/DOC-Abbaugrad bilanziert werden.

Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung der Anlagen wurden mittels Stickstoffanalytik überwacht. Dazu wurde der Stickstoff als Ammonium-N, Nitrat-N und Nitrit-N im Zulauf und Ablauf der Anlagen

ermittelt. Außerdem wurde der Kjeldahl-N analysiert. Dieser Parameter erfasst den organisch gebundenen Stickstoff der Substrate (Pepton, Fleischextrakt, Harnstoff) und den Ammonium-N.

Arbeitstäglich wurden ca. 250 ml vom Anlagenzu- und -ablauf gesammelt. Die abgesetzten, klaren Proben wurden zu jeweils 200 ml in 1-Liter-Glasflaschen gefüllt, zur Verhinderung eines mikrobiellen Bewuchses mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bis zur Analyse bei 4 °C gelagert. Jeweils ein Liter dieser Wochenmischprobe wurde zur Bestimmung der gefährlichen Stoffe verwendet. Cyanidhaltige Proben wurden durch Zusatz von 1 ml 0,1 M Natriumhydroxidlösung stabilisiert.

Die restlichen 50-ml-Portionen der arbeitstäglichen Beprobung wurden in einer Polyethylenflasche gesammelt und bis zur Analyse bei -18 °C eingefroren. Für die Bestimmung von Nitrit-N wurde eine Teilprobe abweichend vom Schema zentrifugiert und der klare Überstand bei 4 °C bis zur Analyse gelagert.

Tabelle 57: Analytik der gefährlichen Stoffe in den Kläranlagen

Parameter	Einheit	Häufigkeit	Methode
Wasser: Anlagenzulauf	µg/l	WMP	Siehe unten
Wasser: Anlagenablauf	µg/l	WMP	Siehe unten
Schlamm: Belebung	mg/g TM	WMP	Siehe unten
Schlamm: Denitrifikation	mg/g TM	WMP	Siehe unten

Zur Gewinnung von Feststoffproben wurden arbeitstäglich aus den Belebungsanlagen Schlamm-suspensionen entnommen, die zu Wochenmischproben vereinigt wurden. Aus der zweistufigen Anlage wurde sowohl das Belebungs- als auch das Denitrifikationsgefäß beprobt. Nach der Probenentnahme konnte der Schlamm innerhalb von 30 Minuten sedimentieren. Bei Notwendigkeit wurden die Proben zur besseren Phasentrennung bei 3.000 U/min für 10 min zentrifugiert (Rotana GC, Hettich). Der Überstand wurde abgegossen, das Sediment bei -18 °C als Wochenmischprobe in Aluminiumschalen eingefroren. Der gefrorene Schlamm wurde anschließend gefriergetrocknet (Lyovac GT 2, Finn-Aqua) und mit Mörser und Stößel zerkleinert.

Für die Gehaltsbestimmung von Trichlormethan im Feststoff wurde der Schlamm nicht gefriergetrocknet. Teile des durch Zentrifugation abgetrennten Feststoffes wurden in Wasser resuspendiert und direkt für die Headspace-Gaschromatografie verwendet. Ein Teil der Schlammproben wurde speziell für die Analyse der Zinnorganika nicht gefriergetrocknet, sondern direkt als Originalprobe extrahiert (siehe Versuchsdurchlauf G).

Eine schematische Übersicht über die analysierten Parameter für Wasser- und Schlammproben ist in Abbildung 9 und Abbildung 10 dargestellt.

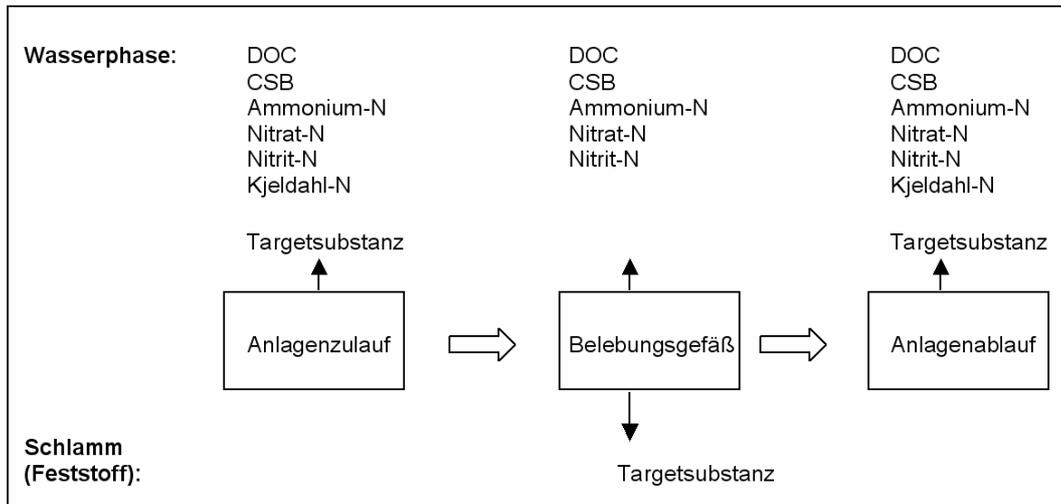


Abbildung 9: Schema der Beprobung der einstufigen Belebungsanlage

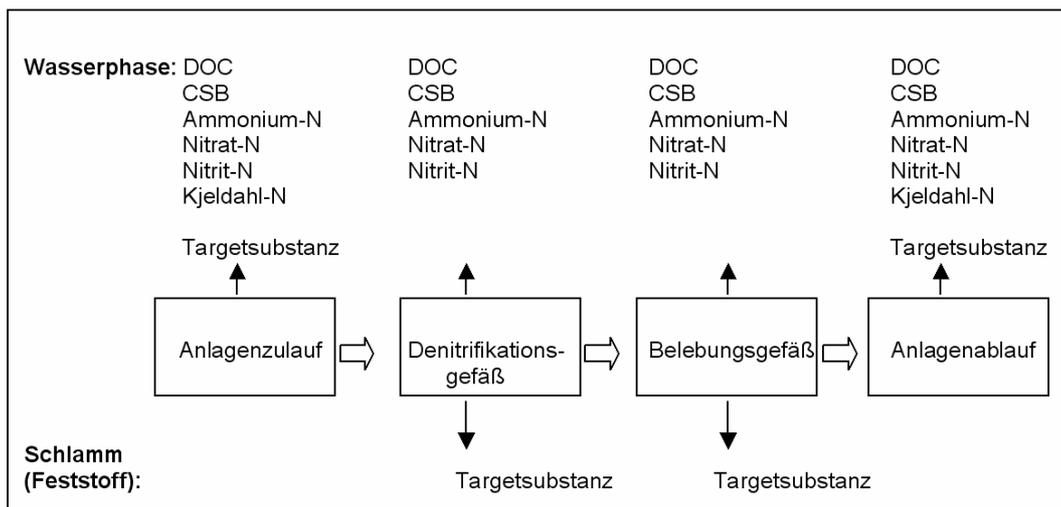


Abbildung 10: Schema der Beprobung der zweistufigen Belebungsanlage

6.2.7 Chemisch-analytische Methoden: Gefährliche Stoffe

6.2.7.1 4-Nonylphenol, p-iso-Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate

Die Bestimmung der Nonylphenole und Nonylphenoethoxylate erfolgte in Anlehnung an die ISO/CD 18857 (Bestimmung von Alkylphenolen mittels GS-MSD). Wasserproben (1.000 ml) wurden auf einen pH-Wert < 2 mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Die Extraktion erfolgte mit 50 ml Toluol im Scheidetrichter. Die organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat filtriert und anschließend am Rotationsverdampfer eingedunstet. Zur Aufreinigung der Alkylphenole wurde der in n-Hexan gelöste Rückstand über eine Festphasenextraktionssäule mit Kieselgel G60 gegeben. Die

Elution der Alkylphenole erfolgte mit Toluol. Das Eluat wurde eingengt und im Stickstoffstrom getrocknet.

Schlammproben wurden gefriergetrocknet und im Mörser zerkleinert. Die Alkylphenole des Rückstandes wurden mit Hexan/Dichlormethan (1/1, v/v) am Soxhlet extrahiert. Die weitere Vorbereitung der Proben und die Konzentrationsbestimmung erfolgten wie oben angegeben.

Die Quantifizierung der Analyte wurde mittels Gaschromatografie-Massenspektroskopie (GC/MS) im SIM-Modus (single ion monitoring) mit interner Standardisierung durchgeführt. Die Trennung der Probenbestandteile erfolgte mit einer 30-m-Phenyl-Methyl-Siloxan-Säule.

6.2.7.2 Bisphenol A

Zur Bestimmung von Bisphenol A wurde die Verbindung aus flüssigen Proben (1.000 ml) mittels Festphasenextraktion an LiChrolut EN angereichert und mit Methanol/Essigsäureethylester eluiert. Das Eluat wurde eingengt und im Stickstoffstrom getrocknet. Nach Derivatisierung mit Diazomethan wurde Bisphenol A mittels Gaschromatografie-Massenspektroskopie im SIM-Modus quantifiziert. Die Trennung der Probenbestandteile erfolgte mit einer 30-m-Phenyl-Methyl-Siloxan-Säule.

Schlammproben wurden gefriergetrocknet und im Mörser zerkleinert. Der Rückstand wurde mit Hexan/Dichlormethan (1/1, v/v) am Soxhlet extrahiert. Die weitere Vorbereitung der Proben und die Konzentrationsbestimmung erfolgten wie oben angegeben.

6.2.7.3 Estron, 17 β -Estradiol, 17 α -Ethinylestradiol

Die Estrogene wurden aus der Wasserphase (1.000 ml) mittels Festphasenextraktion an LiChrolut EN angereichert und mit Methanol/Essigsäureethylester eluiert. Das Eluat wurde eingengt und im Stickstoffstrom getrocknet. Nach Derivatisierung mit N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid (MSTFA) erfolgte die Bestimmung der Analyten mittels LC/MS.

Schlammproben wurden gefriergetrocknet und im Mörser zerkleinert. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan extrahiert. Das Eluat wurde eingengt, im Stickstoffstrom getrocknet an der LC/MS (Flüssigchromatografie/Massenspektrometrie) gemessen.

6.2.7.4 DEHP

DEHP wurde aus Flüssigproben (1.000 ml) mit Dichlormethan extrahiert. Das abgetrennte Lösemittel wurde eingengt und im Stickstoffstrom getrocknet. Nach Zusatz eines internen Standards erfolgte die Analyse des DEHP mittel GC/MS.

Schlammproben wurden gefriergetrocknet und im Mörser zerkleinert. Der Rückstand wurde mit Aceton extrahiert. Das Eluat wurde auf 1,0 ml eingengt und an der GC/MS gemessen.

6.2.7.5 Pentabromdiphenylether

Die Substanz wurde nach DEV S 20 bzw. DIN 38414-20 bestimmt. Es erfolgte eine Lösungsmittlextraktion der wässrigen Proben mit anschließender Einengung des Lösungsmittels und Trocknung im Stickstoffstrom. Die Quantifizierung erfolgte mittels Gaschromatografie-Massenspektroskopie im SIM-Modus.

Schlammproben wurden gefriergetrocknet und im Mörser zerkleinert. Der Rückstand wurde mit heißem Methanol extrahiert, der Extrakt wurde nach der o. g. Methode analysiert.

6.2.7.6 Mecoprop, Dichlorprop, Bentazon, MCPA, Diclofenac

Die Bestimmung der Analyten erfolgte nach Ansäuerung der wässrigen Proben nach DEV F 20 bzw. nach DIN EN ISO 15913 (Bestimmung von ausgewählten Phenoxyalkancarbonsäure-Herbiziden, einschließlich Bentazon und Hydroxynitrilen mittels Gaschromatografie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung).

Schlammproben wurden gefriergetrocknet und im Mörser zerkleinert. Der Analyt-Gehalt des Rückstandes wurde nach Festphasenextraktion nach o. g. Methode bestimmt.

6.2.7.7 Trichlormethan

Zur Bestimmung der Trichlormethankonzentration im Abwasser wurden jeweils 10 ml der Probe in Küvetten gefüllt, die sofort mit einem Deckel gasdicht verschlossen wurde. Die Küvetten wurden in dieser Form zur Konzentrationsbestimmung mittels Gaschromatographie verwendet. Die Bestimmung erfolgte nach DIN EN ISO 10 301 (F4).

Trichlormethan in den Schlammproben wurden ebenfalls mittels GC bestimmt. Dazu wurden Schlammwochenmischproben zentrifugiert, um das überständige Abwasser abzutrennen. Nach Resuspendierung des Rückstandes in destilliertem Wasser wurden aliquote Teile in Suspension in die Küvetten gefüllt und nach o. g. Methode analysiert.

6.2.7.8 Cyanid

Für die Cyanidbestimmung im Wasser wurde das gesamte Cyanid und das freie Cyanid mit der kontinuierlichen Fließanalytik nach DIN EN ISO 14403 analysiert. Für den Nachweis von Cyanid in Schlammproben wurde die Methodik nach DIN ISO 11262 verwendet. Dabei kommt es zur Freisetzung und Absorption von Cyanwasserstoff. Die quantitative Bestimmung erfolgte photometrisch.

6.2.7.9 Tributylzinn, Triphenylzinn, Dibutylzinn, Dioctylzinn, Tetrabutylzinn

Die Proben werden mit n-Hexan unter Zusatz von Natriumtetraethylborat als Derivatisierungsmittel extrahiert. Als interner Standard wird Heptyl- und Diheptylzinn verwendet. Anschließend werden die Extrakte mittels GC-MS analysiert. Das Verfahren wurde in Anlehnung nach DIN ISO 23161 durchgeführt.

Schlammproben wurden gefriergetrocknet und im Mörser zerkleinert. Der Rückstand wurde mit Aceton extrahiert. Das Eluat wurde auf 1,0 ml eingengt und nach Zusatz des Derivatisierungsmittels Natriumtetraethylborat an der GC/MS gemessen.

Für den Versuchsdurchlauf G wurden die Schlammproben nicht gefriergetrocknet, sondern bis zur Analyse bei -18 °C gefroren gelagert. Für die Extraktion der Zinnorganika wurden die Proben aufgetaut und direkt als Schlamm extrahiert. Die weitere Aufarbeitung folgte der oben dargestellten Prozedur. Die Veränderung der Aufarbeitungsschritte ergab sich aus zwischenzeitlich bekannt gewordenen Ringversuchsdaten, die starke Hinweise lieferten, dass die Gefriertrocknung zu Minderbefunden der Zinnorganika im Klärschlamm führt.

6.2.8 Chemisch-analytische Methode: Begleitparameter

Anlagenzufluss- und Abflussrate

Der Anlagenzulauf wurde für jeweils fünf Minuten in einem graduierten Messzylinder aufgefangen, in dem das pro Zeiteinheit zuströmende Volumen ermittelt wurde. Das Volumen des gesammelten Anlagenabflusses wurde über die Liter-Graduierung des Auffanggefäßes bestimmt.

Temperatur

Die Temperaturmessung erfolgte mit den Sauerstoffhandmessgeräten WTW 323 und WTW 340 (WTW, Weilheim).

pH-Wert

Die Messung des pH-Wertes erfolgte mittels Handmessgerät pH 96 (WTW, Weilheim).

Gelöst-Sauerstoff

Die Sauerstoffkonzentration in den Belebungsgefäßen wurde mittels Sauerstoffhandmessgeräten WTW 323 und WTW 340 (WTW, Weilheim) erfasst.

Schlammvolumenindex

Für die Ermittlung des Schlammvolumenindex (ISV) wurde zuerst der Schlammvolumenanteil VSR ermittelt. Dazu wurden 100 ml Schlamm in einen 100 ml Messzylinder gegeben. Nach 30 min Sedimentationszeit wurde das erhaltene Schlammvolumen bestimmt und in ml/l umgerechnet. Der Schlammvolumenindex wurde aus dem Verhältnis von Schlammvolumen und Trockensubstanz berechnet.

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Allgemeiner Versuchsablauf

Die Untersuchungen wurden im Zeitraum 2006 bis 2009 sukzessive in sieben Versuchsdurchläufen durchgeführt. (Tabelle 58). Die Mehrzahl der gefährlichen Stoffe wurde einmal getestet, für einige Verbindungen wurde die Testung wiederholt.

Tabelle 58: Eingesetzte gefährliche Stoffe und Dauer der Versuche

Versuch	Dauer [Wochen]	Eingesetzte Stoffe
A	12	p-iso-Nonylphenol
B	12	Pentabromdiphenylether, Bisphenol A, 4-Nonylphenol
C	16	Trichlormethan, Mecoprop, 4-Nonylphenol
D	11	Nonylphenoethoxylate, Tributylzinn, DEHP, Cyanid
E	11	17 β -Estradiol, 17 α -Ethinylestradiol, Estron, Tetrabutylzinn, Dibutylzinn, Dioctylzinn, Dichlorprop, MCPA, Bentazon
F	11	17 β -Estradiol, 17 α -Ethinylestradiol, Estron, Bisphenol A, Diclofenac
G	10	Triphenylzinn, Tributylzinn, Tetrabutylzinn, Dibutylzinn Dioctylzinn

6.3.1.1 Versuchsdurchlauf A

Während des Versuchsdurchlaufes wurden die Laborkläranlagen im Zeitraum von mehreren Wochen betrieben. Die ersten fünf Wochen dienten zur Adaptation des Schlammes an die Versuchsbedingungen, die nachfolgenden Wochen waren als Bewertungszeitraum vorgesehen. Als Impfschlamm wurde belebter Schlamm der kommunalen Kläranlage Jena-Zwätzen verwendet. Die verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 59 dargestellt.

Tabelle 59: Hydraulische Verweilzeit, Schlammalter und CSB-Schlammbelastung der ein- und zweistufigen Anlage während des Versuchsdurchlaufes A

Versuchsdurchlauf	Hydraulische Verweilzeit [h]		Schlammalter [d]		CSB-Schlammbelastung [g CSB/ g TM · d]	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
A	16	16	18	26	0,2	0,2

Im Verlauf des Versuches traten zeitweise Probleme auf, die die Prozessstabilität beeinflussten. Die Schlammstruktur änderte sich im Verlauf der ersten Versuchswochen sehr stark. Die kompakte Flockenstruktur löste sich auf, fädige Strukturen nahmen zu. Der Schlammvolumenindex stieg von Werten um die 100 ml/g TM, die für Belebungsanlagen charakteristisch sind, auf Werte über 600 ml/g TM in der 9. und 10. Woche (Tabelle 60).

Tabelle 60: Zusammenfassung der Begleitparameter der Anlagen mit Minimum-, Mittel- und Maximalwerten während des Versuchsdurchlaufes A

Versuchsdurchlauf A	Minimum		Maximum		Mittelwert	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
pH-Wert	7,6	7,5	8,1	7,9	7,9	7,6
Trockensubstanz (g/l)	1,5	2,1	5,1	5,1	2,6	2,8
CSB-Zulauf (mg O ₂ /l)	210	180	307	349	261	237
CSB-Ablauf (mg O ₂ /l)	< 15	< 15	21	16	12	< 15
CSB-Eliminierung (%)	91	94	97	98	95	96
NH ₄ -N-Ablauf (mg/l)	0,03	0,1	5,9	1,3	1,1	0,4
NO ₃ -N-Ablauf (mg/l)	24	10	42	14	33	12
NO ₂ -N-Ablauf (mg/l)	0,02	0,1	0,86	0,5	0,17	0,1

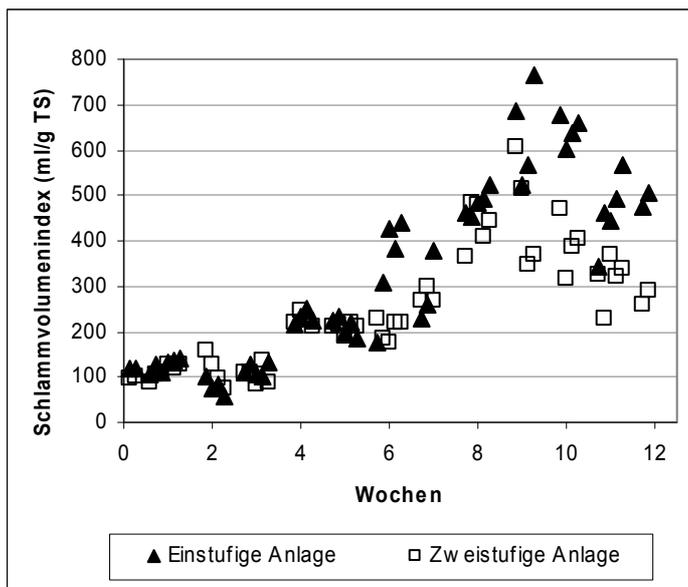


Abbildung 11: Schlammvolumenindex des Schlammes der beiden Kläranlagen

Der Schlamm sedimentierte sehr schlecht. Ab der 6. Versuchswoche trat in beiden Reaktoren regelmäßig Schwimmschlamm auf. In einigen Fällen kam es zum Austrag von Biomasse mit dem Ablauf. In der Folge verarmten Nitrifikations- und Belebungsgefäß an Biomasse. Ab der 10. Woche verringerte sich der Schlammvolumenindex und erreichte zum Versuchsende Werte unter 500 ml/g

TM. Dieser Prozess vollzog sich deutlich schneller im Reaktor 2, der Endwerte < 300 ml/g TM erreichte.

In den letzten Wochen des Versuches waren die Anlagenabläufe des einstufigen Reaktors teilweise nicht mehr klar. Offensichtlich wurde suspendierte, nicht sedimentierbare Biomasse aus den Reaktoren ausgetragen. Die hohe Viskosität des Schlammes behinderte eine homogene Belüftung des Belebungsgefäßes. Die angestrebte Sauerstoffkonzentration konnte im einstufigen Reaktor nicht immer aufrechterhalten werden.

Besonders im letzten Drittel der Versuchsdurchführung stiegen während der Sommermonate die Umgebungstemperaturen des Versuchsstandes merklich an. An mehreren aufeinander folgenden Tagen wurden Temperaturen zwischen 25 und 29 °C in den Reaktoren gemessen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch die Temperaturunterschiede Änderungen in der Schlammaktivität verursacht wurden.

Ein weiteres Problem war der mikrobielle Bewuchs der nährlösungsführenden Schläuche vom Reservoir zu den Reaktoren. Obwohl die Nährlösung eine konstante Temperatur von 4 °C hatte, bildete sich innerhalb von wenigen Tagen an der Schlauchinnenwand ein zum Teil massiver Biofilm aus, der zeitweise auch den Flüssigkeitstransport zu den Reaktoren behinderte. Die Verweilzeit der Nährlösung im Schlauch betrug ca. 10 min. Innerhalb dieser Zeitspanne wurden Bestandteile des konzentrierten Nährmediums metabolisiert. Das machte sich unter anderem durch das Auftreten erhöhter Nitritwerte im Anlagenzulauf bemerkbar. Im Normalfall waren im Zulauf nur Spuren von Nitrit enthalten.

Die Schlammkonzentration vom einstufigen Reaktor erreichte die geforderten $2,5$ g TM/l im Bewertungszeitraum nicht. Tendenziell verringerte sich der TM-Gehalt von der 5. bis zur 12. Woche von $2,1$ auf $1,5$ g/l (siehe Abbildung 12). Das steht möglicherweise in Zusammenhang mit dem Austrag von Biomasse über den Anlagenablauf und der zunehmenden Trübung des ablaufenden Wassers. Der Schlammgehalt von Reaktor 2 lag stabil bei 2 bis $2,5$ g TM/l.

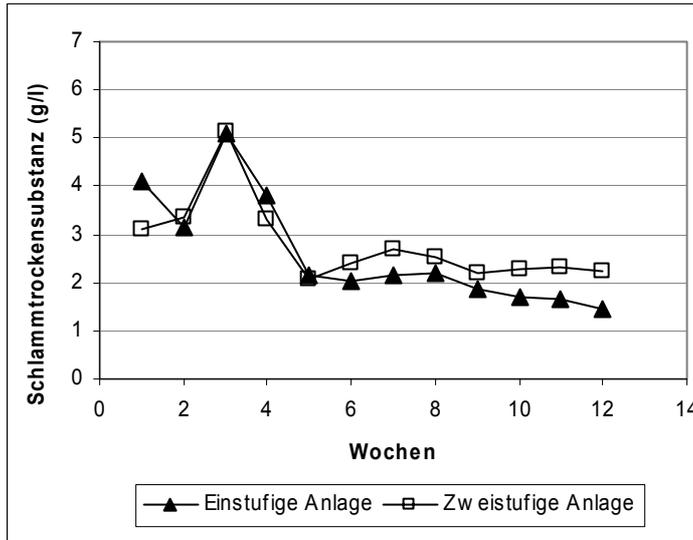


Abbildung 12: Trockensubstanzgehalt der beiden Laborkläranlagen

In beiden Reaktoren wurden die Richtwerte für die CSB-Eliminierung eingehalten (siehe Abbildung 13). Die mittlere Zulaufkonzentration im Bewertungszeitraum betrug 260 mg O₂/l für den einstufigen Reaktor und 240 mg O₂/l für den zweistufigen Reaktor. Die mittleren Ablaufwerte lagen meist unter der CSB-Bestimmungsgrenze von 15 mg O₂/l.

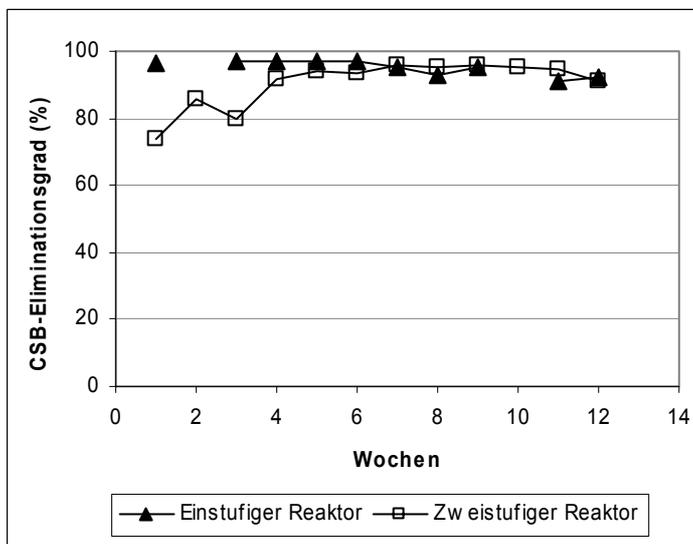


Abbildung 13: CSB-Eliminationsgrad der beiden Laborkläranlagen

6.3.1.2 Versuchsdurchlauf B

Der Versuchsdurchlauf wurde mit beiden Laborkläranlagen über einen Zeitraum von 12 Wochen betrieben. Die ersten fünf Wochen dienten wiederum zur Adaptation des Schlammes an die Ver-

suchsbedingungen, die nachfolgenden Wochen waren als Bewertungszeitraum konzipiert. Als Impfschlamm wurde belebter Schlamm einer kommunalen Kläranlage verwendet. Die verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 61 dargestellt. Im Unterschied zum vorausgegangenen Versuch wurden die hydraulische Verweilzeit und das Schlammalter der einstufigen Anlage wesentlich reduziert. Damit sollten die experimentellen Bedingungen mehr an die Verhältnisse in Praxisanlagen angenähert werden. Mit der Verkürzung der hydraulischen Verweilzeit stieg die CSB-Schlammbelastung (siehe Tabelle 61) auf einen Wert von ca. 0,4 g CSB/g TM · d. Trotz der hohen Belastung traten keine schwerwiegenden Probleme mit der Anlagenstabilität auf.

Tabelle 61: Hydraulische Verweilzeit, Schlammalter und CSB-Schlammbelastung der ein- und zweistufigen Anlage während des Versuchsdurchlaufes B

Versuchsdurchlauf	Hydraulische Verweilzeit [h]		Schlammalter [d]		CSB-Schlammbelastung [g CSB/ g TM · d]	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
B	6	13	8	20	0,4	0,15

Die Kläranlagen wurden mit einem Trockensubstanzgehalt des Impfschlammes von ca. 5 g TM/l angeimpft (Abbildung 14). Innerhalb der Einlaufphase verringerte sich der Trockensubstanzgehalt der Anlagen auf 3 g TM/l (Tabelle 62). Dieses Niveau stabilisierte sich über den weiteren Versuchsverlauf.

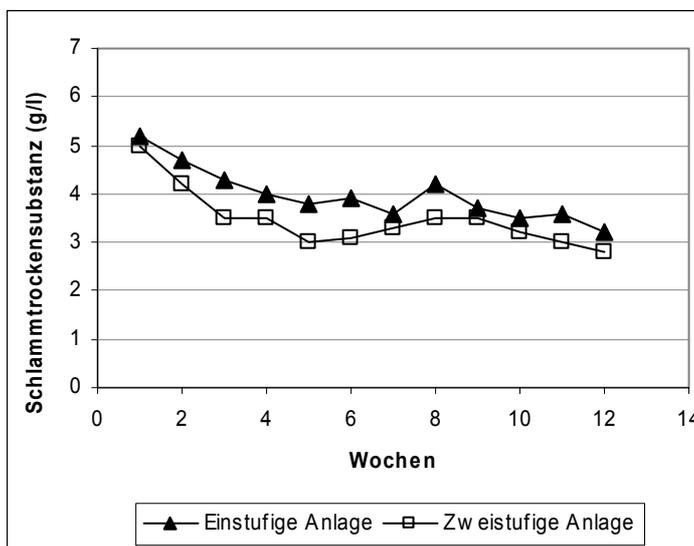


Abbildung 14: Trockensubstanzgehalt der beiden Laborkläranlagen

Tabelle 62: Zusammenfassung der Begleitparameter der Anlagen mit Minimum-, Mittel- und Maximalwerten während des Versuchsdurchlaufes B

Versuchsdurchlauf B	Minimum		Maximum		Mittelwert	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
pH-Wert	7,3	7,4	7,8	7,9	7,6	7,6
Trockensubstanz (g/l)	3,2	2,8	5,2	5,0	4,0	3,5
CSB-Zulauf (mg O ₂ /l)	239	136	320	314	279	245
CSB-Ablauf (mg O ₂ /l)	17	< 15	54	20	34	13
CSB-Eliminierung (%)	78	92	94	98	87	95
NH ₄ -N-Ablauf (mg/l)	1,7	0,1	7,4	3,8	4,0	1,6
NO ₃ -N-Ablauf (mg/l)	29	8	45	20	39	15
NO ₂ -N-Ablauf (mg/l)	0,06	0,03	0,5	0,8	0,2	0,24

Auch bei diesem Versuch traten temporär Probleme mit dem Absetzverhalten des Schlammes auf. Innerhalb von 5 - 10 Tagen nach der Beimpfung veränderte sich die ursprüngliche Schlammstruktur. Die Belebtschlammaggregate mit kleinen, kompakten Flocken lösten sich auf, es bildeten sich lange, zusammenhängende Fäden. Die Farbe des Schlammes veränderte sich von dunkelbraun nach gelblich bis ocker. Der Effekt trat besonders deutlich in der einstufigen Anlage auf. Aufgrund der fädigen Struktur des Schlammes war temporär die Sedimentation des Schlammes im Nachklärer behindert. Es kam zur Bildung von aufschwimmendem Schlamm, der in einigen Fällen auch über den Ablauf aus der Anlage ausgetragen wurde.

In beiden Kläranlagen wurde der Substratkohlenstoff weitgehend abgebaut (Tabelle 62). Die stärker belastete einstufige Anlage erreichte einen mittleren CSB-Eliminierungsgrad von 87 %, die zweistufige Anlage von 95 %.

6.3.1.3 Versuchsdurchlauf C

Die Behandlung der gefährlichen Stoffe wurde über eine Periode von 16 Wochen in beiden Laborkläranlagen durchgeführt. Die verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 63 und Tabelle 64 dargestellt.

Tabelle 63: Hydraulische Verweilzeit, Schlammalter und CSB-Schlammbelastung der ein- und zweistufigen Anlage während des Versuchsdurchlaufes C

Versuchsdurchlauf	Hydraulische Verweilzeit [h]		Schlammalter [d]		CSB-Schlammbelastung [g CSB/ g TM · d]	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
C	6	13	8	20	0,4	0,1

Nach der Animpfung der beiden Laborkläranlagen mit Belebtschlamm änderte sich innerhalb von zwei bis vier Wochen die Schlammstruktur deutlich. Wie in den vorausgegangenen Versuchen besaß der zugesetzte Impfschlamm eine gut ausgeprägte, kompakte Flockenstruktur und sedimentierte schnell. Der Schlammvolumenindex des Impfschlammes betrug < 100 ml/ TM.

Tabelle 64: Zusammenfassung der Begleitparameter der Anlagen mit Minimum-, Mittel- und Maximalwerten während des gesamten Versuchsdurchlaufes C

Versuchsdurchlauf C	Minimum		Maximum		Mittelwert	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
pH-Wert	7,6	7,6	8,1	8,0	7,8	7,8
Trockensubstanz (g/l)	2,6	2,1	5,3	5,6	4,0	3,8
CSB-Zulauf (mg O ₂ /l)	109	136	278	401	225	274
CSB-Ablauf (mg O ₂ /l)	17	< 15	48	45	31	22
CSB-Eliminierung (%)	56	74	93	96	85	91
NH ₄ -N-Ablauf (mg/l)	0,16	0,03	14	0,42	3,9	0,18
NO ₃ -N-Ablauf (mg/l)	5,7	1,9	77	13	20	5,3
NO ₂ -N-Ablauf (mg/l)	0,26	0,01	7,4	0,06	3,1	0,03

In der einstufigen Anlage traten ab der dritten Woche deutlich sichtbare Änderungen der Schlammstruktur auf. Der Schlamm sedimentierte zunehmend langsamer, der Schlammvolumenindex stieg stark an und erreichte Spitzenwerte > 500 ml/g TM (Abbildung 15).

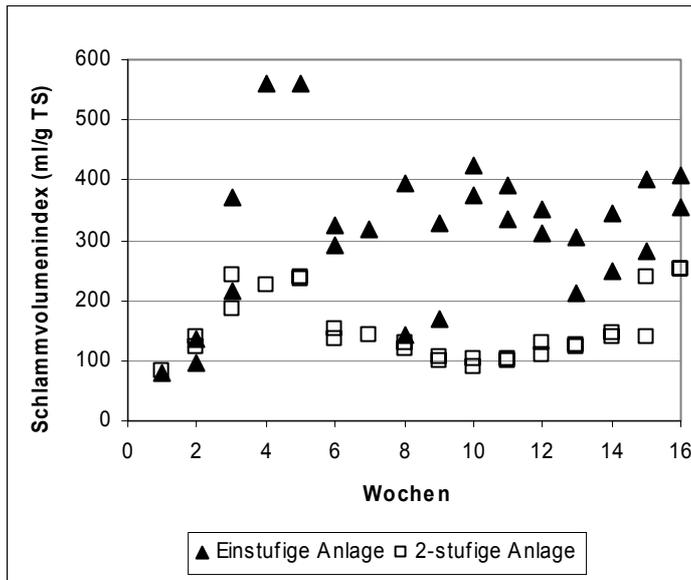


Abbildung 15: Schlammvolumenindex des Schlammes der beiden Laborkläranlagen

Der Anteil kompakter Flocken verringerte sich, fädige Strukturen nahmen stark zu. Die Farbe des Schlammes änderte sich von anfänglich dunkelbraun zu hellbraun. Die Ursachen hierfür sind unklar. Wahrscheinlich wurde die Änderung der Schlammstruktur durch eine Verschiebung des Mikroorganismenspektrums des Belebtschlammes verursacht, die potenziell durch die kurze hydraulische Verweilzeit des Abwassers und das geringe Alter des Schlammes bedingt sein könnte. In der dritten Woche nahmen die Probleme mit der Schwimmschlamm-Bildung im einstufigen Reaktor stark zu. Es wurde deshalb kontinuierlich Aluminiumchlorid zur Unterstützung der Flockenbildung dem Abwasserstrom zugesetzt. Innerhalb von drei Wochen konnte dadurch die Situation stabilisiert werden. Der ISV nivellierte sich auf Werte zwischen 300 bis 400 ml/g TM ein. Trotz des relativ hohen Schlammindex traten nur noch sporadisch Schwimmschlammprobleme auf.

In der zweistufigen Anlage änderte sich die Struktur des Schlammes im Verlaufe der Behandlung ebenfalls, jedoch waren die Auswirkungen relativ gering. Bis auf wenige Ausnahmen traten keine Schwimmschichten auf. Der Schlammvolumenindex lag im Bereich von 100 bis 200 ml/g TM. Ein Zusatz von Flockungshilfsmittel war während des Versuches nicht notwendig.

Beide Kläranlagen wurden mit einem Trockensubstanzgehalt des Impfschlammes von ca. 4 g TM/l angeimpft. Innerhalb der ersten zwei bis drei Wochen verringerte sich der Schlammgehalt beider Anlagen auf Werte von 2 – 3 g TM/l (Abbildung 16). Verursacht wurde diese Abnahme durch den häufigen Austrag von Schwimmschlamm mit dem ablaufenden Abwasser. Der wöchentliche Biomassezuwachs reichte nicht aus, um den zusätzlichen Verlust an Schwimmschlamm sowie arbeitstäglige Schlamm-entnahme zu kompensieren.

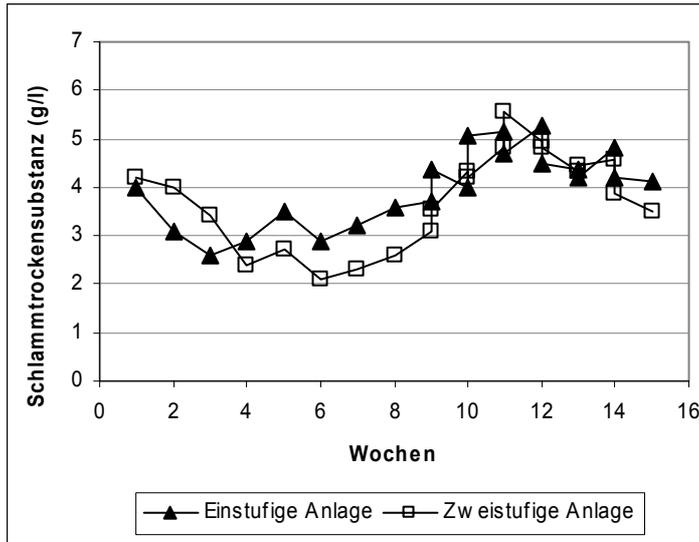


Abbildung 16: Trockensubstanzgehalt der beiden Laborkläranlagen

Ab der 5./6. Woche stabilisierten sich die TM-Werte und stiegen kontinuierlich an, sodass in der Bewertungsphase ab der 8. Woche zwischen 3 und 5 g TM/l in den Anlagen vorhanden waren.

Der pH-Wert des Abwassers in der einstufigen Kläranlage bewegte sich während des gesamten Behandlungszeitraumes im Bereich von ca. 7,5 bis 8,0.

Der CSB-Ablaufwert der einstufigen Kläranlage lag während des gesamten Versuches unter 50 mg O₂/l (Tabelle 64). Es wurde damit ein CSB-Eliminationsgrad während der Bewertungsphase zwischen 80 und 90 % erreicht (Abbildung 17).

In der zweistufigen Anlage wurden aufgrund der längeren hydraulischen Verweilzeiten noch höhere CSB-Eliminationsraten von < 90 % erzielt. Schon im Denitrifikationsgefäß wurde die gesamte CSB-Fracht abgebaut. Für beide Kläranlagen wurden die Richtwerte für die CSB-Eliminierung laut OECD-Norm eingehalten. Es kann damit im Hinblick auf die Eliminierung des Kohlenstoffanteils der Nährstoffe von einem erwartungsgemäßen Verlauf des Abbauprozesses ausgegangen werden.

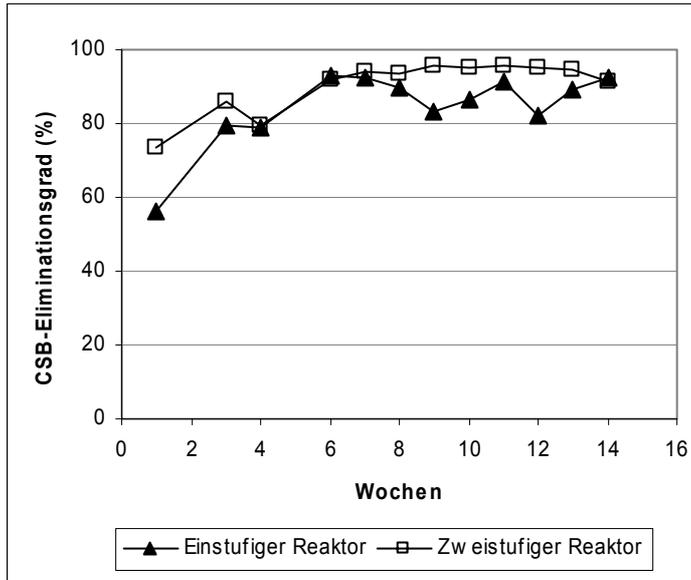


Abbildung 17: CSB-Eliminationsgrad der beiden Laborkläranlagen

6.3.1.4 Versuchsdurchlauf D

Der Versuchslauf wurde über einen Gesamtzeitraum von 11 Wochen durchgeführt. Die Bewertungsphase erstreckte sich von der 5. bis zur 11. Woche. Die grundlegenden Prozessparameter sind in Tabelle 65 dargestellt.

Tabelle 65: Hydraulische Verweilzeit, Schlammalter und CSB-Schlammbelastung der ein- und zweistufigen Anlage während des Versuchsdurchlaufes D

Versuchsdurchlauf	Hydraulische Verweilzeit [h]		Schlammalter [d]		CSB-Schlammbelastung [g CSB/ g TM · d]	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
D	6	13	8	20	0,5	0,2

Gegenüber dem vorausgegangenen Versuch wurden die Bedingungen weitgehend beibehalten. Ein Unterschied bestand darin, dass die CSB-Zulaufkonzentrationen der Anlagen nicht mehr gleich waren. Durch einen erhöhten Anteil des Nährlösungskonzentrates im Zulauf der zweistufigen Anlage sollte bewirkt werden, dass ein verstärkter Zuwachs an Schlamm Trockensubstanz erreicht wird. Obwohl damit die CSB-Schlammbelastung im zweistufigen Reaktor sehr hoch war, waren keinerlei Auswirkungen auf die Nitrifikationsleistung der Anlage zu merken (Tabelle 66). Die Stickstoffablaufwerte entsprachen weitgehend denen der vorausgegangenen Versuche.

Tabelle 66: Zusammenfassung der Begleitparameter der Anlagen mit Minimum-, Mittel- und Maximalwerten während des Versuchsdurchlaufes D

Versuchsdurchlauf D	Minimum		Maximum		Mittelwert	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
pH-Wert	7,6	7,7	7,8	7,8	7,8	7,7
Trockensubstanz (g/l)	1,8	2,7	4,4	5,0	2,8	3,9
CSB-Zulauf (mg O ₂ /l)	133	270	241	380	220	336
CSB-Ablauf (mg O ₂ /l)	< 15	< 15	46	24	19	< 15
CSB-Eliminierung (%)	81	93	100	98	92	96
NH ₄ -N-Ablauf (mg/l)	0,8	0,2	11	0,8	6,6	0,6
NO ₃ -N-Ablauf (mg/l)	3,2	5,3	17	7,5	8,7	6,1
NO ₂ -N-Ablauf (mg/l)	0,25	<0,01	2,7	0,05	1,06	0,03

Wiederum war wenige Tage nach Beimpfung der Anlage eine starke Zunahme des Schlammvolumenindex zu verzeichnen. Die ISV-Werte beider Kläranlagen verblieben über dem gesamten Versuchszeitraum auf einem sehr hohen Niveau. Besonders der Schlamm der einstufigen Anlage ließ im Absetztest, selbst nach hoher Verdünnung des Schlammes, innerhalb der 30 Minuten kaum eine Sedimentation erkennen. Jedoch zeigten sich im Betrieb der einstufigen Anlage keinerlei Probleme mit der Schlammsedimentation im Absetzgefäß. Die Werte schwankten von 89 ml/g bis zu 850 ml/g TM. In der zweistufigen Anlage schwankten die Werte des ISV von 111 ml/g bis 453 ml/g TM. Der Trockensubstanzgehalt beider Anlagen lag im Mittel zwischen 2 und 3 g TM/l (siehe Abbildung 18).

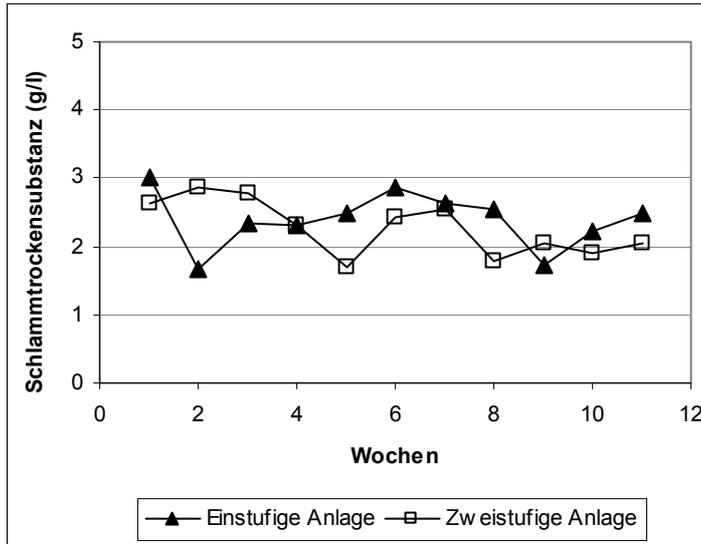


Abbildung 18: Trockensubstanzgehalt der beiden Laborkläranlagen

Beide Anlagen zeigten über dem gesamten Untersuchungszeitraum sehr hohe Eliminierungsraten für den Substratkohlenstoff (Abbildung 19). Zu mehreren Probezeitpunkten war die CSB-Konzentration der Anlagenabläufe unterhalb der Bestimmungsgrenze.

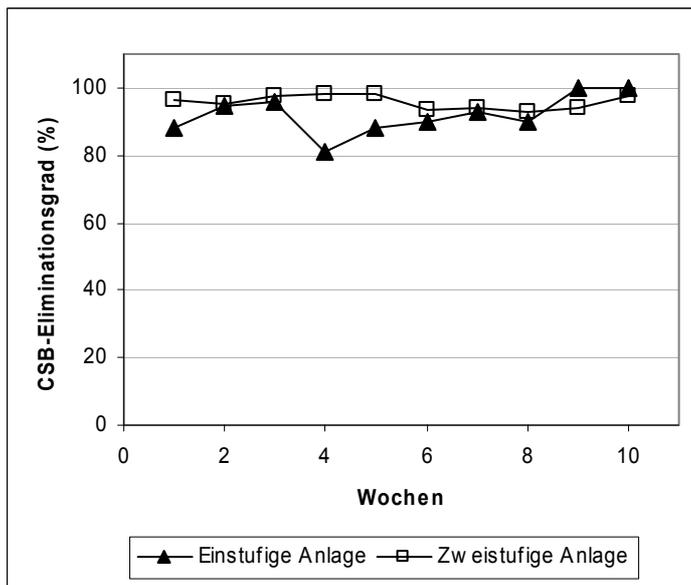


Abbildung 19: CSB-Eliminationsgrad der beiden Laborkläranlagen

6.3.1.5 Versuchsdurchlauf E

In dieser Versuchsperiode wurde mit den höchsten Schlammbelastungen gearbeitet (Tabelle 67). Obwohl der einstufige Reaktor sehr hoch belastet war, traten im Vergleich zu den anderen Ver-

suchsdurchläufen keine zusätzlichen Probleme mit der Anlagenstabilität auf. Als weiterer Punkt wurden die hydraulische Verweilzeit und das Schlammalter der einstufigen Anlage erniedrigt. Damit sollten die Untersuchungsbedingungen des Laborversuches den realen Praxisbedingungen von Kläranlagen mit vorwiegender Elimination des Substratkohlenstoffes angenähert werden.

Der Versuch wurde über einen Gesamtzeitraum von 11 Wochen durchgeführt, die Bewertungsphase erstreckte sich von der 5. bis zur 11. Woche. Die grundlegenden Prozessparameter sind in Tabelle 67 dargestellt.

Tabelle 67: Hydraulische Verweilzeit, Schlammalter und CSB-Schlammbelastung der ein- und zweistufigen Anlage während des Versuchsdurchlaufes E

Versuchsdurchlauf	Hydraulische Verweilzeit [h]		Schlammalter [d]		CSB-Schlammbelastung [g CSB/ g TM · d]	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
E	5	13	5	24	0,7	0,3

Trotz der sehr hohen CSB-Schlammbelastung im einstufigen Reaktor wurde eine CSB-Eliminierung > 90 % erreicht (Tabelle 68 und Abbildung 21). Deutliche Unterschiede zwischen den Anlagen traten in der N-Eliminierung auf.

Tabelle 68: Zusammenfassung der Begleitparameter der Anlagen mit Minimum-, Mittel- und Maximalwerten während des Versuchsdurchlaufes E

Versuchsdurchlauf	Minimum		Maximum		Mittelwert	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
E						
pH-Wert	7,5	7,5	8,3	7,8	7,8	7,7
Trockensubstanz (g/l)	1,7	1,7	3,0	2,9	2,4	2,3
CSB-Zulauf (mg O ₂ /l)	204	227	355	455	265	341
CSB-Ablauf (mg O ₂ /l)	8	7	50	19	19	9
CSB-Eliminierung (%)	79	95	98	98	93	97
NH ₄ -N-Ablauf (mg/l)	0,2	0,4	28	2,5	13,8	1,2
NO ₃ -N-Ablauf (mg/l)	0,1	0,1	23	28	8,6	10,5
NO ₂ -N-Ablauf (mg/l)	0,1	0,03	4,2	0,48	1,6	0,16

Aufgrund des angestrebten geringen Schlammalters der einstufigen Anlage war der wöchentliche Schlammabzug relativ hoch. Dennoch war der Zuwachs an Biomasse hoch genug, um die

Schlammabnahme zu kompensieren. Der Trockenmassegehalt der einstufigen Anlage lag relativ stabil zwischen 2 und 3 g TM/l (Tabelle 68).

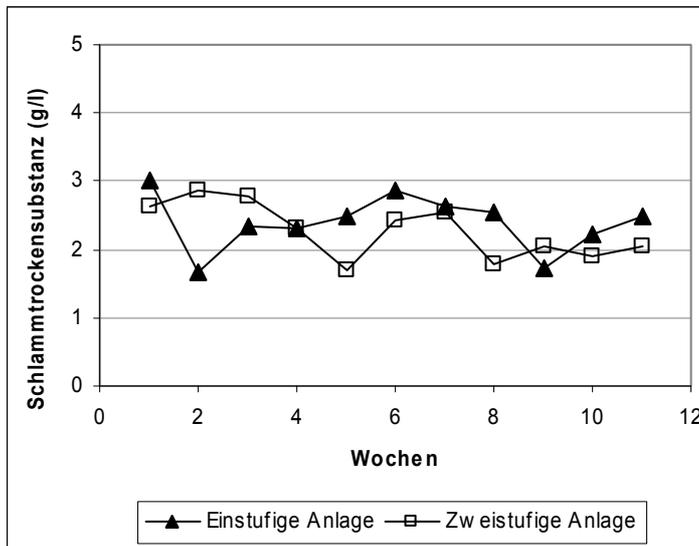


Abbildung 20: Trockensubstanzgehalt der beiden Laborkläranlagen

In der 8. Behandlungswoche kam es in der einstufigen Anlage zu Veränderungen, die einen temporären Anstieg des pH-Wertes auf > pH 8 bewirkten. In der Folgewoche normalisierte sich die Situation. Die Ursachen für den pH-Anstieg sind unklar.

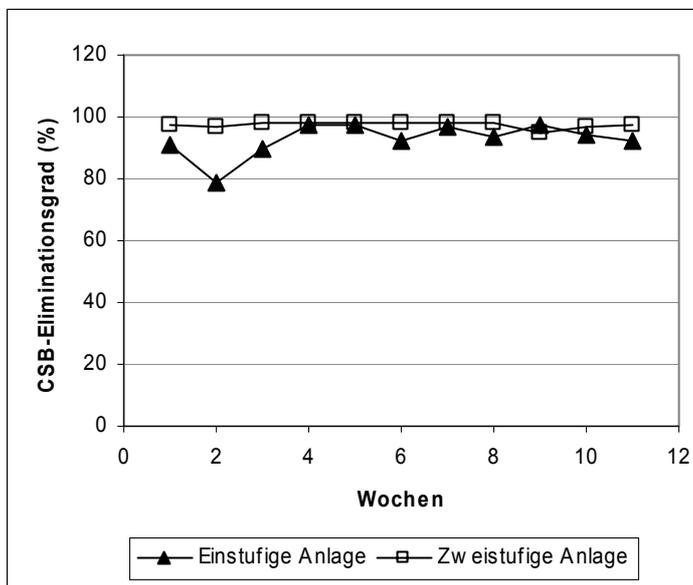


Abbildung 21: CSB-Eliminationsgrad der beiden Laborkläranlagen

6.3.1.6 Versuchsdurchlauf F

Der Versuchslauf wurde über einen Gesamtzeitraum von 11 Wochen durchgeführt. Die Bewertungsphase erstreckte sich von der 6. bis zur 11. Woche. Die grundlegenden Prozessparameter sind in Tabelle 69 dargestellt. Die hydraulische Verweilzeit und das Schlammalter der einstufigen Anlage wurden erhöht, dadurch sank die CSB-Schlammbelastung dieses Reaktors deutlich (Tabelle 69). Über den gesamten Versuchszeitraum ergab sich ein robuster Prozessverlauf, obwohl wiederum temporär Probleme mit dem Absetzverhalten des Schlammes auftraten.

Tabelle 69: Hydraulische Verweilzeit, Schlammalter und CSB-Schlammbelastung der ein- und zweistufigen Anlage während des Versuchsdurchlaufes F

Versuchsdurchlauf	Hydraulische Verweilzeit [h]		Schlammalter [d]		CSB-Schlammbelastung [g CSB/ g TM · d]	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
F	6	13	8	20	0,4	0,14

Der Trockenmassegehalt beider Reaktor bewegte sich in der Bewertungsphase um 3 g TM/ l (Abbildung 22). Der Abbau des Substratkohlenstoffes (CSB-Eliminierung) erreichte während des gesamten Versuches sehr hohe Werte (Abbildung 23).

Tabelle 70: Zusammenfassung der Begleitparameter der Anlagen mit Minimum-, Mittel- und Maximalwerten während des Versuchsdurchlaufes F

Versuchsdurchlauf	Minimum		Maximum		Mittelwert	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
F						
pH-Wert	7,5	7,6	7,7	7,8	7,6	7,7
Trockensubstanz (g/l)	2,9	2,5	3,9	4,0	3,2	3,0
CSB-Zulauf (mg O ₂ /l)	270	269	321	332	291	298
CSB-Ablauf (mg O ₂ /l)	< 15	< 15	32	29	20	16
CSB-Eliminierung (%)	89	90	97	98	93	95
NH ₄ -N-Ablauf (mg/l)	3,9	0,21	12,6	0,8	8,0	0,47
NO ₃ -N-Ablauf (mg/l)	10	4,2	17	10	14	6,8
NO ₂ -N-Ablauf (mg/l)	0,04	0,02	1,2	0,32	0,2	0,09

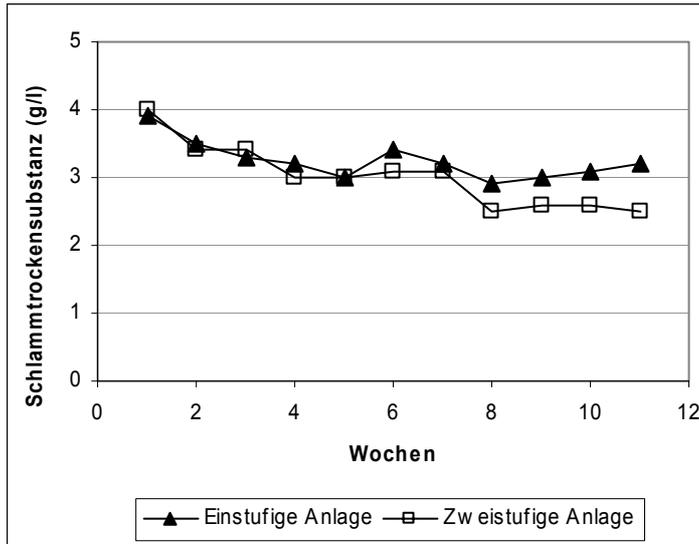


Abbildung 22: Trockensubstanzgehalt der beiden Laborkläranlagen

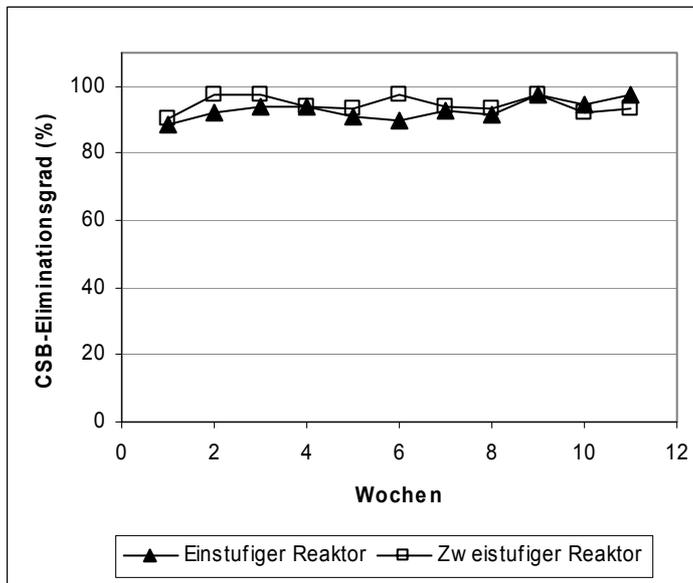


Abbildung 23: CSB-Eliminationsgrad der beiden Laborkläranlagen

6.3.1.7 Versuchsdurchlauf G

Der Versuchslauf wurde über einen Gesamtzeitraum von 10 Wochen durchgeführt. Die Bewertungsphase erstreckte sich von der 5. bis zur 10. Woche. Die grundlegenden Prozessparameter sind in Tabelle 71 dargestellt. Die hydraulische Verweilzeit und das Schlammalter der einstufigen Anlage waren gegenüber der zweistufigen Anlage deutlich reduziert. Während der Bewertungsphase verlief der Prozess stabil, es traten keine größeren Probleme auf. Der Schlamm des einstufigen

Reaktors war wiederum sehr fädig und sedimentierte zeitweise im Absetzgefäß schlecht. Ein Zusatz von Flockungshilfsmittel war jedoch nicht notwendig.

Tabelle 71: Hydraulische Verweilzeit, Schlammalter und CSB-Schlammbelastung der ein- und zweistufigen Anlage während des Versuchsdurchlaufes G

Versuchsdurchlauf	Hydraulische Verweilzeit (h)		Schlammalter (d)		CSB-Schlammbelastung (g CSB/ g TM · d)	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
G	6	13	8	20	0,44	0,17

Der Trockenmassegehalt der Reaktoren ist in Abbildung 24 dargestellt. Der Abbau des Substratkohlenstoffes (CSB-Eliminierung) erreichte während des gesamten Versuches sehr hohe Werte (Abbildung 25).

Tabelle 72: Zusammenfassung der Begleitparameter der Anlagen mit Minimum-, Mittel- und Maximalwerten während des Versuchsdurchlaufes G

Versuchsdurchlauf G	Minimum		Maximum		Mittelwert	
	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig	einstufig	zweistufig
pH-Wert	7,0	7,2	7,9	7,6	7,7	7,4
Trockensubstanz (g/l)	3,2	2,6	3,9	3,3	3,6	3,0
CSB-Zulauf (mg O ₂ /l)	162	145	301	261	245	217
CSB-Ablauf (mg O ₂ /l)	17	< 15	54	11	30	7,5
CSB-Eliminierung (%)	82	95	93	97	88	96
NH ₄ -N-Ablauf (mg/l)	8,7	0,1	21	1,8	14	0,58
NO ₃ -N-Ablauf (mg/l)	3,4	5,6	11	11	7,1	8,4
NO ₂ -N-Ablauf (mg/l)	0,2	0,06	1,3	0,17	0,59	0,11

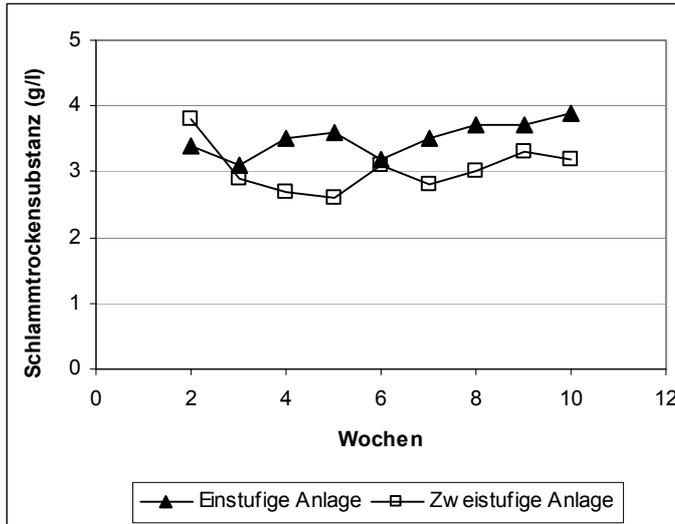


Abbildung 24: Trockensubstanzgehalt der beiden Laborkläranlagen

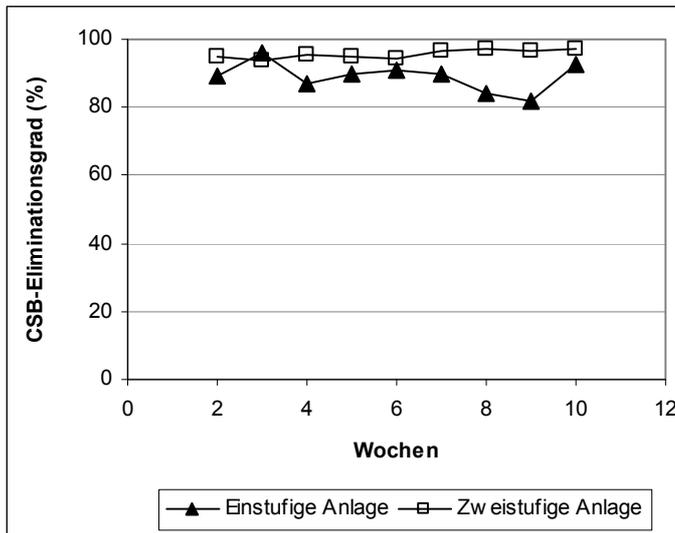


Abbildung 25: CSB-Eliminationsgrad der beiden Laborkläranlagen

6.3.2 Eliminierung der gefährlichen Stoffe in den Laborkläranlagen

6.3.2.1 p-iso-Nonylphenol

Die nominale Zulaufkonzentration für p-iso-Nonylphenol ($11 \mu\text{g/l}$) wurde nur zu einem Probetermin erreicht. In der Regel waren die Zulaufwerte geringer und lagen im Mittel der Bewertungsphase bei $4 \mu\text{g/l}$ für den einstufigen Reaktor und bei $7 \mu\text{g/l}$ für den zweistufigen Reaktor. Die Differenzen zur Sollkonzentration resultieren mit hoher Wahrscheinlichkeit aus systematischen Fehlern bei der Regulierung der geringen Volumenströme der konzentrierten Nährlösung sowie aus dem Abbau der Targetsubstanz während der Schlauchpassage.

Im Verlauf der Behandlung in den Anlagen wurde p-iso-Nonylphenol weitgehend eliminiert (Abbildung 26 und Abbildung 27). Die p-iso-Nonylphenol-Ablaufwerte für den einstufigen Reaktor lagen im Bewertungszeitraum im Mittel bei 0,8 µg/l.

Die p-iso-Nonylphenol-Schlammgehalte sind in Tabelle 73 dargestellt. Der für die Beimpfung der Anlagen verwendete Schlamm hatte eine p-iso-Nonylphenol-Konzentration von 2,6 mg/kg TM. Im einstufigen Reaktor traten von der 7. bis 10. Woche vorübergehend geringere iso-Nonylphenol-Schlammkonzentrationen auf, die sich jedoch zum Versuchsende wieder auf Werte von 7 - 8 mg/kg TM erhöhten. In der Bewertungsphase betrug der mittlere p-iso-Nonylphenol-Gehalt des Schlammes jeweils 6 mg/kg TM für den einstufigen sowie für den zweistufigen Reaktor.

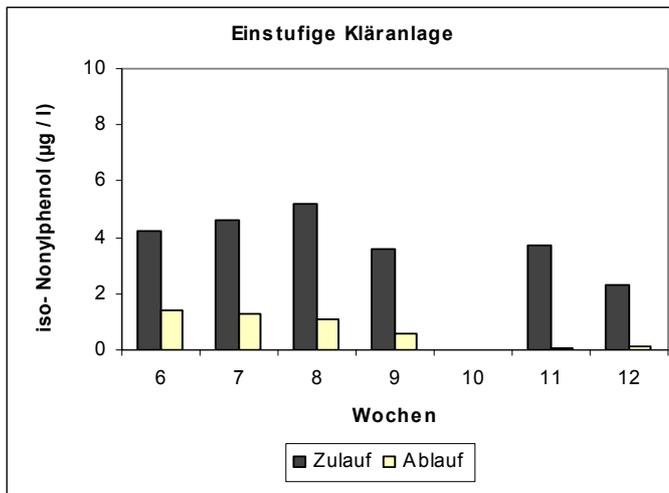


Abbildung 26: Zu- und Ablaufkonzentration von p-iso-Nonylphenol in der einstufigen Kläranlage

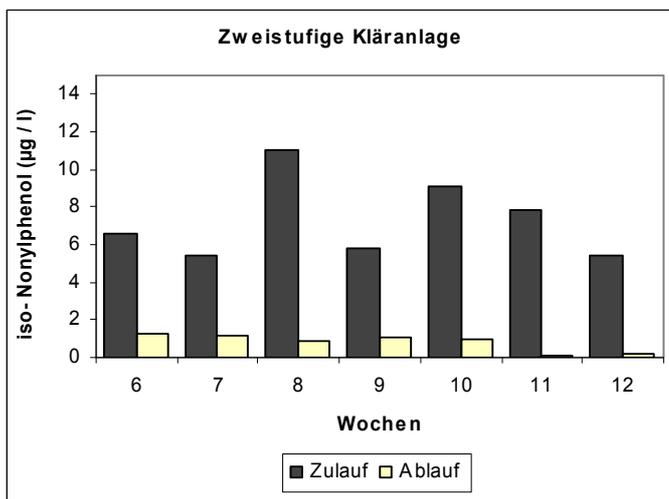


Abbildung 27: Zu- und Ablaufkonzentration von p-iso-Nonylphenol in der zweistufigen Kläranlage

Tabelle 73: p-iso-Nonylphenolgehalt im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Behandlungswochen		p-iso-Nonylphenol [mg/kg TM]						
		6	7	8	9	10	11	12
Einstufige Anlage	Belebung	10,1	4,4	3,1	3,7	n.b.	9,4	7,9
Zweistufige Anlage	Belebung	3,4	4,8	6,9	6,0	0,2	7,0	15
	Denitrifikation	6,1	7,0	5,8	4,5	2,2	6,9	6,3

n. b.: nicht bestimmt

Die mittlere Eliminationsleistung des einstufigen Reaktors in der Bewertungsphase (definiert als Differenz zwischen Zulauf- und Ablaufkonzentration) betrug 83 % (Abbildung 28, Tabelle 74), die Elimination der zweistufigen Anlage war mit 88 % geringfügig höher.

Tabelle 74: Eliminationsrate für p-iso-Nonylphenol, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
p-iso-Nonylphenol	83	88

Tendenziell erhöhen sich die Eliminationsleistungen für beide Anlagen im Verlauf der Behandlung, was auf einen verbesserten biologischen Abbau hindeutet.

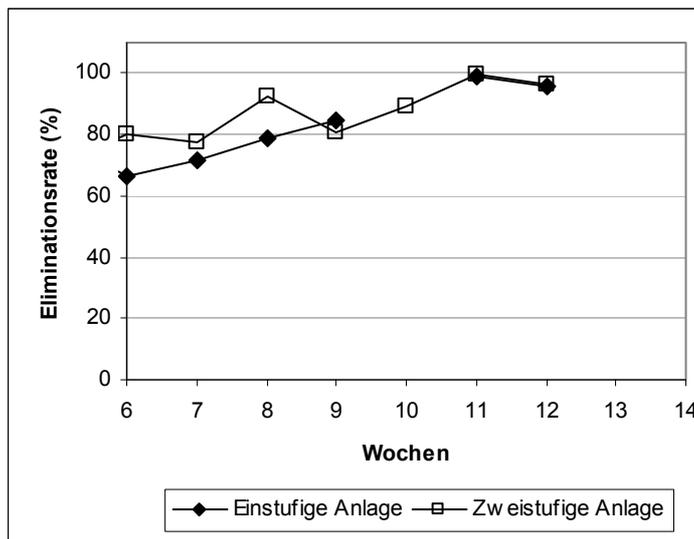


Abbildung 28: Eliminationsrate (Ablauf in % des Zulaufes) von p-iso-Nonylphenol im Abwasser der Kläranlagen

Im Laborversuch zeigte sich, dass mit Hilfe des Belebungsverfahrens p-iso-Nonylphenol mit hoher Rate aus dem Abwasser eliminiert werden kann. Die im Verlauf der Versuchsdurchführung tendenziell steigenden Eliminationsleistungen deuten auf eine sich entwickelnde katabole Leistung der Belebtschlammorganismen hin.

6.3.2.2 4-Nonylphenol

Die 4-Nonylphenol-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel des Bewertungszeitraumes (6. - 14. Woche) 16 $\mu\text{g/l}$ für die einstufige Anlage und 17 $\mu\text{g/l}$ für die zweistufige Anlage (Abbildung 29 und Abbildung 30). Während der Behandlung in den beiden Belebtschlammanlagen wurde 4-Nonylphenol weitgehend aus dem Abwasser eliminiert. Die 4-Nonylphenol-Ablaufwerte lagen im Mittel bei 2,7 $\mu\text{g/l}$ für die einstufige und bei 1,5 $\mu\text{g/l}$ für die zweistufige Anlage.

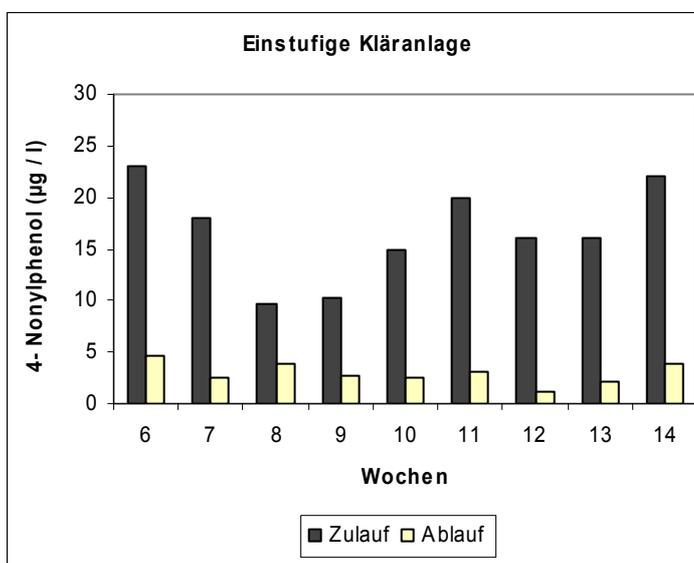


Abbildung 29: Zu- und Ablaufkonzentration von 4-Nonylphenol in der einstufigen Kläranlage

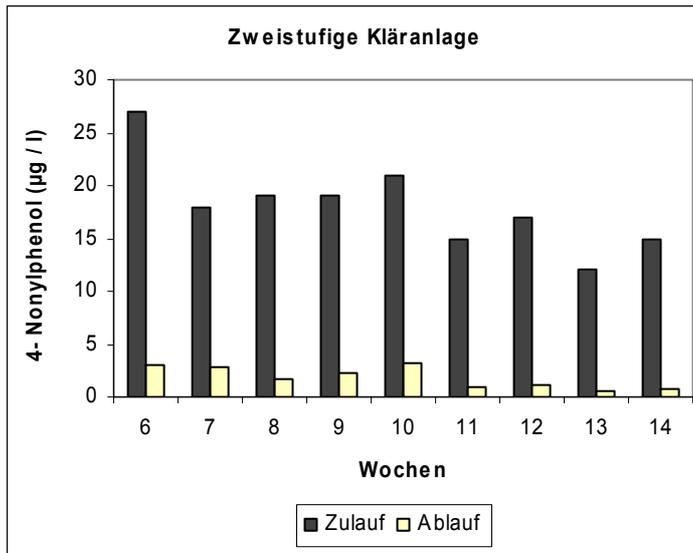


Abbildung 30: Zu- und Ablaufkonzentration von 4-Nonylphenol in der zweistufigen Kläranlage

Die Eliminationsleistung der Reaktoren betrug für die einstufige Anlage 81 % und für die zweistufige Anlage 91 % (Abbildung 31, Tabelle 75).

Tabelle 75: Eliminationsrate für 4-Nonylphenol, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
4-Nonylphenol	81	91

Abgesehen vom Messwert der Beprobung der einstufigen Anlage in der 8. Woche lag das Niveau der 4-Nonylphenoleliminierung oberhalb von 80 %.

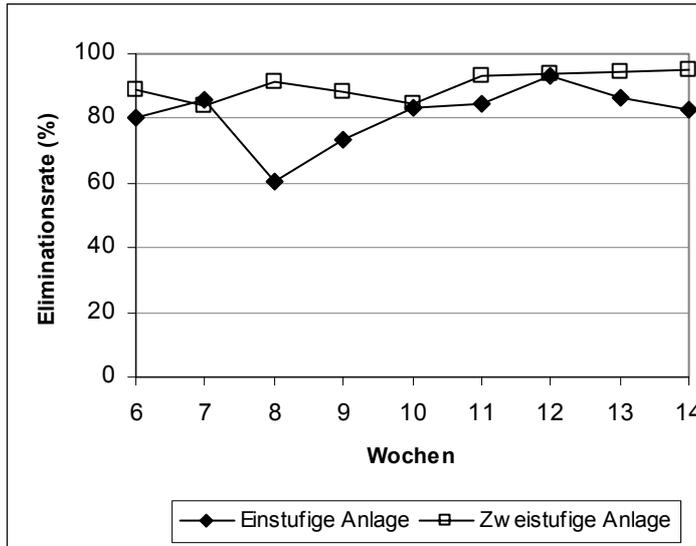


Abbildung 31: Eliminationsrate (Ablauf in % des Zulaufes) von 4-Nonylphenol im Abwasser der Kläranlagen

Die Konzentration des schlammassoziierten Anteils von 4-Nonylphenol betrug für die einstufige Anlage im Mittel 7 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 9 mg/kg TM. Tendenziell wurden für die einstufige Belebungsanlage geringfügig niedrigere 4-Nonylphenol-Schlammkonzentrationen ermittelt (Tabelle 76). Potenziell ist dieser Befund durch das geringere Schlammalter der einstufigen Anlage verursacht. Während des Bewertungszeitraumes ergaben sich keine Hinweise auf tendenziell fallende oder steigende Schlammgehalte.

Tabelle 76: 4-Nonylphenolgehalt im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Behandlungswochen		4-Nonylphenol [mg/kg TM]								
		6	7	8	9	10	11	12	13	14
Einstufige Anlage	Belebung	12	9,9	5,2	6,9	8,8	5,6	11,7	4,6	5,0
Zweistufige Anlage	Belebung	10	8,7	6,7	9,3	13,1	8,2	8,9	5,9	10,3
	Denitrifikation	13	10,3	7,2	9,0	10,8	9,6	10,5	5,7	11,8

4-Nonylphenol wird mit hoher Eliminationsrate im Verlauf der Kläranlagenpassage aus dem Abwasser entfernt. Die Unterschiede zwischen der einstufigen und der zweistufigen Anlage sind gering.

Im Vergleich zum Eliminationsverhalten von p-iso-Nonylphenol konnten mit dem begrenzten experimentellen Aufwand keine deutlichen Unterschiede gefunden werden. Nonylphenol ist mikrobiologisch abbaubar. Es ist wahrscheinlich, dass hauptsächlich der mikrobiologische Abbau an den Eliminierungsprozessen beteiligt ist.

6.3.2.3 Nonylphenoethoxylate

Für die Versuche wurde ein technisches Produkt verwendet, das aus vorwiegend Nonylphenolmono- und Nonylphenoldiethoxylat sowie aus einer geringen Konzentration von Nonylphenolen mit längerer Seitenkette besteht. Die Stoffanalyse beschränkte sich jedoch ausschließlich auf Mono- und Diethoxylate, da diese GC-gängig sind.

Die nominale Zulaufkonzentration von Nonylphenoethoxylat (1.000 µg/l) wurde in den Versuchen weitgehend realisiert. Im Verlauf der Behandlung in der einstufigen Anlage wurden die Nonylphenoethoxylate weitgehend eliminiert (Abbildung 32). Die Ablaufwerte für diesen Reaktor lagen trotz der hohen Zulaufkonzentration von meist über 1.000 µg/l in der Bewertungsphase im Mittel unter 50 µg/l. Für die zweistufige Anlage ergeben sich ebenfalls hohe Eliminierungsraten. Auch hier konnten in der Bewertungsphase mittlere Ablaufwerte < 50 µg/l erreicht werden (Abbildung 33).

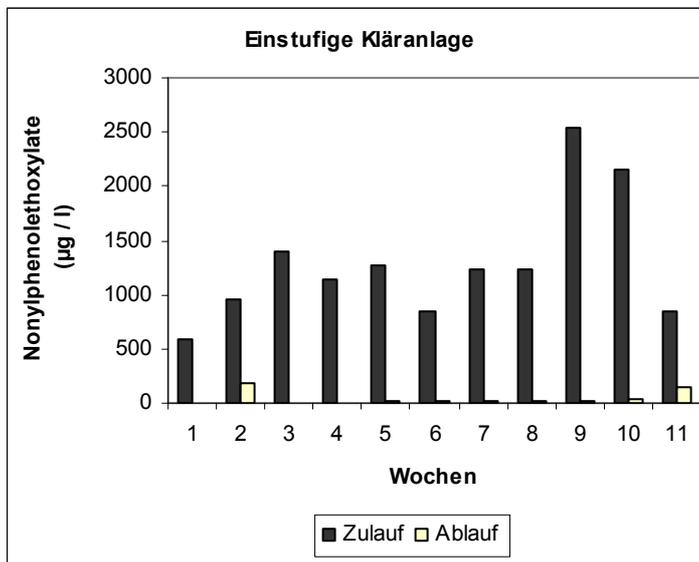


Abbildung 32: Zu- und Ablaufkonzentration von Nonylphenoethoxylaten (Summe aus Nonylphenolmono- und Nonylphenoldiethoxylat) im Abwasser der einstufigen Kläranlage

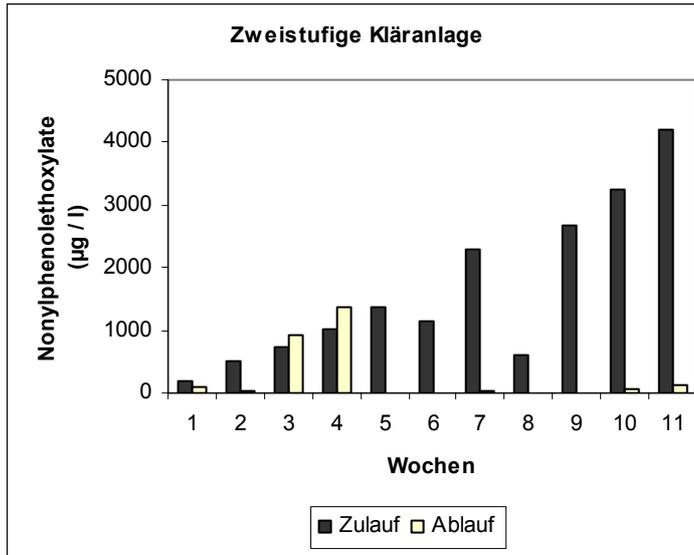


Abbildung 33: Zu- und Ablaufkonzentration von Nonylphenoethoxylaten (Summe aus Nonylphenolmono- und Nonylphenoldiethoxylat) im Abwasser der zweistufigen Kläranlage

Die Konzentration des schlammassoziierten Anteils von Nonylphenoethoxylat betrug für die einstufige Anlage im Mittel der Bewertungsphase 370 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 1.900 mg/kg TM (Tabelle 77). Die deutlichen Unterschiede werden mit hoher Wahrscheinlichkeit zumindest teilweise durch das unterschiedliche Schlammalter der beiden Reaktoren verursacht sein. In der einstufigen Anlage betrug es acht Tage, in der zweistufigen Anlage 20 Tage. Bei längerer Kontaktzeit mit dem zufließenden Abwasser können sich höhere Frachten des gefährlichen Stoffes am Schlamm anlagern.

Tabelle 77: Nonylphenoethoxylate (Summe aus Nonylphenolmono- und Nonylphenol - diethoxylat) im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Behandlungs- wochen		Nonylphenoethoxylate [mg/kg TM]										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Einstufige Anlage	Belebung	n.b.	754	1081	840	607	350	376	319	209	518	450
Zweistufige Anlage	Belebung	n.b.	1253	2163	2697	1250	1622	2410	2056	1999	1502	1805

n.b.: nicht bestimmt

In Abbildung 34 und Tabelle 78 ist die Nettoelimination von Nonylphenoethoxylaten aus dem Abwasser dargestellt.

Tabelle 78: Eliminationsrate für Nonylphenoethoxylate, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Nonylphenolmono- und -diethoxylat	96	99

In der Bewertungsphase wurde in beiden Anlagen eine fast vollständige Elimination erreicht. Die Unterschiede zwischen den Behandlungsformen (einstufig und zweistufig) sind marginal.

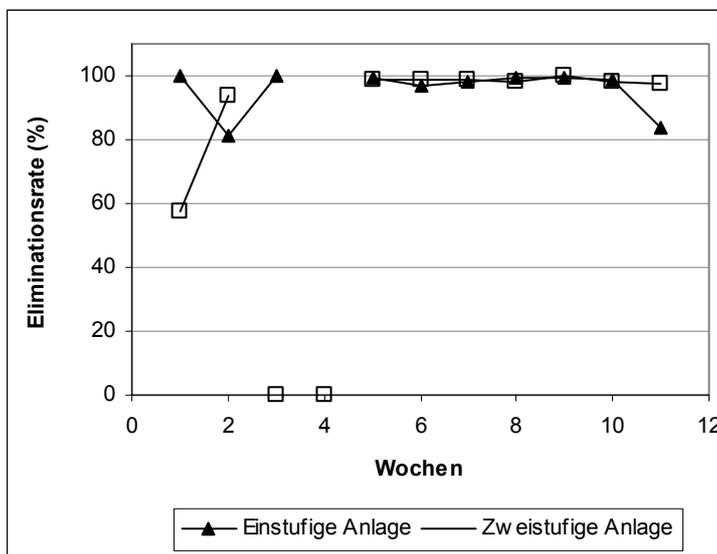


Abbildung 34: Eliminationsrate von Nonylphenoethoxylaten (Summe aus Nonylphenolmono- und Nonylphenoldiethoxylat) im Abwasser der Kläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes)

Nonylphenoethoxylate werden mit hoher Effizienz in beiden Kläranlagentypen aus dem Abwasser eliminiert. Die Substanz ist biologisch leicht abbaubar. Es ist zu vermuten, dass der biologische Abbau der Hauptweg der Elimination ist. Aufgrund ihrer Molekülstruktur besitzen Nonylphenoethoxylate im Vergleich zu Nonylphenol eine höhere Tendenz zur Schlammsorption. Aus dem mikrobiellen Metabolismus von Nonylphenoethoxylaten entsteht als ein Zwischen- oder Endprodukt Nonylphenol.

6.3.2.4 Diethylhexylphthalat (DEHP)

Die DEHP-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel für die einstufige Anlage ca. 400 µg/l für die zweistufige Anlage ca. 470 µg/l (Abbildung 35 und Abbildung 36). Damit wurde die nominale Zulaufkonzentration (500 µg/l) weitgehend realisiert.

Während der Behandlung in den beiden Belebtschlammanlagen wurde DEHP mit hoher Effizienz aus dem Abwasser eliminiert. Die Ablaufwerte lagen im Mittel der Bewertungsphase bei 53 µg/l für die einstufige und bei 6 µg/l für die zweistufige Anlage. Diese scheinbar deutlichen Unterschiede sollten nicht überbewertet werden, da der Stichprobenumfang gering und die Schwankungsbreite der Werte relativ hoch war.

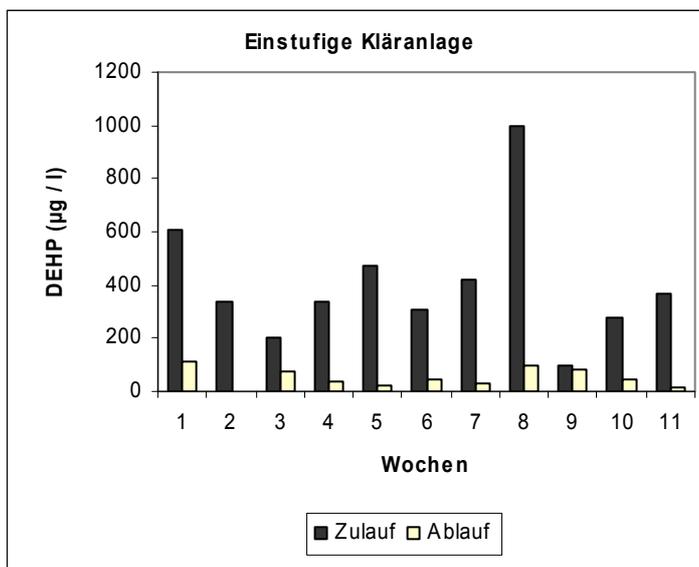


Abbildung 35: Zu- und Ablaufkonzentration von DEHP im Abwasser der einstufigen Kläranlage

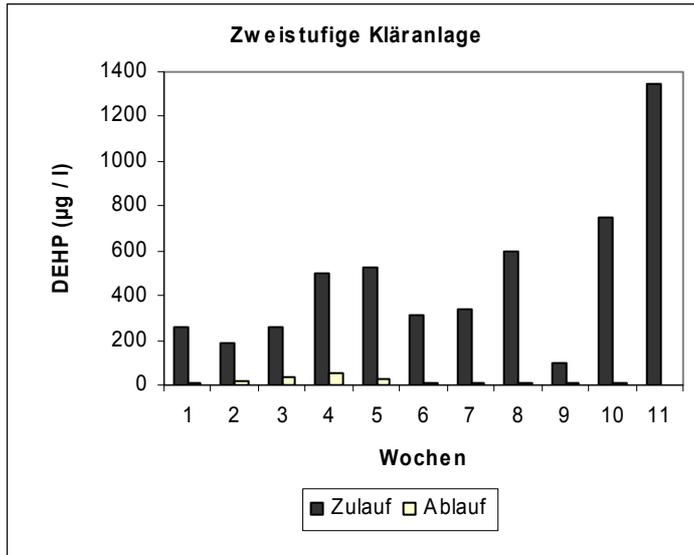


Abbildung 36: Zu- und Ablaufkonzentration von DEHP im Abwasser der zweistufigen Kläranlage

Die Schlammkonzentration von DEHP betrug für die einstufige Anlage im Mittel der Bewertungsphase 640 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 990 mg/kg TM. Tendenziell sind für die zweistufige Anlage ansteigende DEHP-Schlammkonzentrationen festzustellen (Tabelle 79). Verursacht wird dieser Effekt wahrscheinlich durch das höhere Schlammalter der Anlage.

Tabelle 79: DEHP-Gehalt im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Wochen		DEHP [mg/kg TM]										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Einstufige Anlage	Belebung	n.b.	580	590	600	110	370	210	720	740	1002	820
Zweistufige Anlage	Belebung	n.b.	250	247	245	398	350	270	1010	1421	1530	1380

n.b.: nicht bestimmt

Die Eliminationsleistung der Reaktoren betrug für die einstufige Anlage ca. 90 % (bei Nichtberücksichtigung des Ausreißers in der 9. Woche) und für die zweistufige Anlage 97 % (Abbildung 37, Tabelle 80).

Tabelle 80: Eliminationsrate für DEHP, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
DEHP	90	97

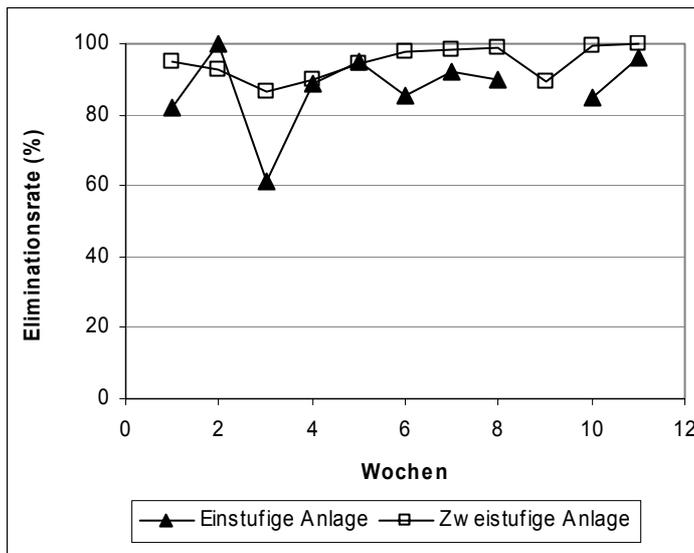


Abbildung 37: Eliminationsrate von DEHP im Abwasser der Kläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes). Der Messwert der 9. Woche der einstufigen Anlage wurde als Ausreißer eliminiert.

DEHP wird mit hoher Eliminationsrate im Verlauf der Kläranlagenpassage aus dem Abwasser entfernt. Die Unterschiede zwischen der einstufigen und der zweistufigen Anlage sind gering, tendenziell werden jedoch in der zweistufigen Anlage höhere Eliminationsleistungen erzielt. DEHP neigt aufgrund seiner Molekülstruktur zur Sorption an den Klärschlamm. Dieser Eliminationspfad ist von Bedeutung.

6.3.2.5 Bisphenol A

Bisphenol-A wurde in mehreren Versuchen verwendet. Die hier dargestellten Ergebnisse aus Versuchsdurchlauf F bestätigen im Wesentlichen die vorausgegangenen Untersuchungen. Die Bisphenol-A-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel des Bewertungszeitraumes (6. - 11. Woche) 38 µg/l für die einstufige Anlage und 37 µg/l für die zweistufige Anlage (Abbildung 38 und Abbildung 39). Die nominale Zulaufkonzentration wurde damit erreicht. Während der Be-

handlung in den beiden Belebtschlammanlagen wurde Bisphenol A mit sehr hohen Raten aus dem Abwasser eliminiert. Die Bisphenol A Ablaufwerte lagen im Mittel bei 2 µg/l für die einstufige und bei 3 µg/l für die zweistufige Anlage. Unterschiede bezüglich der Behandlungsart (einstufig/zweistufig) sind nicht festzustellen.

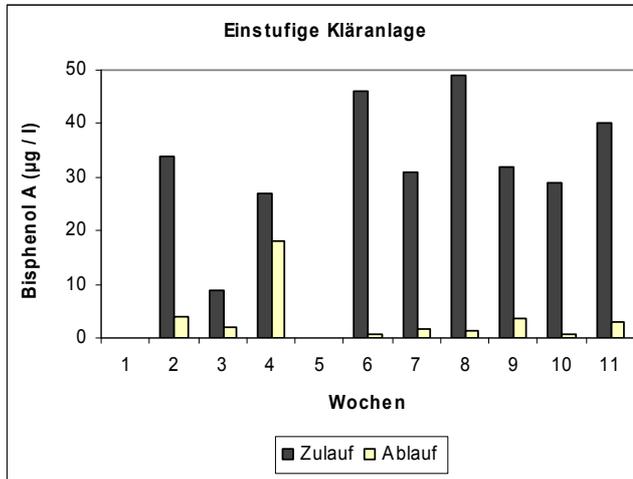


Abbildung 38: Zu- und Ablaufkonzentration von Bisphenol A in der einstufigen Kläranlage

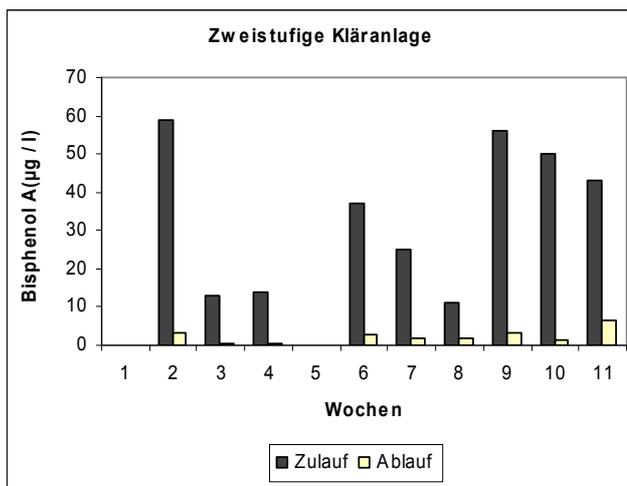


Abbildung 39: Zu- und Ablaufkonzentration von Bisphenol A in der zweistufigen Kläranlage

Die Eliminationsleistung der Anlagen war hoch und betrug in der Bewertungsphase ab der 6. Woche 85 bzw. 93 % (Abbildung 40, Tabelle 81).

Tabelle 81: Eliminationsrate für Bisphenol A, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Bisphenol A	85	93

Wesentliche Unterschiede im Eliminationsverhalten zwischen den beiden Anlagen wurden nicht festgestellt.

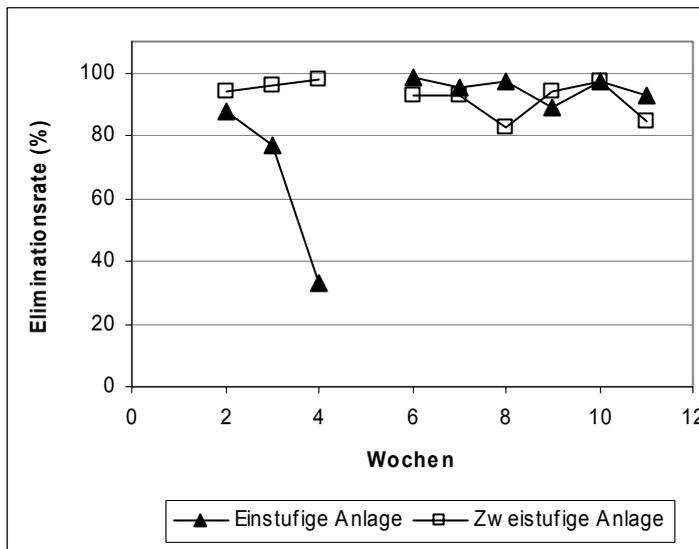


Abbildung 40: Eliminationsrate von Bisphenol A im Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes)

Die Konzentration des schlammassoziierten Anteils von Bisphenol A betrug für die einstufige Anlage im Mittel der Bewertungsphase 2 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 1 mg/kg TM. Während des Bewertungszeitraumes ergaben sich keine Hinweise auf tendenziell fallende oder steigende Schlammgehalte.

Tabelle 82: Gehalt von Bisphenol A im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Behandlungswochen		Bisphenol A [mg/kg TM]										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Einstufige Anlage	Belebung	n.b.	7,2	2,0	5,7	n.b.	0,5	1,9	0,3	8,4	1,1	0,4
Zweistufige Anlage	Belebung	n.b.	4,1	1,8	2,2	n.b.	0,6	1,5	0,5	3,5	0,8	0,3

n.b.: nicht bestimmt

In den Untersuchungen bestätigte sich, dass Bisphenol A mit hoher Effizienz aus dem Abwasser eliminiert wird. Wesentlich Unterschiede zwischen der einstufigen und der zweistufigen Reaktor-konfiguration treten nicht auf. Bisphenol A ist biologisch abbaubar. Es ist zu vermuten, dass der mikrobielle Katabolismus einen Hauptweg der Bisphenol-A-Eliminierung in Kläranlagen darstellt.

6.3.2.6 Estron

Die Versuche zum Eliminierungsverhalten der Estrogene wurden mehrfach durchgeführt, da anfänglich Probleme bei der Analytik der Schlammgehalte auftraten. Aufgrund der nur im begrenzten Umfang zur Verfügung stehenden Probenmenge (Wochenmischproben), musste die Analytik angepasst werden.

Die nominale Zulaufkonzentration für Estron ($10 \mu\text{g/l}$) wurde nicht erreicht. In der Regel waren die Zulaufwerte um ca. 70 % geringer. Die Differenzen zur Sollkonzentration resultieren mit hoher Wahrscheinlichkeit aus systematischen Fehlern bei der Regulierung der geringen Volumenströme der konzentrierten Nährlösung sowie aus dem Metabolismus der Targets substanz während der Schlauchpassage vom Vorratsgefäß zum Anlagenzulauf. Insgesamt sind die nachgewiesenen Estron-Zulaufkonzentrationen (ca. $3 \mu\text{g/l}$) für eine Prozessbewertung ausreichend und belastbar.

Im Verlauf der Behandlung in der einstufigen Anlage wurde Estron weitgehend eliminiert (Abbildung 41). Die Ablaufwerte für diesen Reaktor lagen im Bewertungszeitraum ab der 6. Woche im Mittel bei $0,2 \mu\text{g/l}$. In der zweistufigen Anlage lagen die Ablaufwerte häufig unter der Bestimmungsgrenze. In der Bewertungsphase wurde ein mittlerer Ablaufwert von $0,1 \mu\text{g/l}$ erreicht (Abbildung 41).

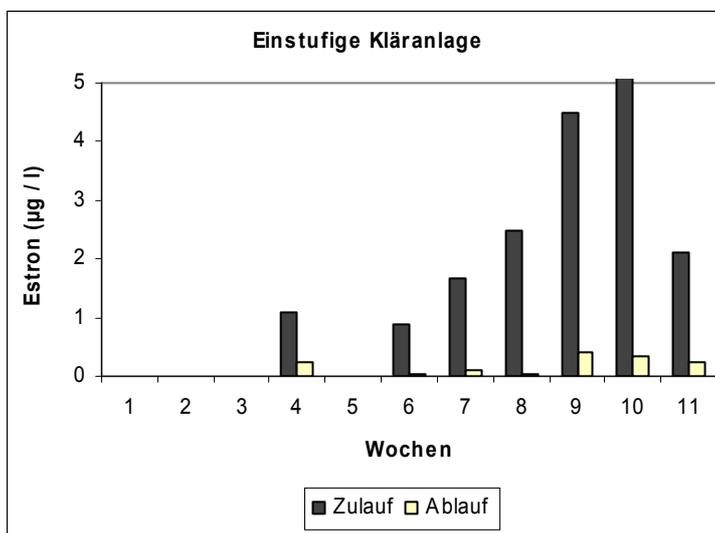


Abbildung 41: Zu- und Ablaufkonzentration von Estron in der einstufigen Kläranlage

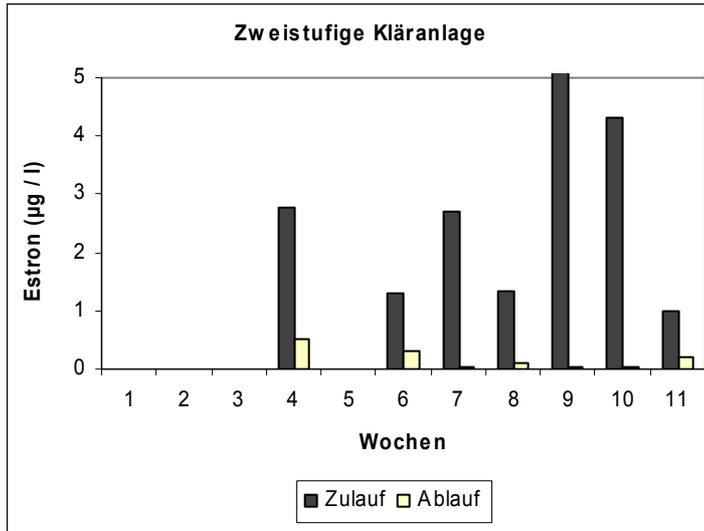


Abbildung 42: Zu- und Ablaufkonzentration von Estron in der zweistufigen Kläranlage

Die Estron-Schlammgehalte sind in Tabelle 83 dargestellt. Im einstufigen Reaktor traten von der 6. bis 11. Woche mittlere Schlammgehalte von 0,2 mg/kg TM auf. Im Vergleich dazu waren die Schlammgehalte in der zweistufigen Anlage mit 0,3 mg/kg TM geringfügig höher.

Tabelle 83: Gehalt von Estron im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Behandlungswochen		Estron [mg/kg TM]										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Einstufige Anlage	Belebung	n.b.	n.b.	n.b.	0,2	n.b.	0,1	< 0,1	0,4	< 0,1	0,6	0,3
Zweistufige Anlage	Belebung	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,1	n.b.	< 0,1	< 0,1	0,6	< 0,1	0,9	< 0,1

n.b.: nicht bestimmt

Die Eliminationsleistung der Reaktoren betrug in der Bewertungsphase für die einstufige Anlage ca. 94 % und für die zweistufige Anlage 91 % (Abbildung 43, Tabelle 84).

Tabelle 84: Eliminationsrate für Estron, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Estron	94	91

Wesentliche Unterschiede zwischen der ein- und der zweistufigen Anlage sind nicht feststellbar.

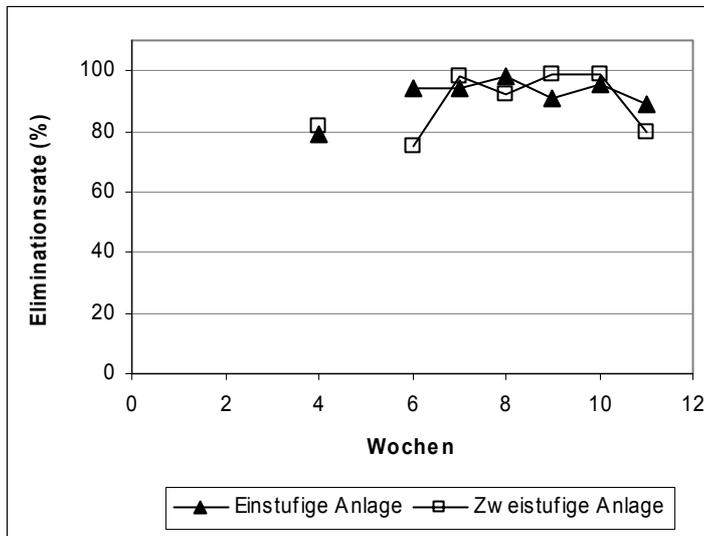


Abbildung 43: Eliminationsrate von Estron im Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes) während der Bewertungsphase (6. - 11. Woche)

Im Laborversuch konnte bestätigt werden, dass das natürliche Hormon Estron mit hoher Rate aus dem Abwasser eliminiert wird. In der Natur gibt es eine Vielzahl von Mikroorganismen, die zum Abbau von Estron befähigt sind. Es ist deshalb zu vermuten, dass der biologische Abbau einen Haupteliminationspfad der Estron-Eliminierung bildet.

6.3.2.7 17 β -Estradiol

Im Wesentlichen werden die Aussagen für Estron durch die Untersuchungen von 17 β -Estradiol bestätigt. Zu berücksichtigen ist, dass die Zulaufwerte der Wochenmischproben relativ stark schwankten. Damit ist die Bewertung der Eliminationsprozesse erschwert.

Die nominale Zulaufkonzentration für 17 β -Estradiol (10 $\mu\text{g/l}$) wurde annähernd erreicht. In der einstufigen Anlage wurden Zulaufwerte von 6 $\mu\text{g/l}$ gemessen, in der zweistufigen Anlage betrug der Wert 5 $\mu\text{g/l}$ (Abbildung 44 und Abbildung 45).

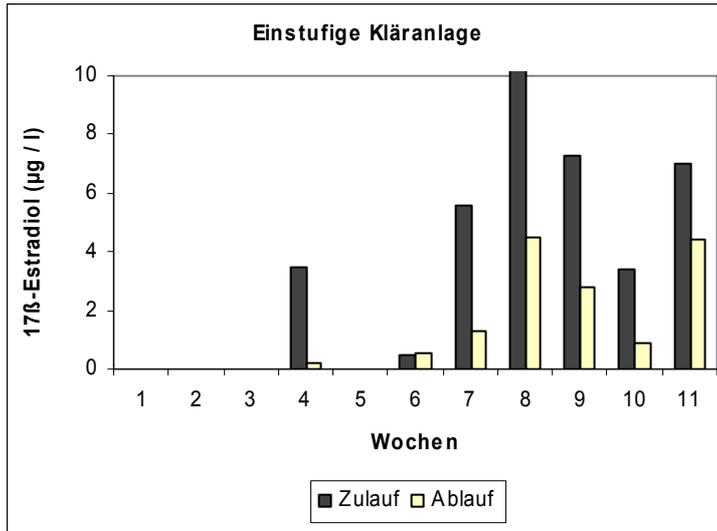


Abbildung 44: Zu- und Ablaufkonzentration von 17β-Estradiol in der einstufigen Kläranlage

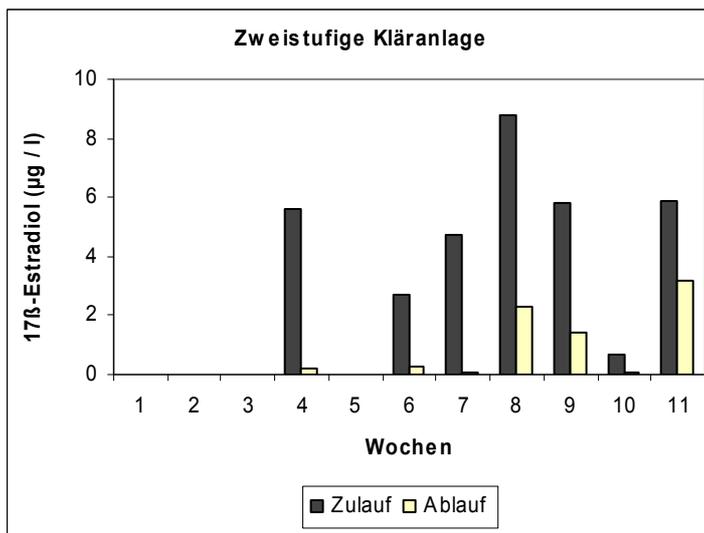


Abbildung 45: Zu- und Ablaufkonzentration von 17β-Estradiol in der zweistufigen Kläranlage

Im Verlauf der Behandlung wurde 17β-Estradiol in beiden Reaktoren mit hoher Rate eliminiert. Der mittlere Ablaufwert für den einstufigen Reaktor lag im Bewertungszeitraum ab der 6. Woche bei 2,4 µg/l, für den zweistufigen Reaktor bei 1,2 µg/l. Der Konzentrationsbereich für 17β-Estradiol im Ablauf ist damit ca. zehnfach höher im Vergleich zu den korrespondierenden Werten von Estron. Die 17β-Estradiol-Schlammgehalte sind in Tabelle 85 dargestellt. In der einstufigen Anlage traten ab der 6. Woche mittlere Schlammgehalte von 0,8 mg/kg TM auf. Im Vergleich dazu waren die Schlammgehalte in der zweistufigen Anlage mit 0,6 mg/kg nur unwesentlich verschieden.

Tabelle 85: Gehalt von 17 β -Estradiol im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Behandlungswochen		17 β -Estradiol [mg/kg TM]										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Einstufige Anlage	Belebung	n.b.	n.b.	n.b.	1,4	n.b.	0,4	< 0,1	0,4	1,2	1,6	0,5
Zweistufige Anlage	Belebung	n.b.	n.b.	n.b.	0,6	n.b.	0,5	< 0,1	0,4	0,7	< 0,1	0,6

n.b.: nicht bestimmt

Die mittlere Eliminationsleistung der Reaktoren in der Bewertungsphase betrug für die einstufige Anlage 62 % und für die zweistufige Anlage 78 % (Abbildung 46, Tabelle 86).

Tabelle 86: Eliminationsrate für 17 β -Estradiol, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
17 β -Estradiol	62	78

In diesen Werten sind Ausreißer eliminiert (6. Woche, einstufige Anlage). Tendenziell werden in der zweistufigen Anlage etwas höhere Eliminationsraten erzielt als in der einstufigen Anlage.

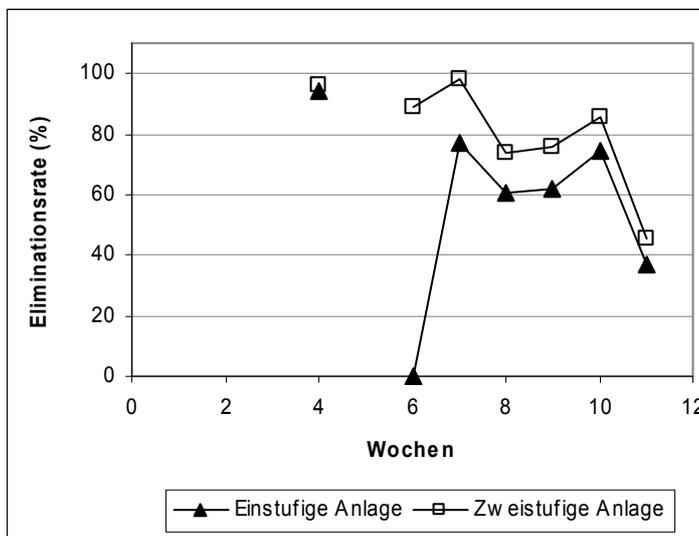


Abbildung 46: Eliminationsrate von 17 β -Estradiol im Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes)

17 β -Estradiol ist eine natürlich vorkommende Verbindung mit hormoneller Aktivität. Es konnte bestätigt werden, dass die Substanz mit hoher Rate aus dem Abwasser eliminiert wird. Im Vergleich zum Estron sind jedoch die Eliminationsraten geringer. Außerdem treten tendenziell höhere Schlammgehalte auf. Es konnten keine wesentlichen Unterschiede im Eliminationsverhalten von 17 β -Estradiol in der einstufigen und zweistufigen Anlage gefunden werden.

6.3.2.8 17 α -Ethinylestradiol

Auch die Untersuchungen von 17 α -Ethinylestradiol bestätigten weitgehend die Aussagen der Versuche, die mit den beiden anderen Estrogenen durchgeführt wurden.

Die nominale Zulaufkonzentration für 17 α -Ethinylestradiol (10 $\mu\text{g/l}$) wurde nicht erreicht. In der Regel waren die Zulaufwerte um ca. 50 % geringer. Insgesamt sind die nachgewiesenen 17 α -Ethinylestradiolkonzentrationen (ca. 5 $\mu\text{g/l}$) jedoch für eine Prozessbewertung ausreichend und belastbar.

Im Verlauf der Behandlung wurde 17 α -Ethinylestradiol aus dem Abwasser eliminiert (Abbildung 47 und Abbildung 48). Die Ablaufwerte für den einstufigen Reaktor lagen im Bewertungszeitraum ab der 6. Woche im Mittel bei 2 $\mu\text{g/l}$ (nach Ausreißereliminierung). In der zweistufigen Anlage wurden ebenfalls mittlere Ablaufwerte von 2 $\mu\text{g/l}$ realisiert (nach Ausreißereliminierung).

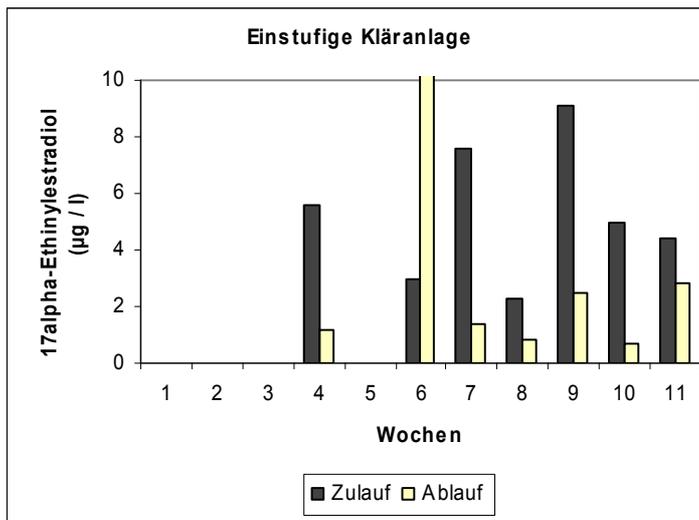


Abbildung 47: Zu- und Ablaufkonzentration von 17 α -Ethinylestradiol in der einstufigen Kläranlage

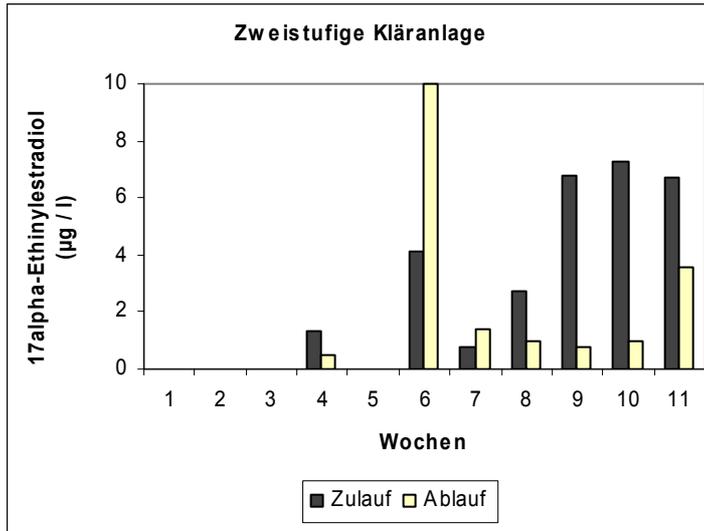


Abbildung 48: Zu- und Ablaufkonzentration von 17α-Ethinylestradiol in der zweistufigen Kläranlage

Die Eliminationsleistung der Anlagen für 17α-Ethinylestradiol war niedriger im Vergleich zum Estron. In der Bewertungsphase ab der 6. Woche betrug sie 68 bzw. 71 % (nach Ausreißereliminierung). Wesentliche Unterschiede im Eliminationsverhalten zwischen den beiden Anlagen wurden nicht festgestellt (Abbildung 49).

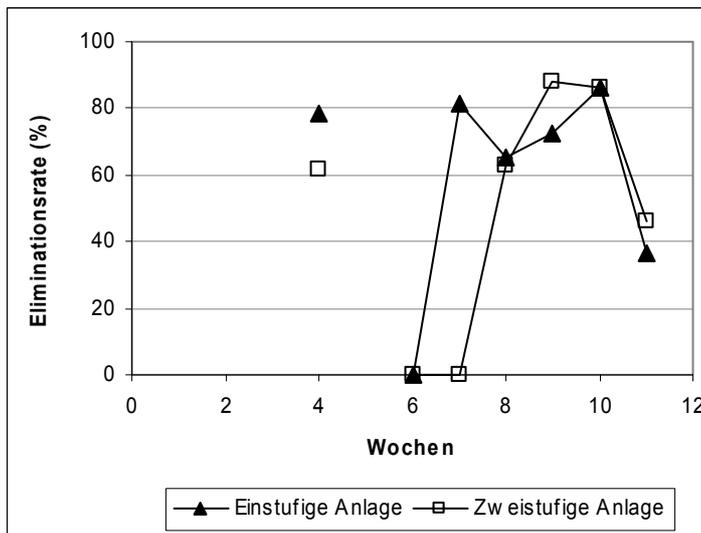


Abbildung 49: Eliminationsrate von 17α-Ethinylestradiol im Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes)

Die 17 α -Ethinylestradiol-Schlammgehalte sind in Tabelle 87 dargestellt. Im einstufigen und zweistufigen Reaktor traten ab der 6. Woche mittlere Schlammgehalte von 0,4 mg/kg TM auf.

Tabelle 87: Gehalt von 17 α -Ethinylestradiol im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Behandlungswochen		17 α -Ethinylestradiol [mg/kg TM]										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Einstufige Anlage	Belebung	n.b.	n.b.	n.b.	0,6	n.b.	1,0	0,3	0,1	0,4	0,2	0,6
Zweistufige Anlage	Belebung	n.b.	n.b.	n.b.	0,7	n.b.	0,2	0,7	< 0,1	< 0,1	0,3	< 0,1

n.b.: nicht bestimmt

17 α -Ethinylestradiol wurde sowohl in der einstufigen Anlage als auch im zweistufigen Reaktor mit Eliminierungsraten von ca. 70 % eliminiert (Tabelle 88). Die Schlammsorption der wasserlöslichen Substanz ist gering, sodass gewisse Anteile des Stoffes die Anlagen über den Ablauf verlassen.

Tabelle 88: Eliminationsrate für 17 α -Ethinylestradiol, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
17 α -Ethinylestradiol	68	71

17 α -Ethinylestradiol ist keine natürlich vorkommende Substanz. Der biologische Abbaugrad des Stoffes mit hormoneller Aktivität ist geringer als der von Estron.

6.3.2.9 Pentabromdiphenylether

Das für die Versuche verwendete Isomer 2,2',4,4',5-PentaBDE wurde der Nährlösung in einer nominalen Konzentration von 50 μ g/l zugesetzt. Im Anlagenzulauf konnten innerhalb der ersten vier Beprobungen jedoch nur Konzentrationen von 1 - 3 μ g/l nachgewiesen werden, das sind weniger als 5 % des zu erwartenden Wertes. Im Anlagenablauf wurde 2,2',4,4',5-PentaBDE einmal mit 1,5 μ g/l nachgewiesen, bei den restlichen Analysen lag die Verbindung unterhalb der Bestimmungsgrenze (Tabelle 89).

Tabelle 89: Gehalt von 2,2',4,4',5-PentaBDE im Zulauf der ein- und der zweistufigen Anlage (Nominalzulaufkonzentration: 50 µg/l)

Behandlungs- woche	2,2',4,4',5-PentaBDE [µg/l]			
	Einstufige Anlage		Zweistufige Anlage	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
2	0,8	< 0,1	2,2	< 0,1
3	2,6	1,5	1,8	< 0,1
4	0,7	< 0,1	< 0,1	0,7
5	1,6	< 0,1	0,5	0,3

In Schlammproben war 2,2',4,4',5-PentaBDE nur in Spuren nachweisbar (Tabelle 90). Eine Bilanz von Zu- und Ablaufwerten als Basis für Aussagen zur Eliminierung der Substanz während der Abwasserbehandlung war damit nicht möglich.

Tabelle 90: Gehalt von 2,2',4,4',5-PentaBDE im Schlamm der ein- und der zweistufigen Anlage

Behandlungswochen		2,2',4,4',5-PentaBDE [mg/kg TM]			
		2	3	4	5
Einstufige Anlage	Belebung	0,6	< 0,1	0,2	< 0,1
Zweistufige Anlage	Belebung	< 0,1	0,3	< 0,1	< 0,1
	Denitrifikation	0,2	0,5	< 0,1	< 0,1

Wahrscheinlich wird 2,2',4,4',5-PentaBDE in der synthetischen Nährlösung nicht vollständig gelöst. Die Wasserlöslichkeit der Substanz beträgt ca. 2 µg/l. Der Nährlösung zugesetzt wurde Pentabromdiphenylether in einer Konzentration von 50 µg/l. Diese erhöhte Konzentration erschien erforderlich, um einen ausreichenden Abstand der Zulaufkonzentration zur Bestimmungsgrenze der Verbindung zu haben, die matrixabhängig bei 0,1 bis 1 µg/l liegt. Die geringe Wiederfindungsrate der zugesetzten Substanz könnte mit ihrer niedrigen Wasserlöslichkeit und ihrem lipophilen Charakter in Zusammenhang stehen. Der log K_{OW}-Wert von PentaBDEs beträgt ca. 6,5 bis 7,0. Solche Verbindungen besitzen eine ausgeprägte Tendenz zur Sorption an Oberflächen. Möglicherweise wurde PentaBDE auf dem Weg vom Vorratsbehälter zum Anlageneinlauf an den Kunststoffoberflächen der Schläuche (Siliconschlauchmaterial) und Förderleitungen (Glas und Polypropylen) festgelegt. Diese vermutete Sorption würde die geringe PentaBDE-Konzentration schon vor dem Einlauf in die Anlage erklären.

6.3.2.10 Mecoprop

Die Versuche zum Eliminierungsverhalten von Mecoprop wurden mehrfach durchgeführt, da anfänglich Probleme bei der Analytik der Schlammgehalte auftraten. Aufgrund der nur im begrenzten Umfang zur Verfügung stehenden Probenmenge (Wochenmischproben) musste die Analytik angepasst werden.

Die Mecoprop-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel des Bewertungszeitraumes (6. - 11. Woche) 32 µg/l für die einstufige Anlage und 29 µg/l für die zweistufige Anlage (Abbildung 50 und Abbildung 51). Damit wurde die nominale Zulaufkonzentration des Stoffes (20 µg/l) leicht überschritten.

Während der Behandlung zeigten beide Anlagen deutliche Unterschiede im Eliminierungsverhalten von Mecoprop. In der einstufigen Anlage wurde Mecoprop anfänglich nur mit geringer Rate aus dem Abwasser eliminiert (Abbildung 50). Im Verlauf der Behandlung erhöhten sich die Eliminationsraten und näherten sich gegen Ende des Versuches den Leistungen des zweistufigen Reaktors an.

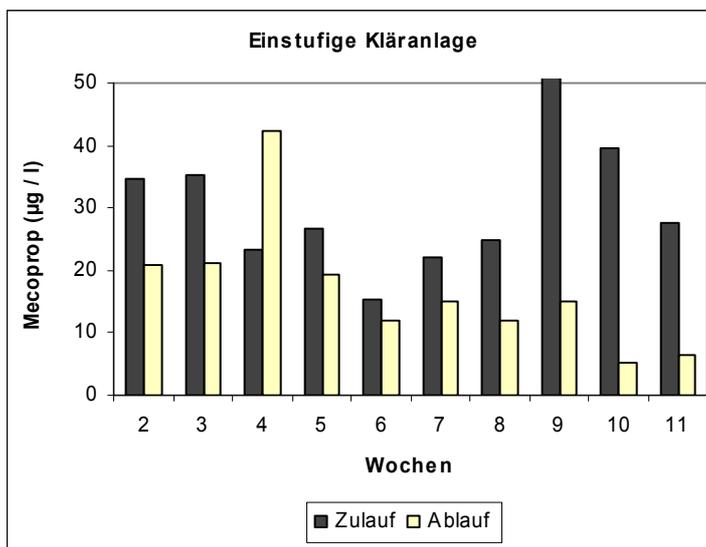


Abbildung 50: Zu- und Ablaufkonzentration von Mecoprop in der einstufigen Kläranlage

Auch in der zweistufigen Anlage erhöhte sich die Eliminationsrate im Verlauf der 11 Behandlungswochen deutlich. In der Bewertungsphase ab der 6. Woche wurden somit mittlere Eliminationsraten größer 80 % erreicht.

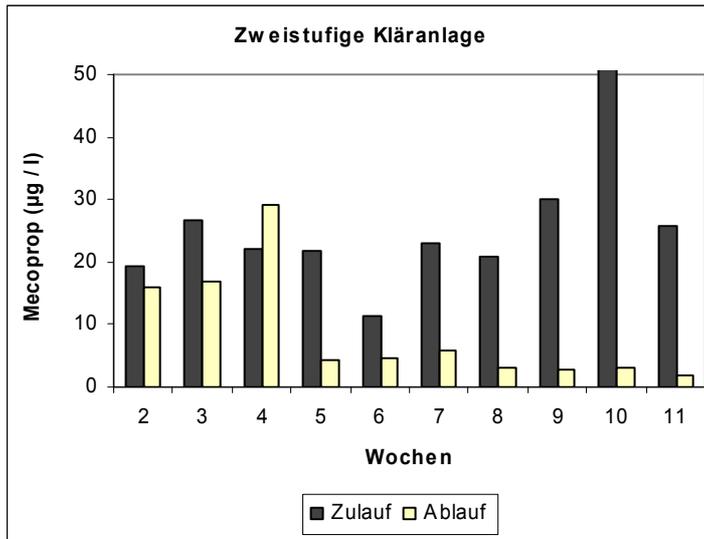


Abbildung 51: Zu- und Ablaufkonzentration von Mecoprop in der zweistufigen Kläranlage

Tabelle 91: Eliminationsrate für Mecoprop, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Mecoprop	58	83

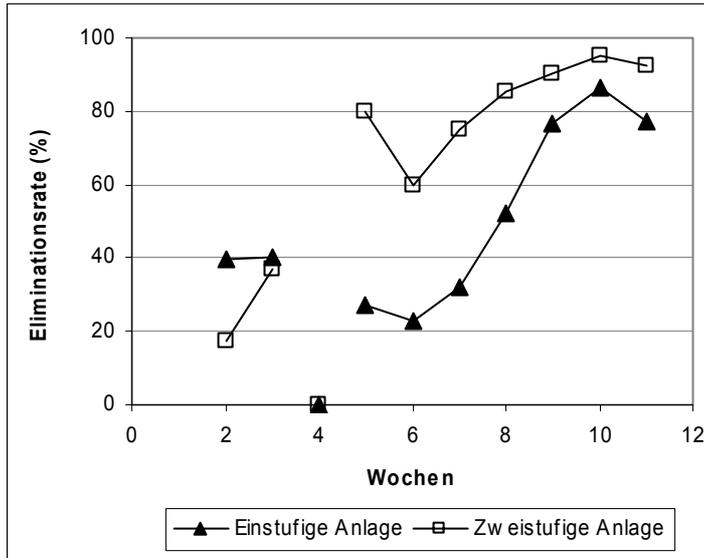


Abbildung 52: Eliminationsrate von Mecoprop im Abwasser der Laborkläranlagen während der Bewertungsphase (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes)

Die Konzentration des schlammassoziierten Anteils von Mecoprop betrug für die einstufige Anlage im Mittel der Bewertungsphase 12 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 4 mg/kg TM (Tabelle 92). Tendenziell scheint sich der Mecoprop-Schlammgehalt der zweistufigen Anlage während des Versuches zu verringern.

Tabelle 92: Gehalt von Mecoprop im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Behandlungs- wochen		Mecoprop [mg/kg TM]									
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Einstufige Anlage	Belebung	10	15	7,0	23	19	9,2	18	12	6,3	8,8
Zweistufige Anlage	Belebung	6,8	5,2	7,4	3,6	5,2	2,8	7,2	2,3	1,8	1,3
	Denitrifikation	10	8,6	15	6,8	7,3	2,1	5,5	2,0	7,9	1,9

Bei den Eliminationsversuchen mit Mecoprop trat der interessante Effekt auf, dass sich innerhalb der Versuchsperiode von 11 Wochen die Eliminationsleistung deutlich erhöhte. Die anfänglich ausgeprägten Unterschiede zwischen der einstufigen Anlage (geringe Elimination) und der zweistufigen Anlage (hohe Elimination) nivellierten sich gegen Ende des Versuches.

Mecoprop ist ein Herbizid vom Phenoxyessigsäure-Typ. Diese Verbindungen sind in der Umwelt mehr oder weniger schnell biologisch abbaubar. Viele Bakterien und Pilze sind zum Abbau bzw. zur Biotransformation der Substanz befähigt. Es besteht somit die Vermutung, dass sich in den Kläran-

lagen Mikroorganismen bevorzugt vermehrt und angereichert haben, die zum biologischen Abbau oder zur Biotransformation von Mecoprop befähigt sind. Das würde die relativ schnelle Ertüchtigung der Eliminationsleistung des einstufigen Reaktors erklären können.

6.3.2.11 Dichlorprop

Dichlorprop gehört wie das strukturverwandte Mecoprop zu den Phenoxyessigsäure-Herbiziden. Die Grundzüge der Elimination in den Kläranlagen sind ebenfalls ähnlich.

Die Dichlorprop-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel des Bewertungszeitraumes (5. - 11. Woche) 3 µg/l für die einstufige Anlage und für die zweistufige Anlage. Damit wurde die nominale Zulaufkonzentration des Stoffes (10 µg/l) nicht erreicht.

Im Verlauf der Behandlung wurde Dichlorprop in beiden Reaktoren mit geringerer Rate eliminiert (Abbildung 53 und Abbildung 54). Der mittlere Ablaufwert für den einstufigen Reaktor lag im Bewertungszeitraum bei 2,1 µg/l, für den zweistufigen Reaktor bei 2,3 µg/l. Im Mittel verlassen mehr als 60 % der Zulaufkonzentration die Reaktoren über den Abfluss.

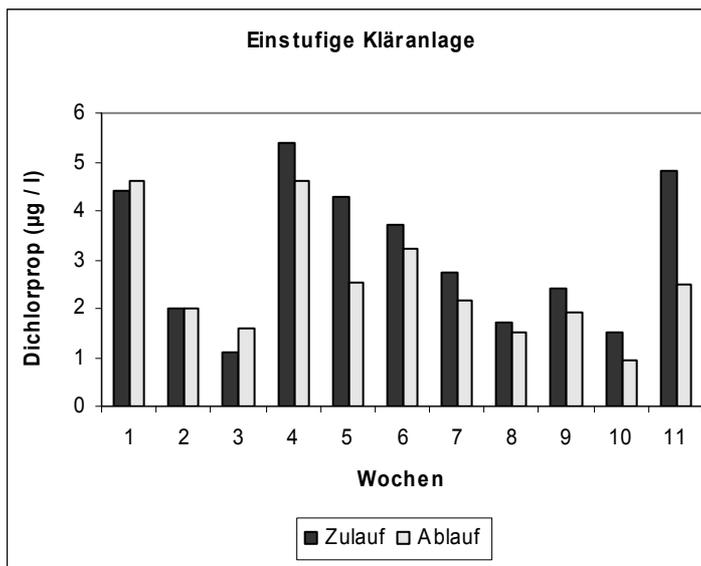


Abbildung 53: Zu- und Ablaufkonzentration von Dichlorprop in der einstufigen Kläranlage

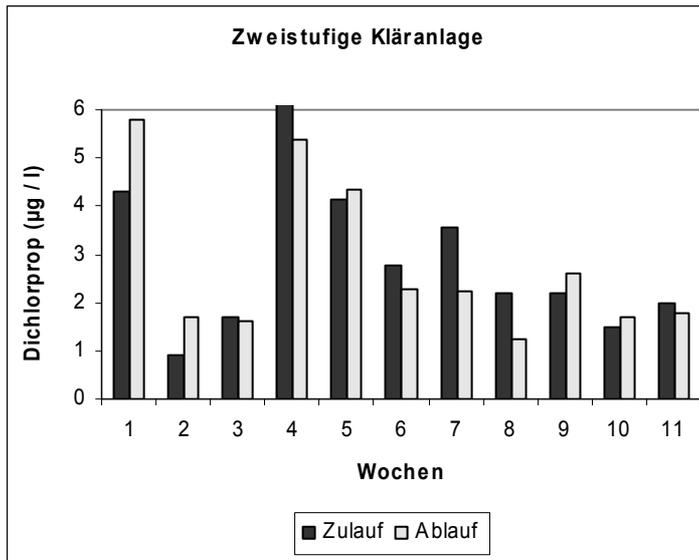


Abbildung 54: Zu- und Ablaufkonzentration von Dichlorprop in der zweistufigen Kläranlage

Die mittlere Eliminationsleistung der Reaktoren in der Bewertungsphase betrug für die einstufige Anlage 28 % und für die zweistufige Anlage 27 % (Abbildung 55,

Tabelle 93).

Tabelle 93: Eliminationsrate für Dichlorprop, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Dichlorprop	28	27

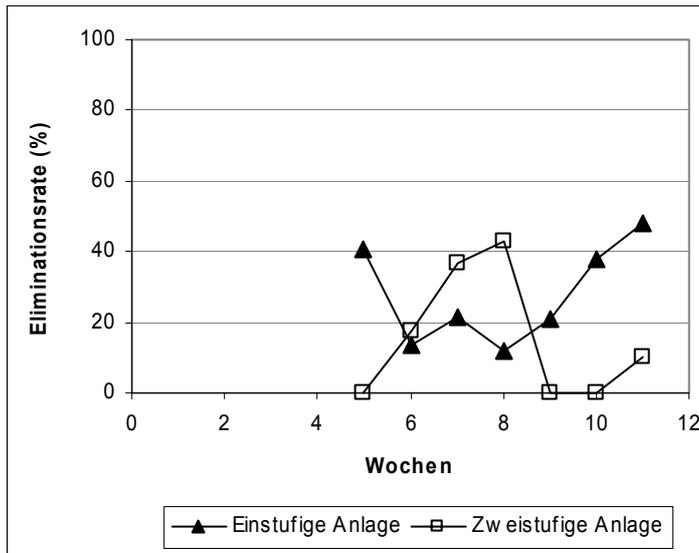


Abbildung 55: Eliminationsrate von Dichlorprop aus dem Abwasser der Laborkläranlagen während der Bewertungsphase (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes)

Die Konzentration des schlammassoziierten Anteils von Dichlorprop betrug für die einstufige Anlage im Mittel der Bewertungsphase 10 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 16 mg/kg TM. Der Schlammgehalt beider Anlagen bleibt während des Versuchsdurchlaufes relativ konstant.

Tabelle 94: Gehalt von Dichlorprop im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Beprobungswoche	Dichlorprop [mg/kg TM]									
	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
Einstufige Anlage	n.b.	n.b.	13	7,5	11	13	9,2	7,3	17	7,5
Zweistufige Anlage	n.b.	7,3	13	3,8	14	9,0	12	32	12	17

n.b.: nicht bestimmt

Für Dichlorprop wurden geringe Eliminationsraten gemessen. Ein hoher Anteil der Schadstofffracht verlässt die Kläranlage unbeeinflusst. Dichlorprop besitzt eine hohe Wasserlöslichkeit und eine geringe Affinität zu den hydrophoben Oberflächen des Schlammes. Der Entzug des gefährlichen Stoffes über den Schlammaustrag ist deshalb nicht erheblich.

Im Gegensatz zu Mecoprop konnte keine Erhöhung der Eliminationsleistung während des 11-wöchigen Versuchsdurchlaufes ermittelt werden. Es ist nicht auszuschließen, dass dieser Anpassungseffekt erst nach einem längeren Zeitraum auftritt.

6.3.2.12 Bentazon

Bentazon ist ebenfalls ein Herbizid der Phenoxyessigsäure-Gruppe. Die Grundzüge der Elimination in den Kläranlagen stimmen weitgehend mit den beiden anderen Herbiziden überein. Bei den Versuchen mit Bentazon und MCPA traten Probleme bei der Bestimmung der Schlammgehalte auf. Mit der verfügbaren Analytik konnten keine verwertbaren Daten zur schlammassoziierten Konzentration der Stoffe ermittelt werden. Die weiteren Ausführungen beschränken sich deshalb auf den Verbleib der Herbizide in der Wasserphase.

Die Bentazon-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel des Bewertungszeitraumes (5. - 11. Woche) 2,5 µg/l für die einstufige Anlage und 4,4 µg/l für die zweistufige Anlage. Damit wurde die nominale Zulaufkonzentration des Stoffes (10 µg/l) nicht erreicht.

Die Eliminierung von Bentazon aus dem Abwasser war gering (Abbildung 56 und Abbildung 57). Der mittlere Ablaufwert für den einstufigen Reaktor lag im Bewertungszeitraum bei 3,9 µg/l, für den zweistufigen Reaktor ebenfalls bei 3,9 µg/l. Im Mittel verlassen mehr als 80 % der Zulaufkonzentration die Kläranlagen über den Abfluss.

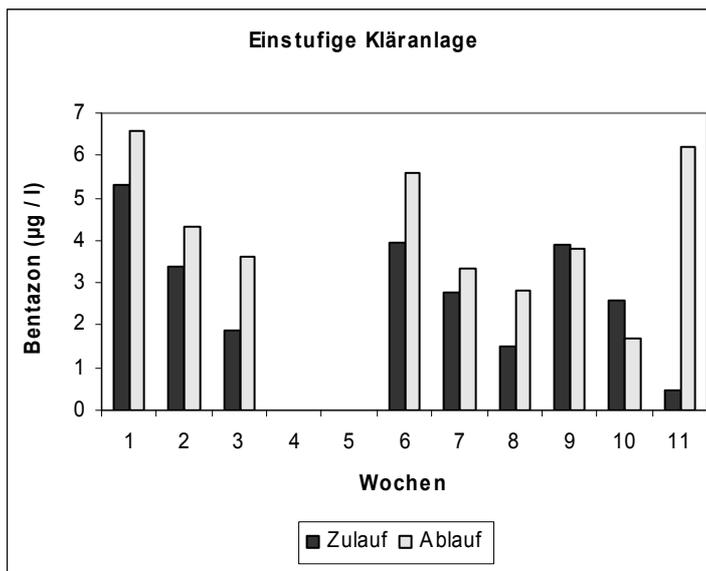


Abbildung 56: Zu- und Ablaufkonzentration von Bentazon in der einstufigen Kläranlage

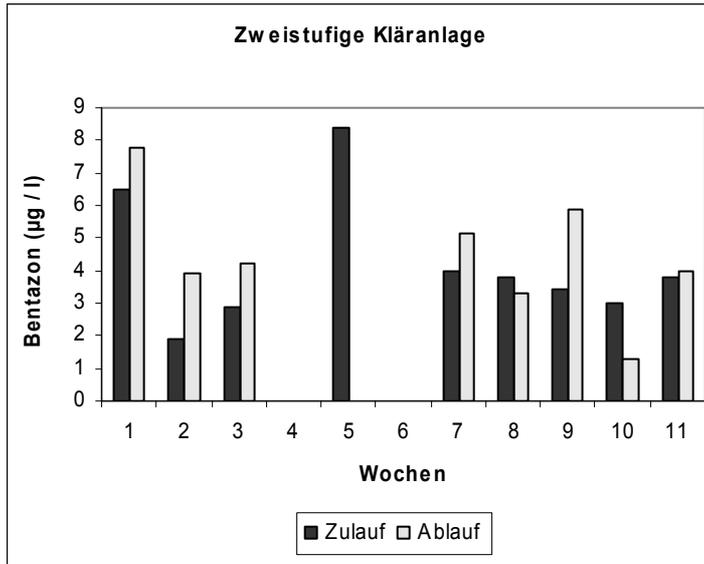


Abbildung 57: Zu- und Ablaufkonzentration von Bentazon in der zweistufigen Kläranlage

Die mittlere Eliminationsleistung der Reaktoren in der Bewertungsphase betrug für die einstufige Anlage 19 % und für die zweistufige Anlage 35 % (Abbildung 58, Tabelle 95).

Tabelle 95: Eliminationsrate für Bentazon, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Bentazon	19	35

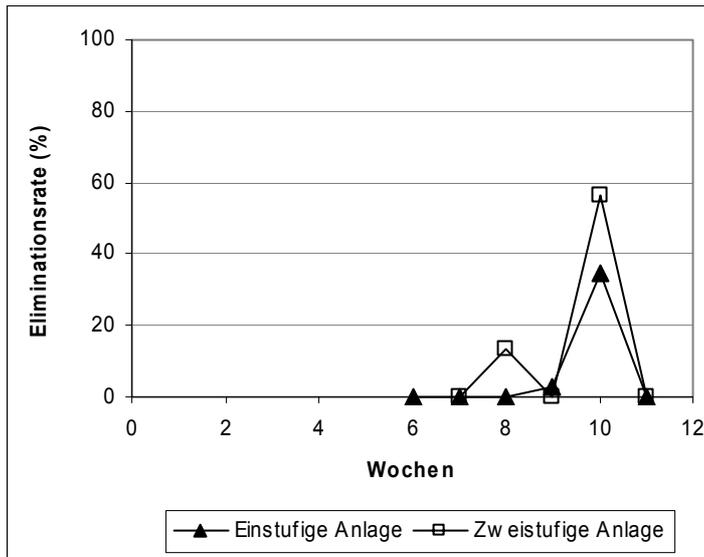


Abbildung 58: Eliminationsrate von Bentazon im Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes) während der Bewertungsphase (5. - 11. Woche)

Ein hoher Anteil der Schadstofffracht verlässt die Kläranlage unbeeinflusst. Bentazon besitzt eine hohe Wasserlöslichkeit und eine geringe Affinität zu den hydrophoben Oberflächen des Schlammes. Der Entzug des gefährlichen Stoffes über den Schlammaustrag ist deshalb nicht erheblich.

6.3.2.13 MCPA

MCPA gehört zur Gruppe der Phenoxyessigsäure-Herbizide. Wie oben für Bentazon beschrieben, war auch die MCPA-Schlammanalytik problematisch. Mit der verfügbaren Analytik konnten keine verwertbaren Daten zur schlammassoziierten Konzentration der Stoffe ermittelt werden. Die weiteren Ausführungen beschränken sich deshalb auf den Verbleib der Herbizide in der Wasserphase.

Die MCPA-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel des Bewertungszeitraumes (5. - 11. Woche) 3,3 µg/l für die einstufige Anlage und 2,6 µg/l für die zweistufige Anlage. Damit wurde die nominale Zulaufkonzentration des Stoffes (10 µg/l) nicht erreicht.

Obwohl aufgrund der stark schwankenden Werte die Interpretation erschwert ist, war die Eliminierung von MCPA aus dem Abwasser höher als bei Bentazon (Abbildung 59 und Abbildung 60). Der mittlere Ablaufwert für den einstufigen Reaktor lag im Bewertungszeitraum bei 1,4 µg/l, für den zweistufigen Reaktor bei 2,0 µg/l.

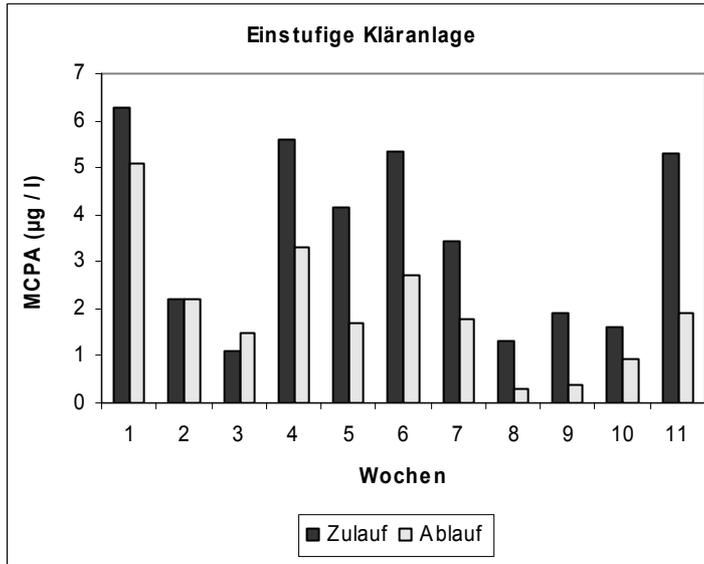


Abbildung 59: Zu- und Ablaufkonzentration von MCPA in der einstufigen Kläranlage

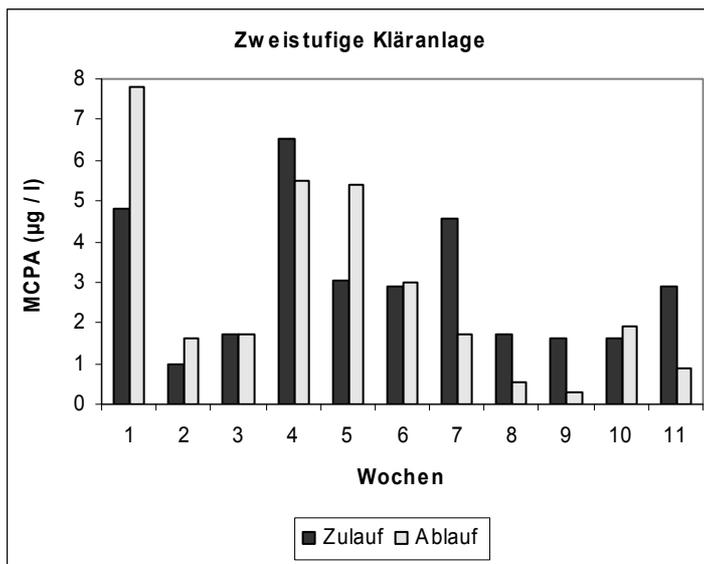


Abbildung 60: Zu- und Ablaufkonzentration von MCPA in der zweistufigen Kläranlage

Die mittlere Eliminationsleistung der Reaktoren in der Bewertungsphase betrug für die einstufige Anlage 60 % und für die zweistufige Anlage 40 % (Abbildung 61, Tabelle 96).

Tabelle 96: Eliminationsrate für MCPA, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
MCPA	60	40

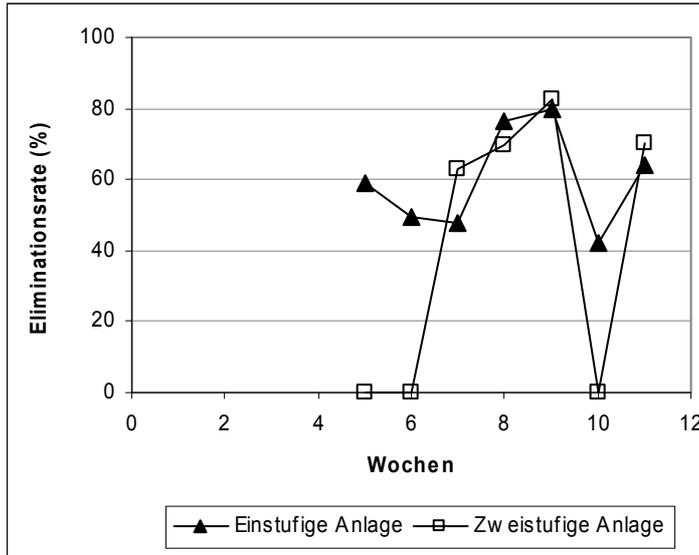


Abbildung 61: Eliminationsrate von MCPA aus dem Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes) während der Bewertungsphase (5. - 11. Woche)

Ein hoher Anteil der Schadstofffracht verlässt die Kläranlage unbeeinflusst. MCPA besitzt eine hohe Wasserlöslichkeit und eine geringe Affinität zu den hydrophoben Oberflächen des Schlammes. Der Entzug des gefährlichen Stoffes über den Schlammaustrag ist deshalb nicht erheblich.

6.3.2.14 Diclofenac

Die Diclofenac-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel des Bewertungszeitraumes (6. - 11. Woche) 14 µg/l für die einstufige Anlage und 18 µg/l für die zweistufige Anlage. Die nominale Zulaufkonzentration von 10 µg/l wurde geringfügig überschritten.

Während der Behandlung in den Anlagen wurde Diclofenac mit stark schwankenden Raten aus dem Abwasser eliminiert. Die Ablaufwerte der einstufigen Anlage lagen innerhalb der Bewertungsphase im Mittel bei 5 µg/l (Abbildung 62).

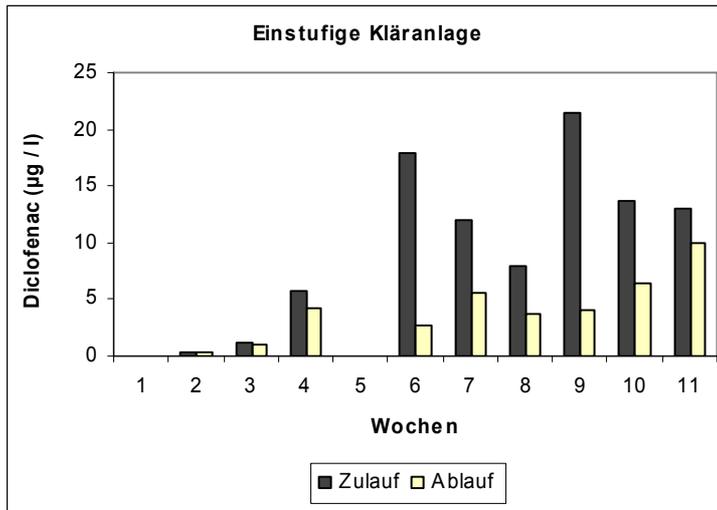


Abbildung 62: Zu- und Ablaufkonzentration von Diclofenac in der einstufigen Kläranlage

In der zweistufigen Anlage wurden mittlere Ablaufwerte von 10 µg/l innerhalb der Bewertungsphase ermittelt (Abbildung 63). Die mittlere Eliminationsleistung der Reaktoren in der Bewertungsphase betrug für die einstufige Anlage 58 % und für die zweistufige Anlage 48 % (Abbildung 64, Tabelle 97).

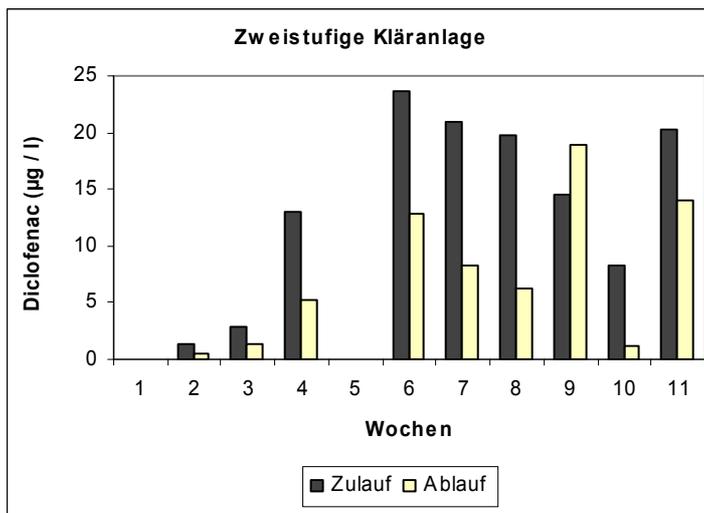


Abbildung 63: Zu- und Ablaufkonzentration von Diclofenac in der zweistufigen Kläranlage

Tabelle 97: Eliminationsrate für Diclofenac, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Diclofenac	58	48

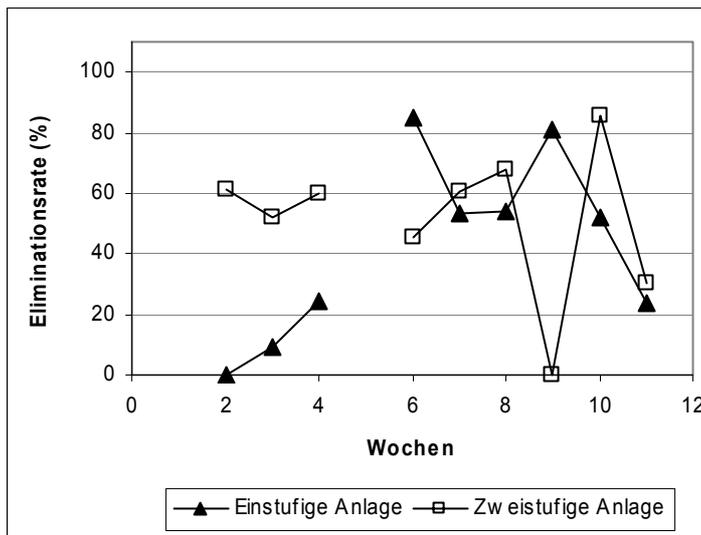


Abbildung 64: Eliminationsrate von Diclofenac im Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes). Der Wert für die 2. Woche der einstufigen Anlage und der 9. Woche der zweistufigen Anlage wurden als Ausreißer eliminiert.

Die Konzentration des schlammassoziierten Anteils von Diclofenac betrug für die einstufige Anlage im Mittel der Bewertungsphase 6,6 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 4,8 mg/kg TM (Tabelle 98). Während des Bewertungszeitraumes ergaben sich keine Hinweise auf tendenziell fallende oder steigende Schlammgehalte.

Tabelle 98: Gehalt von Diclofenac im Schlamm der ein- und der zweistufigen Anlage

Behandlungs- wochen		Diclofenac [mg/kg TM]										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Einstufige Anlage	Belebung	n.b.	2,1	13,0	1,1	n.b.	1,0	25,0	4,9	0,5	0,9	7,2
Zweistufige Anlage	Belebung	n.b.	1,7	4,8	2,6	n.b.	5,8	17,9	2,0	0,7	1,7	0,7

n.b.: nicht bestimmt

Im Laborversuch konnte gezeigt werden, dass Diclofenac mit mittleren Raten aus Abwasser eliminiert wird.

6.3.2.15 Trichlormethan

Die Trichlormethan-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel des Untersuchungszeitraumes 91 µg/l für die einstufige Anlage und 87 µg/l für die zweistufige Anlage. Damit wurde die nominale Zulaufkonzentration des Stoffes (500 µg/l) nicht erreicht. Offensichtlich und erwartungsgemäß kommt es zu einem hohen Verlust der flüchtigen Substanz im Vorratsgefäß und beim Transport zum Anlagenzulauf.

Trichlormethan wurde in beiden Anlagen mit sehr hoher Effizienz aus dem Abwasser entfernt (Abbildung 65, Abbildung 66 und Abbildung 67, Tabelle 99). Maßgeblich dürfte dafür der hohe Dampfdruck der Substanz sein. Es ist zu erwarten, dass ein erheblicher Anteil der zugeführten Targetsubstanz während der Behandlung gasförmig aus den Reaktoren ausgetragen wird. Dieser Anteil kann zwar nicht beziffert werden, dürfte aber relativ hoch sein. Der mittlere Ablaufwert für den einstufigen Reaktor lag im bei 4,4 µg/l, für den zweistufigen Reaktor bei 2,7 µg/l.

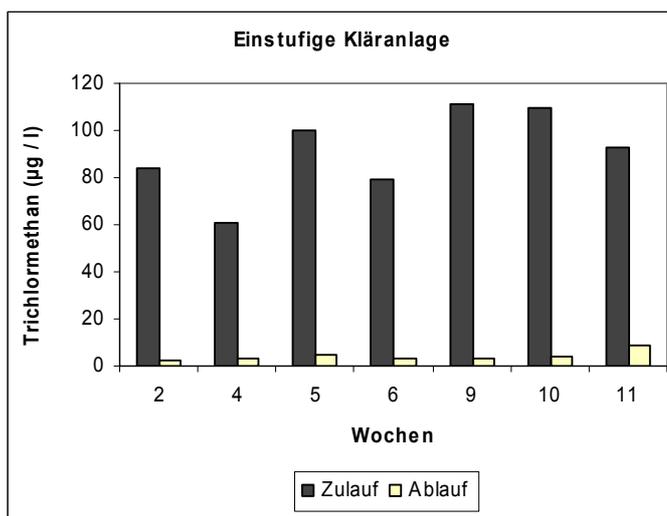


Abbildung 65: Zu- und Ablaufkonzentration von Trichlormethan in der einstufigen Kläranlage

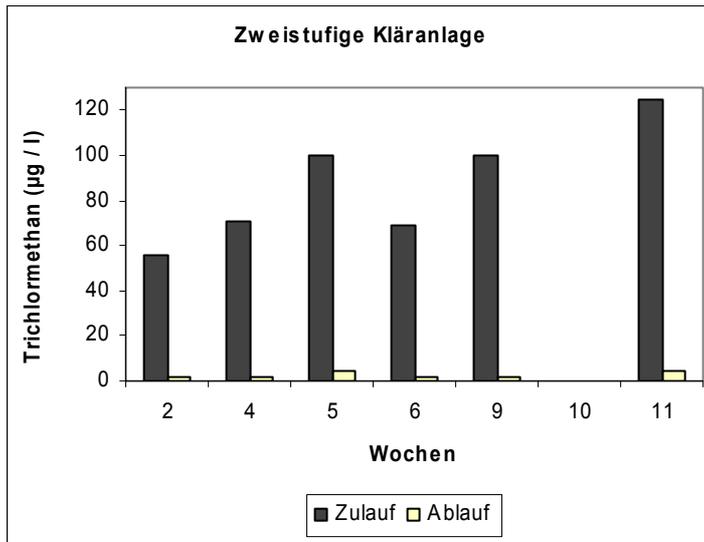


Abbildung 66: Zu- und Ablaufkonzentration von Trichlormethan in der zweistufigen Kläranlage

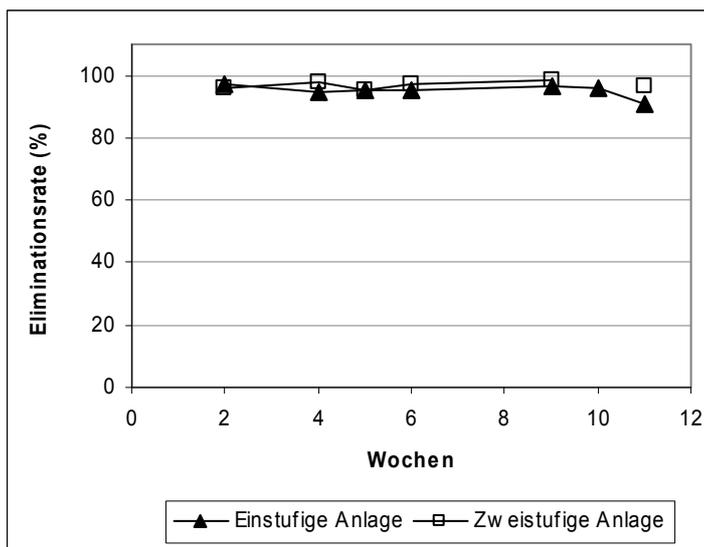


Abbildung 67: Eliminationsrate von Trichlormethan im Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes) während der Bewertungsphase (5. - 11. Woche)

Tabelle 99: Eliminationsrate für Trichlormethan, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Trichlormethan	95	97

Die Schlammkonzentration von Trichlormethan betrug für die einstufige Anlage im Mittel des Versuchszeitraumes 0,4 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage ca. 0,15 mg/kg TM (Tabelle 100).

Tabelle 100: Gehalt von Trichlormethan im Schlamm der ein- und der zweistufigen Anlage

Behandlungswochen		Trichlormethan [mg/kg TM]						
		2	4	5	6	9	10	11
Einstufige Anlage	Belebung	0,6	0,4	0,3	0,5	0,5	0,2	0,4
Zweistufige Anlage	Belebung	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
	Denitrifikation	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2

6.3.2.16 Cyanid

Die Cyanid-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel des Bewertungszeitraumes (6. - 11. Woche) 32 µg/l für die einstufige Anlage und 38 µg/l für die zweistufige Anlage (Abbildung 68 und Abbildung 69). Die nominale Zulaufkonzentration betrug 100 µg/l. Es ist unklar, welche Faktoren für die Abweichung der gemessenen von der Nominalkonzentration im Zulauf verantwortlich sind.

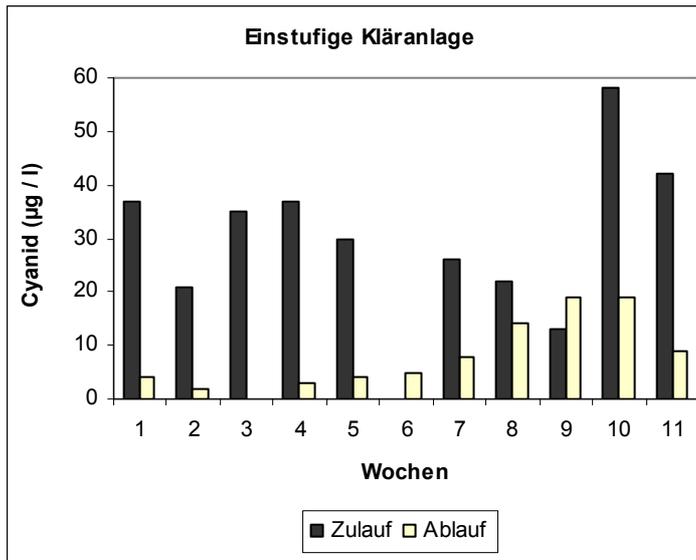


Abbildung 68: Zu- und Ablaufkonzentration von Cyanid in der einstufigen Kläranlage

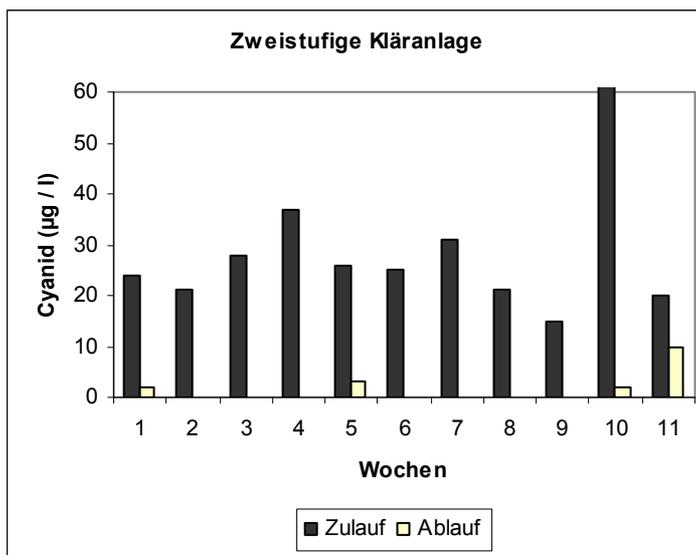


Abbildung 69: Zu- und Ablaufkonzentration von Cyanid in der zweistufigen Kläranlage

Während der Behandlung in den beiden Belebtschlammanlagen wurde Cyanid weitgehend aus dem Abwasser eliminiert. Die Cyanid-Ablaufwerte lagen im Mittel der Bewertungsphase bei 12 µg/l für die einstufige und bei 3 µg/l für die zweistufige Anlage. Diese recht deutlichen Unterschiede zwischen der ein- und der zweistufigen Anlage spiegeln die sinkende Eliminationsleistung der einstufigen Anlage im Verlauf der Versuchsdurchführung wider.

In der Bewertungsphase ergeben sich Eliminationsleistungen der Reaktoren von 63 % für die einstufige Anlage (nach Eliminierung von Ausreißern) und von 100 % für die zweistufige Anlage (Abbildung 70, Tabelle 101).

Tabelle 101: Eliminationsrate für Cyanid, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Cyanid	63	100

Cyanid wird aus der zweistufigen Anlage mit sehr hohen Eliminationsraten entfernt. In der einstufigen Anlage wurden geringere und tendenziell fallende Raten erzielt. Der Grund hierfür ist unklar.

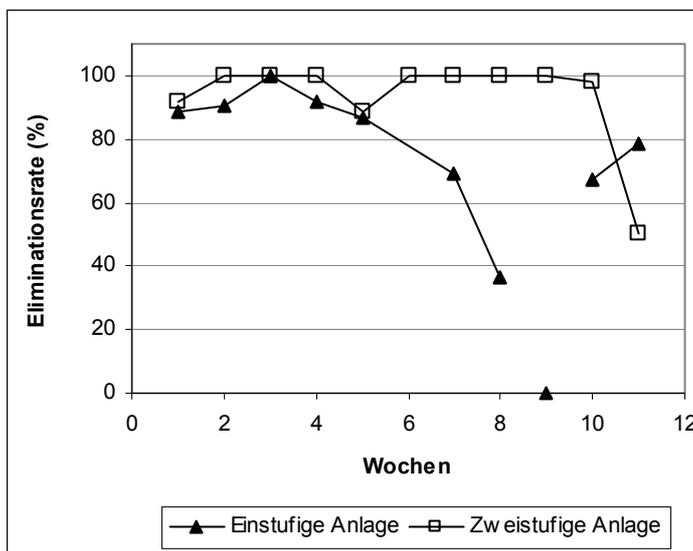


Abbildung 70: Eliminationsrate von Cyanid im Abwasser der Kläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes). Die Messwerte der 9. Woche der einstufigen Anlage und der 11. Woche der zweistufigen Anlage wurden als Ausreißer eliminiert

Die Konzentration des schlammassoziierten Anteils von Cyanid betrug für die einstufige Anlage im Mittel 1,8 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 6,7 mg/kg TM. Tendenzuell wurden für die einstufige Belebungsanlage niedrigere Cyanid-Schlammkonzentrationen ermittelt (Tabelle 102). Potenziell ist dieser Befund durch das geringere Schlammalter der einstufigen Anlage verursacht.

Tabelle 102: Cyanidgehalt im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Behandlungswochen		Cyanid [mg/kg TM]										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Einstufige Anlage	Belebung	12	9,9	5,2	6,9	8,8	5,6	11,7	4,6	5,0	4,6	5,0
Zweistufige Anlage	Belebung	10	8,7	6,7	9,3	13,1	8,2	8,9	5,9	10,3	5,9	10,3

6.3.2.17 Tributylzinn

Die Tributylzinn-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel für die einstufige Anlage ca. 7 µg/l, für die zweistufige Anlage 8 µg/l. (Abbildung 71 und Abbildung 72). Damit wurde die nominale Zulaufkonzentration (10 µg/l) weitgehend realisiert. Während der Behandlung in den beiden Belebtschlammanlagen wurde Tributylzinn mit hoher Effizienz aus dem Abwasser eliminiert. Die Ablaufwerte lagen im Mittel der Bewertungsphase bei 2,1 µg/l für die einstufige und bei 1,5 µg/l für die zweistufige Anlage.

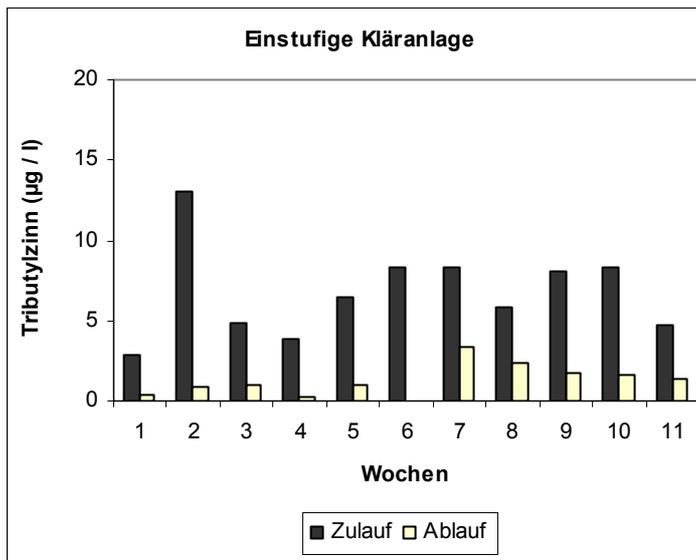


Abbildung 71: Zu- und Ablaufkonzentration von Tributylzinn in der einstufigen Kläranlage

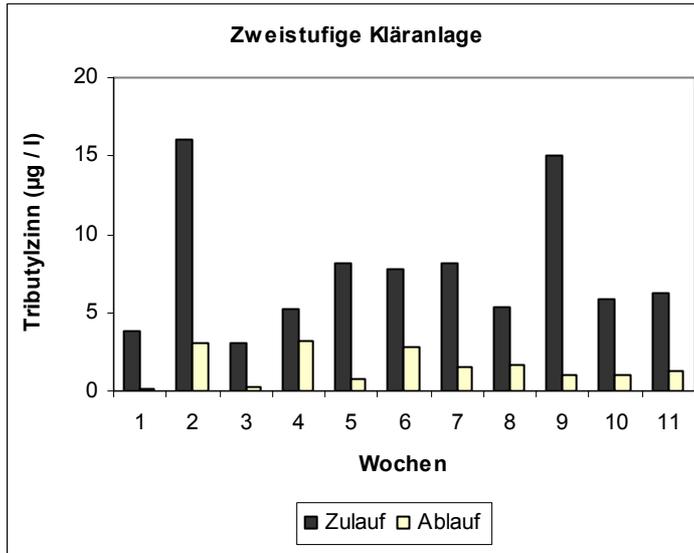


Abbildung 72: Zu- und Ablaufkonzentration von Tributylzinn in der zweistufigen Kläranlage

Die Schlammkonzentration von Tributylzinn betrug für die einstufige Anlage im Mittel der Bewertungsphase 6 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 12 mg/kg TM.

Die Eliminationsleistung der Reaktoren betrug für die einstufige Anlage ca. 70 % und für die zweistufige Anlage 79 % (Abbildung 73, Tabelle 103).

Tabelle 103: Eliminationsrate für Tributylzinn, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Tributylzinn	70	79

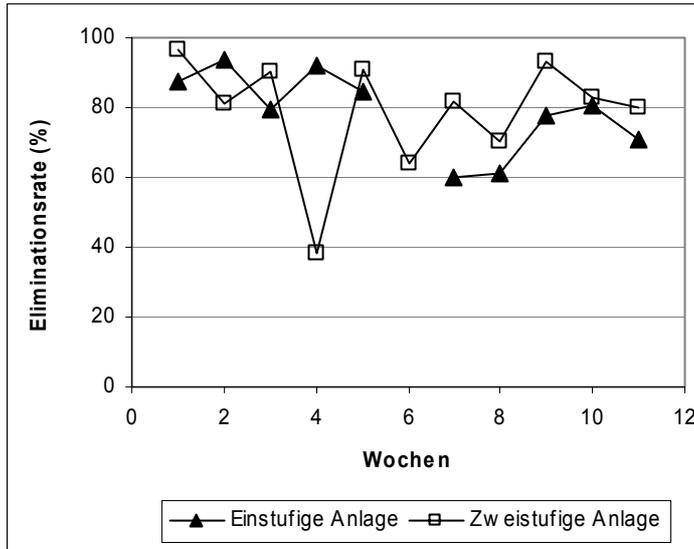


Abbildung 73: Eliminationsrate von Tributylzinn im Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes)

Die Konzentration des schlammassoziierten Anteils von Tributylzinn betrug für die einstufige Anlage im Mittel der Bewertungsphase 6 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 12 mg/kg TM (Tabelle 104). Während des Bewertungszeitraumes ergaben sich keine Hinweise auf tendenziell fallende oder steigende Schlammgehalte.

Tabelle 104: Gehalt von Tributylzinn im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Beprobungswoche	Tributylzinn [mg/kg TM]									
	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
Einstufige Anlage	n.b.	3,3	4,9	7,2	4,9	6,0	5,6	5,6	5,9	5,1
Zweistufige Anlage	n.b.	6,8	7,0	8,4	13	11	13,8	14	14	9,4

n.b.: nicht bestimmt

6.3.2.18 Tetrabutylzinn

Die Tetrabutylzinn-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel für die einstufige Anlage ca. 2,7 µg/l für die zweistufige Anlage 2,5 µg/l. (Abbildung 74 und Abbildung 75). Damit wurde die nominale Zulaufkonzentration (10 µg/l) unterschritten.

Während der Behandlung in den beiden Belebtschlammanlagen wurde Tetrabutylzinn mit hoher Effizienz aus dem Abwasser eliminiert. Die Ablaufwerte lagen im Mittel der Bewertungsphase bei 0,3 µg/l für die einstufige und bei 0,1 µg/l für die zweistufige Anlage. Das ist ein deutlicher Unterschied zum Tributylzinn.

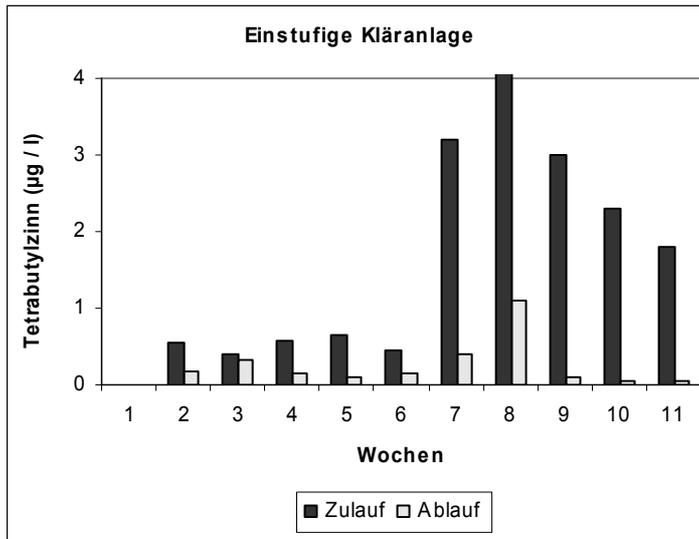


Abbildung 74: Zu- und Ablaufkonzentration von Tetrabutylzinn in der einstufigen Kläranlage

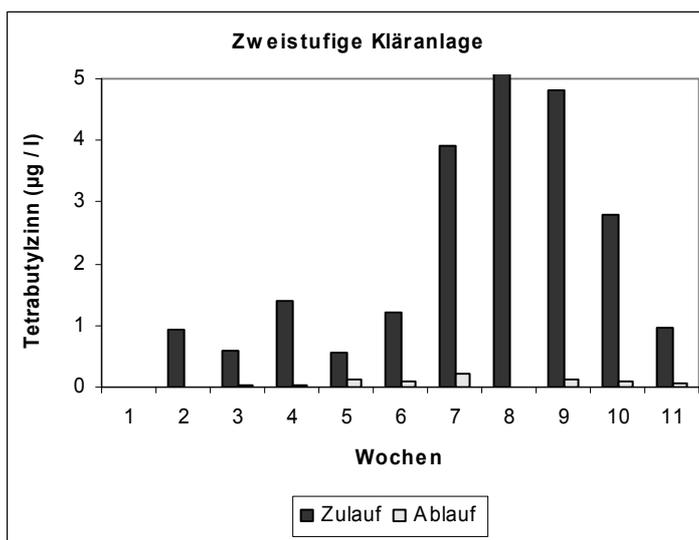


Abbildung 75: Zu- und Ablaufkonzentration von Tetrabutylzinn in der zweistufigen Kläranlage

Die mittlere Eliminationsleistung der Reaktoren betrug für die einstufige Anlage ca. 89 % und für die zweistufige Anlage 94 % (Abbildung 76, Tabelle 105).

Tabelle 105: Eliminationsrate für Tetrabutylzinn, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Tetrabutylzinn	89	94

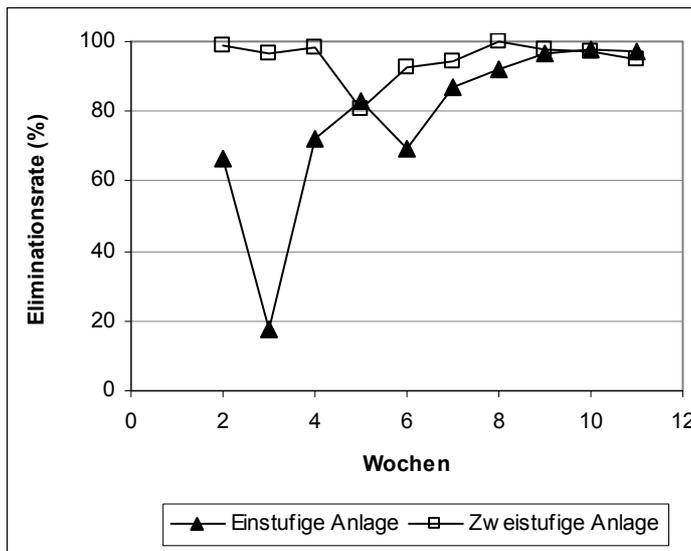


Abbildung 76: Eliminationsrate von Tetrabutylzinn im Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes)

Die Schlammkonzentration von Tetrabutylzinn betrug für die einstufige Anlage im Mittel der Bewertungsphase 10 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 16 mg/kg TM (Tabelle 106).

Tabelle 106: Gehalt von Tetrabutylzinn im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Beprobungswoche	Tetrabutylzinn [mg/kg TM]									
	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
Einstufige Anlage	n.b.	n.b.	13	7,5	11	13	9,2	7,3	17	7,5
Zweistufige Anlage	n.b.	7,3	13	3,8	14	9,0	12	32	12	17

n.b.: nicht bestimmt

6.3.2.19 Dibutylzinn

Die Dibutylzinn-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel für die einstufige Anlage 3,1 µg/l für die zweistufige Anlage 2,8 µg/l (Abbildung 77 und Abbildung 78). Damit wurde die nominale Zulaufkonzentration (10 µg/l) unterschritten.

Während der Behandlung in den beiden Belebtschlammanlagen wurde Dibutylzinn mit mittlerer Effizienz aus dem Abwasser eliminiert. Die Ablaufwerte lagen im Mittel der Bewertungsphase bei 1,5 µg/l für die einstufige und bei 1,3 µg/l für die zweistufige Anlage.

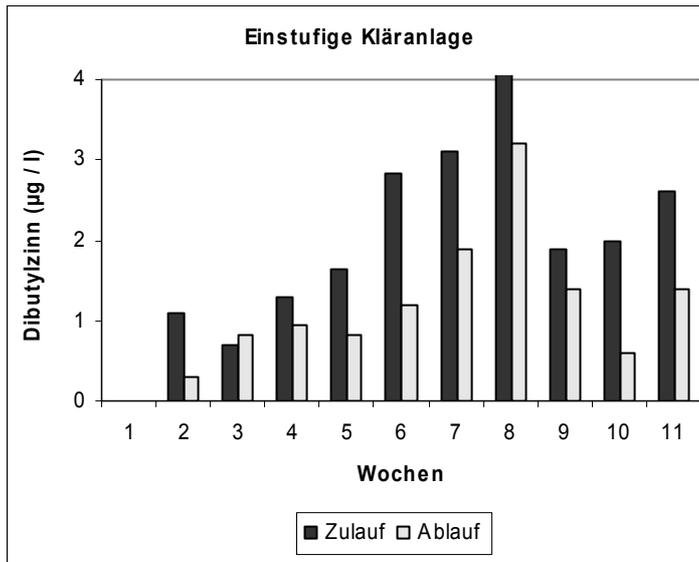


Abbildung 77: Zu- und Ablaufkonzentration von Dibutylzinn in der einstufigen Kläranlage

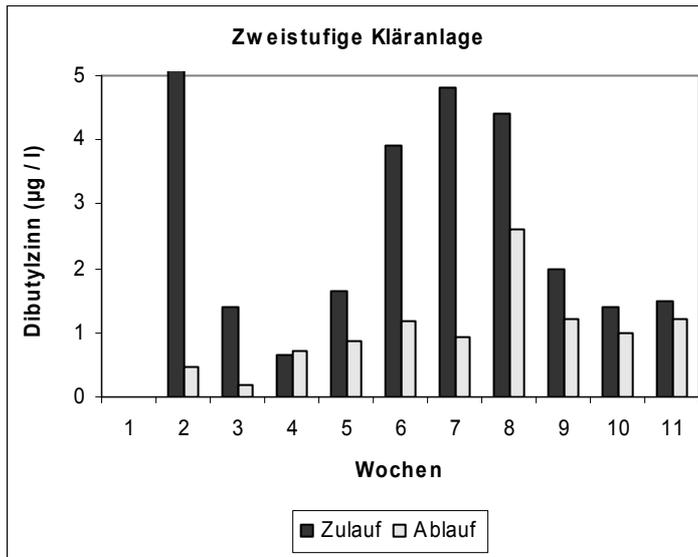


Abbildung 78: Zu- und Ablaufkonzentration von Dibutylzinn in der zweistufigen Kläranlage

Die Eliminationsleistung der Reaktoren betrug für die einstufige Anlage ca. 50 % und für die zweistufige Anlage 47 % (Abbildung 79, Tabelle 107).

Tabelle 107: Eliminationsrate für Dibutylzinn, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Dibutylzinn	50	47

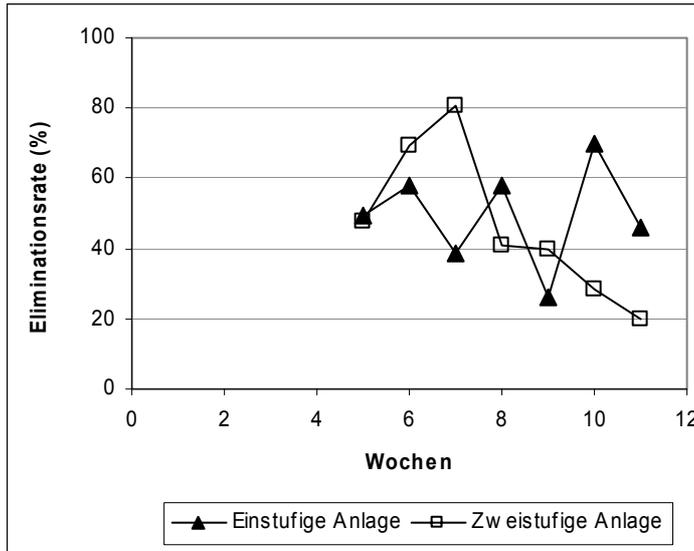


Abbildung 79: Eliminationsrate von Dibutylzinn im Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes)

Die Schlammkonzentration von Dibutylzinn betrug für die einstufige Anlage im Mittel der Bewertungsphase 5 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 5 mg/kg TM (Tabelle 108).

Tabelle 108: Gehalt von Dibutylzinn im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Beprobungswoche	Dibutylzinn [mg/kg TM]									
	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
Einstufige Anlage	n.b.	n.b.	6,8	4,7	7,9	7,4	5,3	0,1	7,2	2,0
Zweistufige Anlage	n.b.	5,0	8,2	3,1	6,5	5,2	4,8	5,5	3,3	4,4

n.b.: nicht bestimmt

6.3.2.20 Dioctylzinn

Die Dioctylzinn-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel für die einstufige Anlage 1,1 µg/l für die zweistufige Anlage 1,2 µg/l (Abbildung 80 und Abbildung 81). Damit wurde die nominale Zulaufkonzentration (10 µg/l) deutlich unterschritten.

Während der Behandlung in den beiden Belebtschlammanlagen wurde Dioctylzinn mit hoher Effizienz aus dem Abwasser eliminiert. Die Ablaufwerte lagen im Mittel der Bewertungsphase für beide Reaktoren unter der Bestimmungsgrenze.

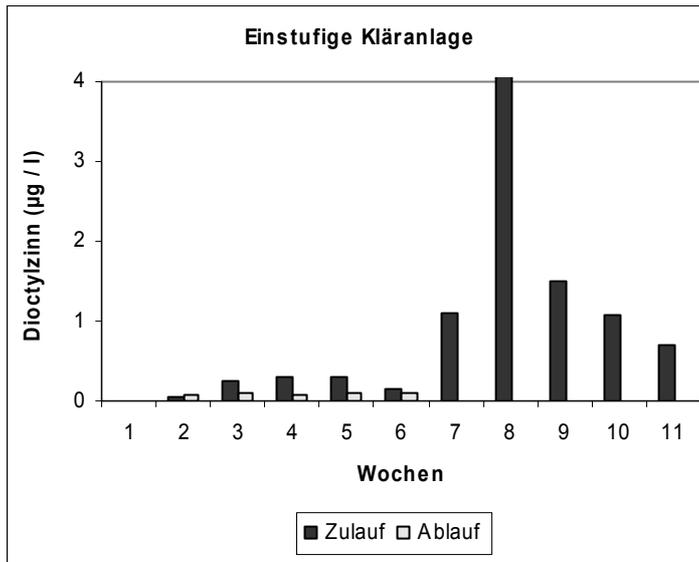


Abbildung 80: Zu- und Ablaufkonzentration von Diocetylzinn in der einstufigen Kläranlage

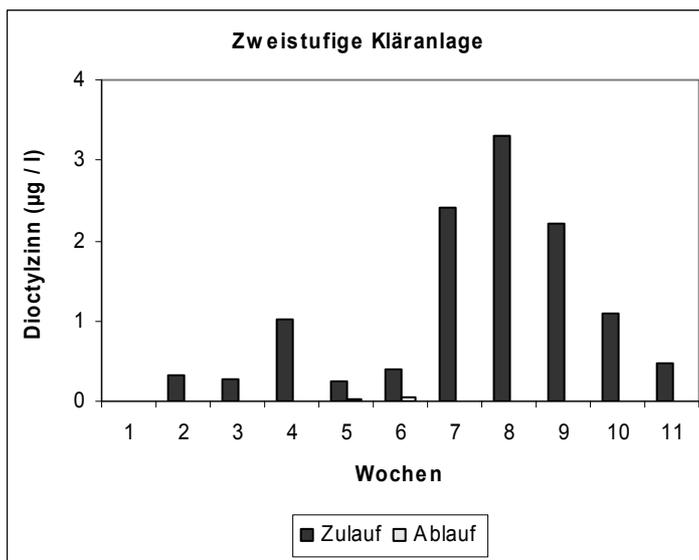


Abbildung 81: Zu- und Ablaufkonzentration von Diocetylzinn in der zweistufigen Kläranlage

Die Eliminationsleistung der Reaktoren betrug für die einstufige Anlage ca. 84 % und für die zweistufige Anlage 96 % (Abbildung 82, Tabelle 109).

Tabelle 109: Eliminationsrate für Dioctylzinn, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Dioctylzinn	84	96

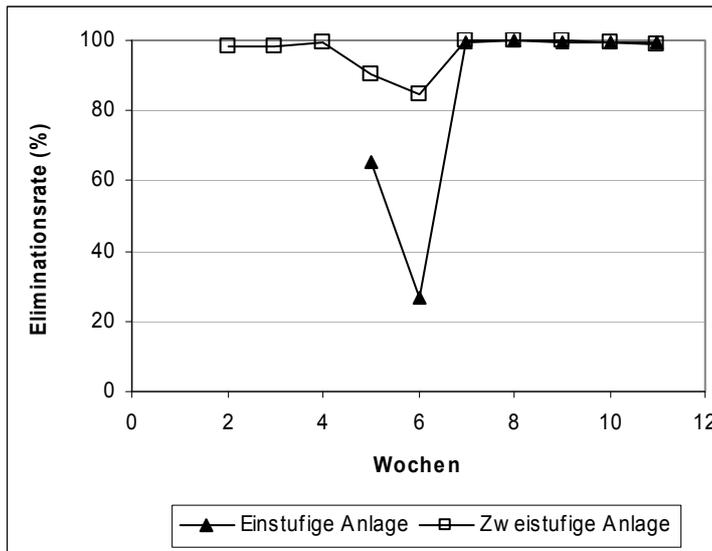


Abbildung 82: Eliminationsrate von Dioctylzinn im Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes)

Die Schlammkonzentration von Dioctylzinn betrug für die einstufige Anlage im Mittel der Bewertungsphase 6 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 7 mg/kg TM (Tabelle 110).

Tabelle 110: Gehalt von Dioctylzinn im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Beprobungswoche	Dioctylzinn [mg/kg TM]									
	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
Einstufige Anlage	n.b.	n.b.	6,8	4,8	5,3	11	3,2	0,1	14	4,9
Zweistufige Anlage	n.b.	0,1	6,5	0,1	6,2	4,2	4,9	11	5,9	9,0

n.b.: nicht bestimmt

6.3.2.21 Triphenylzinn

Die Triphenylzinn-Konzentration im Zulauf der Anlagen betrug im Mittel für die einstufige Anlage 6,3 µg/l für die zweistufige Anlage 6,1 µg/l (Abbildung 83 und Abbildung 84). Während der Behandlung in den beiden Belebtschlammanlagen wurde Diphenylzinn mit moderater Effizienz aus dem Abwasser eliminiert. Die Ablaufwerte lagen im Mittel der Bewertungsphase bei 2,4 µg/l für die einstufige und bei 1,9 µg/l für die zweistufige Anlage.

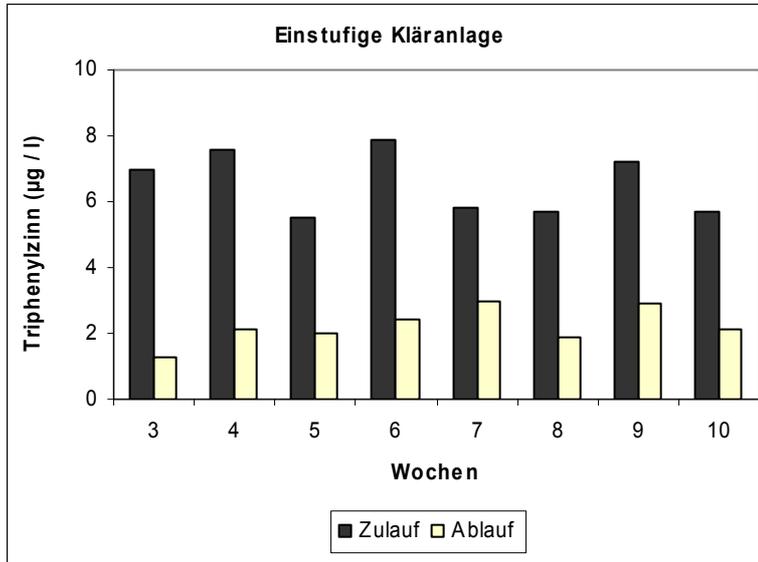


Abbildung 83: Zu- und Ablaufkonzentration von Triphenylzinn in der einstufigen Kläranlage

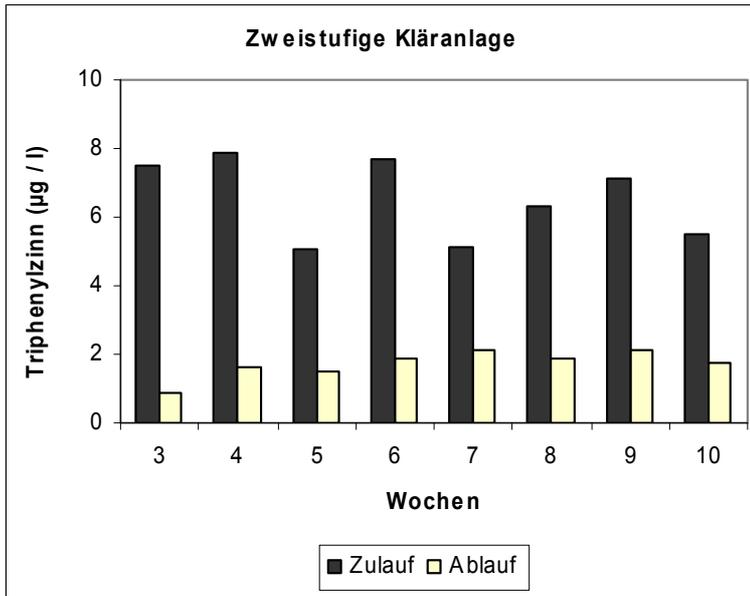


Abbildung 84: Zu- und Ablaufkonzentration von Triphenylzinn in der zweistufigen Kläranlage

Die mittlere Eliminationsleistung der Reaktoren in der Bewertungsphase betrug für die einstufige Anlage ca. 62 % und für die zweistufige Anlage 69 % (Abbildung 85, Tabelle 111).

Tabelle 111: Eliminationsrate für Triphenylzinn, unterteilt nach Anlagentyp

Untersuchter Stoff	Eliminationsrate [%]	
	Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Triphenylzinn	62	69

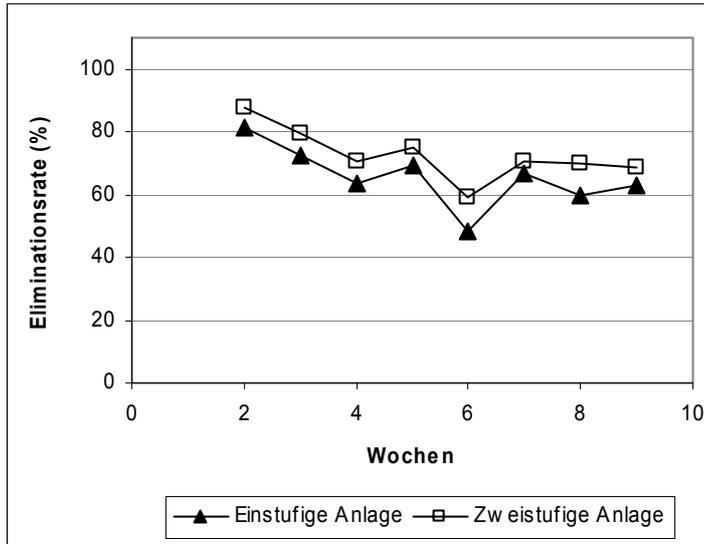


Abbildung 85: Eliminationsrate von Triphenylzinn im Abwasser der Laborkläranlagen (Ablaufkonzentration in % des Zulaufes)

Die Schlammkonzentration von Triphenylzinn betrug für die einstufige Anlage im Mittel der Bewertungsphase 4 mg/kg TM und für die zweistufige Anlage 5 mg/kg TM (Tabelle 112).

Tabelle 112: Gehalt von Triphenylzinn im Schlamm der beiden Laborkläranlagen

Beprobungswoche	Triphenylzinn [mg/kg TM]									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Einstufige Anlage	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,6	2,8	4,1	2,0	5,3	6,1
Zweistufige Anlage	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,1	3,3	6,3	5,1	4,9	7,7

n.b.: nicht bestimmt

7 Diskussion der Ergebnisse und Handlungsempfehlungen

Status der Abwasserbehandlung in Sachsen

In Sachsen gibt es 768 kommunale Kläranlagen > 50 EW (SMUL 2006). Davon wurden von 1991 bis 2006 641 Kläranlagen mit einer Behandlungskapazität von insgesamt 4,9 Mio EW neu errichtet, saniert oder erweitert. Damit beträgt der Anteil der neu errichteten, sanierten oder erweiterten Anlagen an der gesamten vorhandenen Behandlungskapazität 87 %. In 96 % der Kläranlagen wird das Abwasser mindestens biologisch behandelt. Nur noch in 4 % der kommunalen Kläranlagen wird das Abwasser lediglich mechanisch gereinigt. Demgegenüber erfolgt in 23 % der Kläranlagen eine weitergehende Abwasserreinigung mit Phosphor- und/oder Stickstoffeliminierung. Der Anteil der Anlagen mit einer Kapazität über 10.000 EW, die eine 3. Reinigungsstufe besitzen, hat sich von 2004 bis 2006 von 95 % auf nahezu 100 % erhöht (SMUL 2006). Der Anschlussgrad der sächsischen Bevölkerung an öffentliche Abwasserbehandlungsanlagen hat sich auf etwa 83 % im Jahr 2006 erhöht (1990: ca. 56 %; 2004: ca. 80 %).

Bezogen auf die entsprechenden Zulauffrachten wird landesweit mit Stand 2005 durch die Behandlung in den öffentlichen Kläranlagen eine Reduzierung der Schadstofffracht des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) um ca. 94 % (2001/2002: 91 %), des Gesamt-Phosphors (Pges) um ca. 86 % (2001/2002: 83 %) und des Gesamt-Stickstoffs (Nges) um ca. 79 % (2001/2002: 64 %) erreicht (SMUL 2006). Abbildung 86 gibt einen Überblick über die Art der Reinigung in den kommunalen Kläranlagen in Sachsen (Quelle: LfUG 2007).

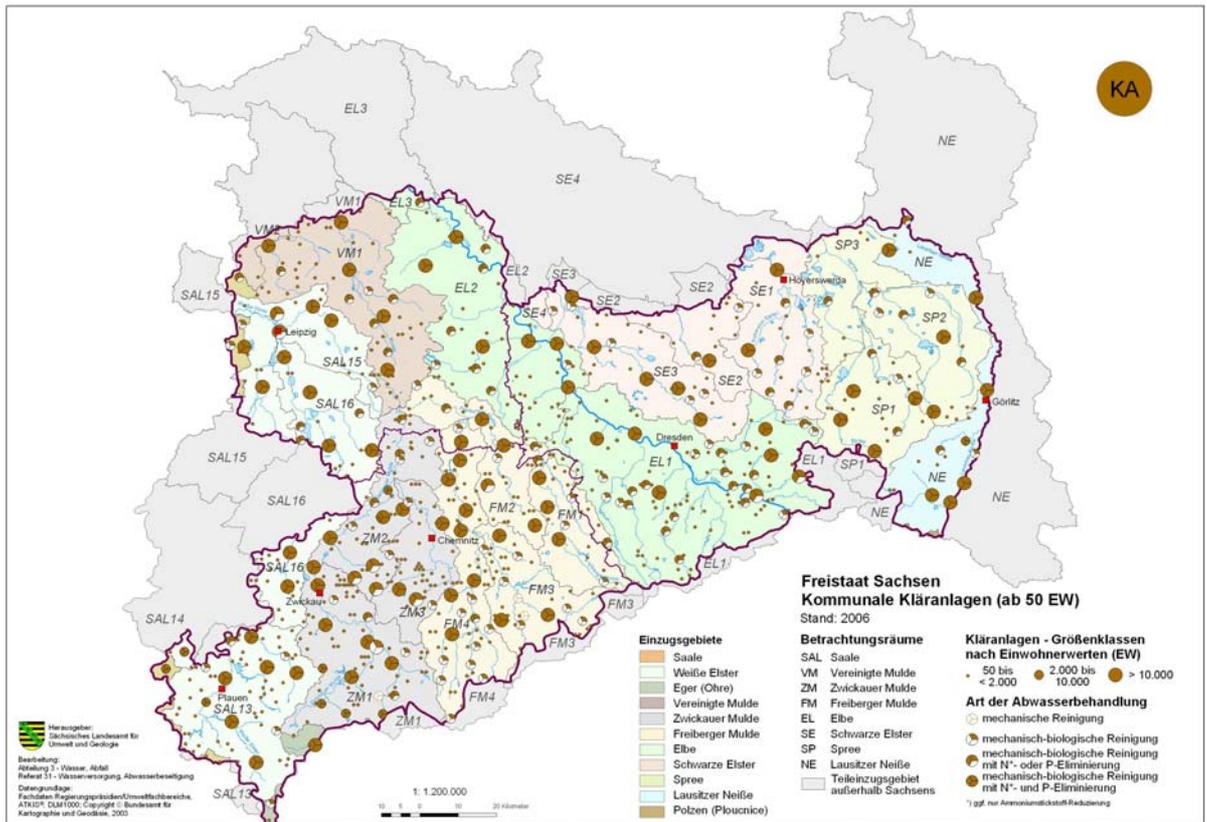


Abbildung 86: Übersicht der Kommunalen Kläranlagen in Sachsen (Quelle: LfUG 2007)

92 % der in Sachsen vorhandenen Behandlungskapazität der kommunalen Kläranlagen umfassen eine weitergehende Behandlung (mindestens die Nitrifizierung, aus SMUL 2006), wohingegen in nur 8 % der Behandlungskapazität eine biologische Grundreinigung erfolgt.

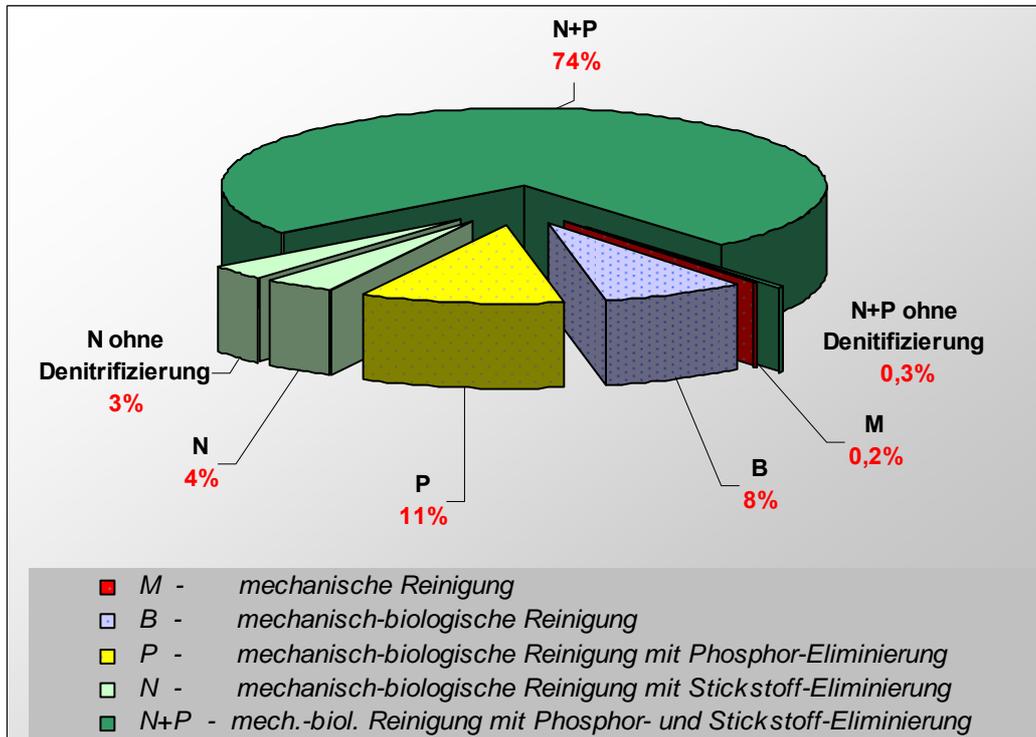


Abbildung 87: Gegenwärtige Art der Abwasserbehandlung bezogen auf die Behandlungskapazität der Kläranlagen (Quelle: SMUL 2006)

In bisherigen Untersuchungen der Abläufe kommunaler Kläranlagen wurden in Sachsen die im Projekt betrachteten gefährlichen Stoffe gefunden. Es handelt sich dabei um gefährliche Stoffe aus den Stoffgruppen

- Metalloide,
- Industriechemikalien: Phenole und Alkylphenole,
- Industriechemikalien: Polychlorierte Biphenyle (PCB),
- Industriechemikalien: Aliphaten und Aromaten,
- Industriechemikalien: Bromierte Diphenylether,
- Industriechemikalien: Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW),
- Industriechemikalien: Weichmacher,
- Industriechemikalien: Tri-iso-butylphosphat,
- Industriechemikalien: Aliphatische und Aromatische Amine,
- Biogene, geogene und anthropogene organische Verbrennungsprodukte: Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK),
- Pflanzenbehandlungs- und -schutzmittel,
- Zinnorganische Verbindungen,
- Arzneistoffe,
- Toxische Anionen.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse der Stoffkonzentrationen zeigen aber auch, dass viele Stoffe nur in Einzelproben in relevanter Konzentration gemessen wurden. Unabhängig davon zeigt das Vorhandensein der Stoffe in Kläranlagenabläufen an, dass in den jeweiligen Anschlussgebieten der Kläranlagen Quellen für diese Stoffe bestehen.

Ergebnisse der Literaturstudie

Im Rahmen der Literaturstudie möglicher Quellen und der Eintragspfade der gefährlichen Stoffe in die Kläranlagen wurde festgestellt, dass die Stoffe im Wesentlichen mit dem Abwasser aus Haushalten, Industrie und Landwirtschaft in die Kläranlagen gelangen. Die potenziellen Eintragswege gefährlicher Stoffe aus Abwässern in Gewässer können wie in LfUG (2007) dargestellt wie folgt zusammengefasst werden (die Liste wurde unabhängig von der Wertigkeit der Eintragswege erstellt):

- Kommunale Kläranlagen
- Industriell-gewerbliche Direkteinleiter
- Urbane Flächen (mit Bürgermeisterkanälen, Haushalten ohne Kanalanschluss, Regenwasserkanälen im Trennsystem/Mischwasserentlastungen)

Die oben genannten Eintragswege sind die Eintragswege für gefährliche Stoffe aus Abwässern in Gewässer. Im Zusammenhang mit kommunalen Kläranlagen ist allerdings die Frage zu beantworten, auf welchem Weg die gefährlichen Stoffe in die Kläranlagen gelangen. Bei der Literaturrecherche haben sich folgende Quellen gezeigt:

- Unzureichendes Umweltmanagement gefährlicher Stoffe
Es gibt Hinweise darauf, dass nach wie vor in Haushalten und Firmen gefährliche Stoffe gelagert werden, auch solche, die zwischenzeitlich in Europa verboten wurden. Ebenso ist nicht auszuschließen, dass gefährliche Stoffe wie Lösemittel und Pestizide in zum Teil erheblichen Mengen beschafft und genutzt werden. Gegebenenfalls liegen in Haushalten und Firmen noch erhebliche Lagerbestände vor, die noch in Gebrauch sind.
- Eintrag von in Europa bereits verbotenen Stoffen durch Importe insbesondere aus Asien. Dies betrifft z. B. die organischen Zinnverbindungen, welche ursprünglich in Europa als Bootsanstrich verwendet wurden, dann auf Grund ihrer Ökotoxizität verboten wurden und gegenwärtig mit Billigkleidung aus Asien importiert werden. Dort werden die organischen Zinnverbindungen für Farbaufsprühungen auf Kleidung verwendet.
- Eintrag von Pharmazeutika und Hormonen in das Abwasser in praktisch allen Haushalten, einerseits nach unvollständigem Abbau im Körper, andererseits aber auch infolge natürlicher Vorgänge (wie beispielsweise der Menstruation) sowie Abgabe über das Kläranlagensystem.
- Ein ebenfalls relevantes Eintragspotenzial stellen Altlasten dar. Aus diesen werden nach wie vor gefährliche Stoffe in die Umwelt emittiert und gelangen so in den Wasserkreislauf.

Tabelle 113 zeigt die zusammengefassten Ergebnisse der Literaturrecherche hinsichtlich Bioabbaubarkeit, Bioakkumulierbarkeit, Geoakkumulierbarkeit und Toxizität der untersuchten gefährlichen Stoffe. Im Fall, dass Stoffe zur Bio- bzw. Geoakkumulation tendieren oder biologisch abbaubar sind, ist das Feld mit „Ja“ gekennzeichnet.

Tabelle 113: Übersicht über die Ergebnisse der zu untersuchenden gefährlichen Stoffe

Stoffgruppe	Stoff	Bioabbau	Bioakkumulation	Geoakkumulation	Öko-Toxizität
Metalloide	Cobalt	Nein	ja	ja	gering
	Molybdän	Nein	ja	ja	mittel
	Silber	Nein	ja	ja	gering
	Uran	Nein	ja	ja	hoch
	Vanadium	Nein	ja	ja	mittel
	Zinn	Nein	ja	ja	gering als Metalloid, hoch in organischer Form
Industriechemikalien	Pentachlorphenol	Nein	ja	ja	hoch
	p-iso-Nonylphenol	Ja	nein	ja	gering
	Nonylphenole	Ja	ja	ja	mittel
	Bisphenol A	Ja	nein	ja	mittel
	PCB-28	Nein	ja	ja	hoch
	PCB- 52	Nein	ja	ja	hoch
	PCB-101	Nein	ja	ja	hoch
	PCB-138	Nein	ja	ja	hoch
	PCB-153	Nein	ja	ja	hoch
	PCB-180	Nein	ja	ja	hoch
	PCB-118	Nein	ja	ja	hoch

Stoffgruppe	Stoff	Bioabbau	Bioakkumulation	Geoakkumulation	Ökotoxizität
	Bromierte Diphenylether (2,4,4',5,5'- u. 2,3',4,4',6-Pentabromdiphenylether)	Nein	nein	ja	gering
	Trichlormethan	Ja	nein	nein	mittel
	Diethylhexylphthalat	Ja	ja	ja	hoch
	Tri-iso-butylphosphat	Ja	nein	nein	gering
	Dimethylamin	Ja	nein	(ja)	mittel
	Diethylamin	Ja	nein	(ja)	mittel
	Anilin	Ja	ja	ja	hoch
PAK	Fluoranthren	Ja	ja	ja	hoch
	Benzo-(a)-pyren	Nein	ja	ja	hoch
	Benzo-(b)-fluoranthren	Nein	ja	ja	hoch
	Indeno-(1.2.3-cd)-pyren	nicht bekannt	nicht bekannt	ja	mittel
	Anthracen	Ja	ja	ja	hoch
	Benzo-(g,h,i)-perylen	Nein	ja	ja	mittel
	Benzo-(k)-fluoranthren	Nein	ja	ja	mittel
	Benz-(a)-anthracen	Nein	ja	ja	hoch
Pestizide	Bentazon	Nein	nein	nein	hoch
	Diflufenican	Nein	nein	nein	hoch
	Diuron	Nein	nein	nein	hoch
	Isoproturon	Nein	nein	ja	hoch
	MCPA	nicht bekannt	ja	ja	hoch
	Metazachlor	nicht bekannt	ja	ja	hoch
	Prometryn	Nein	ja	ja	mittel

Stoffgruppe	Stoff	Bioabbau	Bioakkumulation	Geoakkumulation	Ökotoxizität
	Terbuthylazin	nicht bekannt	ja	ja	hoch
	Terbutryn	nicht bekannt	ja	ja	hoch
	Lindan	Nein	ja	ja	hoch
	p,p'-DDT	Nein	ja	ja	hoch
	Mecoprop	Ja	ja	ja	hoch
	Dichlorprop	Nein	ja	nein	hoch
	Trifluralin	Nein	ja	ja	hoch
	Tributylzinn-Kation	Nein	ja	ja	hoch
	Tetrabutylzinn-Kation	Nein	ja	ja	hoch
	Dibutylzinn-Kation	Nein	ja	ja	hoch
	Triphenylzinn-Kation	Nein	ja	ja	hoch
	Diocetylzinn-Kation	Nein	ja	ja	hoch
Arzneistoffe	Carbamazepin	Nein	nein	nein	mittel
	Clofibrinsäure	Nein	nein	ja	mittel
	Diclofenac	Ja	nein	ja	mittel
Hormone	17alpha-Ethinylestradiol	Nein	ja	ja	gering
	17beta-Estradiol	Ja	nein	ja	mittel
	Estron	Ja	ja	ja	mittel
Toxische Anionen	Cyanid	Ja	nein	ja	hoch

Im Rahmen der Literaturrecherche wurden Hinweise gefunden, dass Eliminationsmöglichkeiten für eine Reihe gefährlicher Stoffe sowohl während der mechanisch-biologischen Behandlung als auch in den zusätzlichen Ausbaustufen bestehen. Beispiele hierfür sind die Hormone und die Phthalate. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass trotz des Eliminierungspotenzials Konzentrationen dieser Stoffe in sächsischen Kläranlagenabläufen oberhalb der gewässerbezogenen Qualitätswerte gefunden wurden. Hingegen lässt sich im Ergebnis der Literaturstudie für Stoffgruppen wie die Arzneistoffe und Pestizide ableiten, dass die Eliminationsrate in Abwasserbehandlungsanlagen

nicht bedeutsam ist. In der Literatur werden zwei Haupteliminationswege in Kläranlagen angegeben: der biologische Abbau und die Sorption am Klärschlamm.

Ergebnisse der Laboruntersuchungen

Bei den Laboruntersuchungen wurde zwischen biologischer Grundreinigung und weitergehender Reinigung unterschieden, um der Realität im Freistaat Sachsen zu entsprechen. Im ersten Schritt erfolgte die Entwicklung einer Methodik, mit der die Eliminierungsrate für ausgewählte gefährliche Stoffe im Rahmen der konventionellen biologischen Abwasserbehandlung experimentell ermittelt werden kann. Dabei wurde zwischen Zweit- und weitergehender Behandlung (Stickstoff- und Phosphoreliminierung) im Sinne der EG-Richtlinie „Kommunalabwasser“ (91/271/EWG bzw. 98/15/EG) unterschieden. Es wurden zwei Anlagen mit nachfolgender Konstellation verwendet:

- eine einstufige 3-Liter-Laborkläranlage mit Nachklärstufe,
- eine zweistufige 4-Liter-Laborkläranlage mit vorgeschalteter Denitrifikation.

Die im laborativen Arbeitsschritt entwickelte Methodik wurde beispielhaft mit Hilfe der Targetsubstanz Nonylphenol getestet und dann auf folgende typische Vertreter der Stoffgruppen angewendet:

- Gruppe: Nonylphenol (4-Nonylphenol, p-iso-Nonylphenol)
- Gruppe: Nonylphenoethoxylate (Nonylphenolmonoethoxylat, Nonylphenoldiethoxylat)
- Gruppe: Hormonaktive Stoffe (Estron, 17 β -Estradiol, 17 α -Ethinylestradiol, Bisphenol A)
- Gruppe: Phthalate (DEHP)
- Gruppe: Bromierte Diphenylether (2,2',4,4',5- Pentabromdiphenylether)
- Gruppe: Phenoxy-carbonsäuren (Mecoprop, Dichlorprop, Bentazon, MCPA, Diclofenac)
- Gruppe: LHKW (Trichlormethan)
- Gruppe: Cyanid (Natriumcyanid)
- Gruppe: Zinnorganika (Dibutylzinn, Tributylzinn, Dioctylzinn, Tetrabutylzinn, Triphenylzinn).

Viele der gefährlichen Substanzen kommen im Abwasser als Spurenstoffe vor. Ihre effektiven Wirkkonzentrationen liegen im Mikro- bzw. Submikro-Konzentrationsbereich (pro Liter). Werden Laborversuche mit diesen praxisrelevanten Konzentrationen durchgeführt, ergeben sich hohe Anforderungen an die chemische Analytik. Der Analyt muss sicher im Bereich Nanogramm pro Liter nachweisbar sein. Die dafür benötigte Probemenge ist hoch (meist 1 Liter oder mehr an Flüssigproben bzw. 0,5 bis 1 Liter bei Schlammproben) und limitiert häufig das Probeaufkommen, da bei Laborkläranlagen Überschussschlamm nur im begrenzten Umfang zur Verfügung steht. Nicht unerheblich ist der notwendige Kostenaufwand für die chemische Analytik der Spurenstoffe.

Tabelle 114 zeigt die laborativ ermittelten Eliminationsraten der gefährlichen Stoffe.

Tabelle 114: Eliminationsraten der gefährlichen Stoffe im Abwasser der einstufigen und der zweistufigen Laborbelebtschlammanlage. Die Werte sind als Ablaufkonzentration in % des Zulaufes angegeben.

Gruppen gefährlicher Stoffe	Untersuchte Stoffe	Eliminationsrate [%]	
		Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Nonylphenole	4-Nonylphenol	81	91
	p-iso-Nonylphenol	83	88
Nonylphenoethoxylate	Nonylphenolmono- und diethoxylat	96	99
Hormonaktive Stoffe	Estron	94	91
	17 β -Estradiol	62	78
	17 α -Ethinylestradiol	68	71
	Bisphenol A	85	93
Phthalate	DEHP	90	97
Bromierte Diphenylether	2,2',4,4',5-PentaBDE	n.b.	n.b.
Phenoxycarbonsäuren	MCPA	60	40
	Bentazon	19	35
	Dichlorprop	28	27
	Mecoprop	58	83
	Diclofenac	58	48
LHKW	Trichlormethan (Chloroform)	95	97
Cyanide	Cyanid	63	100

Gruppen gefährlicher Stoffe	Untersuchte Stoffe	Eliminationsrate [%]	
		Einstufige Anlage (Belebung)	Zweistufige Anlage (Denitrifikation und Belebung)
Zinnorganika	Tetrabutylzinn	89	94
	Diocetylzinn	84	96
	Dibutylzinn	50	47
	Tributylzinn	70	79
	Triphenylzinn	62	69

n.b.: nicht ermittelbar

Die Ergebnisse der Laborversuche stellen sich wie folgt dar:

- **4-Nonylphenol** wurde in beiden Anlagen mit hoher Effizienz eliminiert. Die mittlere Eliminationsrate betrug für die einstufige Anlage ca. 81 % und für die zweistufige Anlage ca. 91 %. Gemäß Literaturangaben ist Nonylphenol mikrobiologisch abbaubar.
- Im Laborversuch zeigte sich, dass **p-iso-Nonylphenol** mit Hilfe des Belebungsverfahrens mit einer Rate von ca. 83 % in der einstufigen Anlage und 88 % in der zweistufigen Anlage aus dem Abwasser eliminiert wird. Die im Verlauf der Versuchsdurchführung tendenziell steigenden Eliminationsleistungen deuten auf eine sich entwickelnde katabole Leistung der Belebtschlammorganismen hin.
- **Nonylphenolmonoethoxylate** wurden im Laborversuch nahezu vollständig eliminiert. Die Unterschiede zwischen einstufiger und zweistufiger Anlage waren gering. Der Eliminationsprozess ist Sorption an Klärschlämmen. **Nonylphenoldiethoxylate** werden mit hoher Effizienz in beiden Kläranlagentypen aus dem Abwasser eliminiert. Die Substanz ist biologisch leicht abbaubar. Es ist zu vermuten, dass der biologische Abbau der Hauptweg der Elimination von Nonylphenolethoxylaten zu Nonylphenol ist.
- Im Laborversuch konnte die Literaturangabe bestätigt werden, wonach das natürliche Hormon **Estron** mit hoher Rate aus dem Abwasser eliminiert wird. In der Natur existiert eine Vielzahl von Mikroorganismen, die zum Abbau von Estron befähigt sind. Die Eliminationsleistung betrug für die einstufige Anlage ca. 94 %, für die zweistufige Anlage ca. 91 %.

- **17 β -Estradiol** ist eine natürlich vorkommende Verbindung mit hormoneller Aktivität. Es konnte bestätigt werden, dass die Substanz aus dem Abwasser eliminiert wird (62 % einstufige Anlage, 78 % zweistufige Anlage). Im Vergleich zum Estron sind jedoch die Eliminationsraten geringer. Außerdem treten tendenziell höhere Schlammgehalte auf.
- **17 α -Ethinylestradiol** wurde in der einstufigen Anlage mit 68 % und in der zweistufigen Anlage mit Eliminierungsraten von ca. 71 % eliminiert. Die Schlammsorption der wasserlöslichen Substanz ist gering, sodass gewisse Anteile des Stoffes die Anlagen über den Ablauf verlassen.
- In den Untersuchungen wurde die Literaturangabe bestätigt, dass **Bisphenol A** mit hoher Effizienz aus dem Abwasser eliminiert wird. Die Eliminierungsrate betrug in der einstufigen Reaktorkonfiguration 85 % und der zweistufigen Reaktorkonfiguration 93 %. Gemäß Literaturangaben ist Bisphenol A biologisch abbaubar.
- **DEHP** wurde mit hoher Eliminationsrate zwischen 90 und 97 % im Verlauf der Kläranlagenpassage aus dem Abwasser entfernt. Die Unterschiede zwischen der einstufigen und der zweistufigen Anlage sind gering, tendenziell werden jedoch in der zweistufigen Anlage höhere Eliminationsleistungen erzielt. DEHP neigt aufgrund seiner Molekülstruktur zur Sorption an den Klärschlamm.
- Für **2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether** konnten während des Versuchsdurchlaufes keine belastbaren Eliminationswerte ermittelt werden. Die geringe Wasserlöslichkeit und der hohe log K_{OW}-Wert der Substanz bedingten experimentelle Schwierigkeiten. Es ergaben sich Hinweise, dass die Substanz im zulaufenden Abwasser nicht homogen verteilt war und wahrscheinlich sich in starkem Maße an Oberflächen der Versuchseinrichtung anlagerte. Eine Bilanzierung der Elimination von Pentabromdiphenylether war damit nicht möglich.
- **Mecoprop** wurde anfänglich mit geringerer Rate aus dem Abwasser eliminiert (< 50 %). Mit längerer Behandlungsdauer stieg jedoch für beide Reaktoren die Mecoprop-Eliminationsrate deutlich an und erreichte im Mittel 58 % für die einstufige und 83 % für die zweistufige Anlage. Wahrscheinlich ist dieser Anstieg auf eine Adaptation der Mikroorganismen und damit auf eine verbesserte Abbauleistung zurückzuführen. Bei den Eliminationsversuchen mit **Mecoprop** trat der interessante Effekt auf, dass sich innerhalb der Versuchsperiode von 11 Wochen die Eliminationsleistung der Reaktoren deutlich erhöhte. Die anfänglich ausgeprägten Unterschiede zwischen der einstufigen Anlage (geringe Elimination) und der zweistufigen Anlage (hohe Elimination) nivellierten sich gegen Ende des Versuches.
- Ähnlich wie beim Eliminationsversuch mit Mecoprop wurden auch für **Dichlorprop** geringere Eliminationsraten gemessen. Ein hoher Anteil der Schadstofffracht verlässt die Kläranlage unbeeinflusst. Im Gegensatz zu Mecoprop konnte keine Erhöhung der Eliminationsleistung wäh-

rend des 11-wöchigen Versuchsdurchlaufes ermittelt werden. Dichlorprop wurde mit einer Eliminationsrate von 27 bzw. 28 % eliminiert.

- Ein hoher Anteil der Schadstofffracht an **Bentazon** und **MCPA** verlässt die Kläranlage uneingeschränkt. Beide Stoffe besitzen eine hohe Wasserlöslichkeit und eine geringe Affinität zu den hydrophoben Oberflächen des Schlammes. Die ermittelten Eliminationsraten lagen für Bentazon bei ca. 19 bis 35 %, für MCPA bei bis zu 60 %.
- Im Laborversuch konnte gezeigt werden, dass **Diclofenac** mit mittleren Raten von 58 % in der einstufigen und 48 % in der zweistufigen Anlage aus Abwasser eliminiert wird.
- Die höchsten Eliminationsraten wurden für **Trichlormethan** ermittelt. Unterschiede zwischen den beiden Anlagen traten nicht auf. Es ist davon auszugehen, dass die Verdunstung während der Kläranlagen-Passage eine entsprechende Rolle für die Elimination spielt.
- **Cyanid** wird aus der zweistufigen Anlage mit sehr hohen Eliminationsraten um 100 % entfernt. In der einstufigen Anlage wurden geringere und tendenziell fallende Raten um 63 % erzielt. Der Grund hierfür ist unklar.
- Die ermittelten Eliminationsraten in der Gruppe der organischen Zinnverbindungen waren sehr unterschiedlich. Während für **Tetrabutylzinn** Eliminationsraten von 89 bzw. 94 % ermittelt wurden (eine vergleichbare Größenordnung wurde mit 84 und 96 % auch für **Diocetylzinn** ermittelt), lagen die Eliminationsraten für **Dibutylzinn** bei maximal 50 %. Die ermittelten Werte für **Tributylzinn** betragen für die einstufige Anlage ca. 70 % und für die zweistufige Anlage 79 %. Die Eliminationsleistung der Reaktoren betrug für **Triphenylzinn** für die einstufige Anlage ca. 62 % und für die zweistufige Anlage 69 %.

Als zusammenfassendes Fazit der Laborversuche ist abzuleiten, dass die Eliminationsraten gefährlicher Stoffe in Kläranlagen sehr unterschiedlich sind. Während ausgewählte Pestizide nur in geringem Umfang eliminiert werden, werden für Nonylphenolethoxylate, Phthalate und TCM hohe Eliminationsraten mit bis zu 99 % ermittelt. Dabei wurde festgestellt, dass es Stoffe gibt, die sowohl in der einstufigen als auch der zweistufigen Anlage mit hoher Effizienz eliminiert werden (siehe die oben genannten), während für andere gefährliche Stoffe signifikante Unterschiede ermittelt wurden. Dies betrifft beispielsweise Mecoprop (der Unterschied in der Eliminationsrate zwischen einfacher und weitergehender Behandlung beträgt 25 %) und Bentazon (16 %) sowie Cyanid, das nur mit weitergehender Behandlung vollständig entfernt werden konnte (der Unterschied zur einstufigen Behandlung betrug 37 %). Für folgende Stoffe waren die Eliminationsraten unterdurchschnittlich: Bentazon (< 40 %), Dichlorprop (< 30 %) und Dibutylzinn (< 50 %).

Schlussfolgerungen der Untersuchungsergebnisse

Als Fazit der Untersuchungen ist festzuhalten, dass trotz des Beitrages, den die Kläranlagen zur Elimination ausgewählter gefährlicher Stoffe leisten, in der Regel keine vollständige Elimination erfolgt. Trotz der Reinigung in der Kläranlage erreichen gefährliche Stoffe in Konzentrationen oberhalb der gewässerbezogenen Qualitätswerte die Vorfluter.

In diesem Zusammenhang muss auch berücksichtigt werden, dass hierbei nicht der eigentliche Verursacher mit den Kosten der Elimination belastet wird. Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen ergibt sich die Schlussfolgerung, dass eine zielführende Reduktion gefährlicher Stoffe an der Quelle erfolgen muss.

Naturgemäß ist die effektivste Maßnahme der Reduzierung gefährlicher Stoffe im Wasserkreislauf die Anwendungsbeschränkung. Aus verschiedenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass selbst Stoffe, für die bereits seit mehreren Jahren ein Anwendungsverbot besteht (z. B. Lindan) immer noch in Stoffkonzentrationen in Abläufen von Kläranlagen vorkommen können, die über den Qualitätskennwerten für Gewässer liegen. Ob die Ursache hierfür darin zu suchen ist, dass die Stoffe möglicherweise trotz des Anwendungsverbotes noch zum Einsatz kommen oder ob die Retentionszeit im Wasserkreislauf so hoch ist, dass sich eine Reduzierung der Stoffkonzentrationen in der Umwelt erst nach einigen Jahren auswirkt, kann im Rahmen der vorliegenden Studie nicht beurteilt werden. Möglicherweise tragen beide Ursachen zum Vorhandensein anwendungsbeschränkter Stoffe bei. Hinzuweisen ist jedoch darauf, dass durch den Import von Produkten aus Ländern, in denen keine Anwendungsbeschränkungen für gefährliche Stoffe bestehen, nach wie vor gefährliche Stoffe in den Wasserkreislauf gelangen können, deren Vorhandensein in der Folge im Ablauf von Kläranlagen festgestellt werden kann.

Empfehlungen zum weiteren Vorgehen

Im Ergebnis des Vorhabens können die Handlungsempfehlungen zur Reduzierung gefährlicher Stoffe in Abläufen von Kläranlagen dahingehend zusammengefasst werden, dass nachhaltige Reduzierungsmaßnahmen an der Quelle, d. h. beim Verbraucher ansetzen müssen. Der Handlungsrahmen hierfür ist vorhanden, allerdings muss eine konsequente Anwendung der aktuellen Gesetzesgrundlagen erfolgen, welche umfassen:

- REACH
Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals. Es handelt sich dabei um die EU-Chemikalienverordnung, die am 1. Juni 2007 in Kraft getreten ist.
- Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen
GefStoffV, die GefStoffV ist eine Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen im deutschen Arbeitsschutz. Die Verordnungsermächtigung ist im Chemikaliengesetz enthalten. Seit 2005 ist auch das Arbeitsschutzgesetz gesetzliche Grundlage für die GefStoffV.

- Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Bereitstellung von Arbeitsmitteln und deren Benutzung bei der Arbeit, über Sicherheit im Betrieb überwachungsbedürftiger Anlagen und über die Organisation des betrieblichen Arbeitsschutzes (BetrSichV)
- Zubereitungsrichtlinie
Die Richtlinie 1999/45/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Zubereitungen, zuletzt geändert durch die Richtlinie 2004/66/EG, regelt die Einstufung und Kennzeichnung von Zubereitungen. Zubereitungen sind Gemenge, Gemische und Lösungen, die aus zwei oder mehreren Stoffen bestehen - also z. B. auch eine wässrige Lösung eines Gefahrstoffes.

Die Ausschöpfung des Handlungsrahmens umfasst insbesondere auch die Aufsicht bzw. Überwachung der Umsetzung der bestehenden Gesetzesgrundlagen. Der besonderen Relevanz der Pestizide hat das EU-Parlament im Januar 2009 mit dem Beschluss Rechnung getragen, dass besonders gefährliche Pflanzenschutzmittel in der EU schrittweise aus dem Verkehr gezogen werden sollen. Das EU-Parlament hat für ein weitgehendes Verbot krebserregender, erbgutverändernder und fortpflanzungsschädigender Substanzen in Pflanzenschutzmitteln gestimmt.

Aus unserer Sicht lässt sich der weitere Untersuchungsbedarf im Themenfeld der Elimination gefährlicher Stoffe in Kläranlagen folgendermaßen zusammenfassen:

- Datenzusammenstellung für weitere gefährliche Stoffe entsprechend der Entwicklung von Qualitätsnormvorschlägen von Seiten der EU mit speziellem Untersuchungsschwerpunkt zum biologischen Abbau bzw. der Bioakkumulation (auch vor dem Hintergrund des Entwurfs der EU-Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe [REACH] und der besonderen Relevanz von PBT-Stoffen, d. h. Stoffen, die als persistent, bioakkumulierend und toxisch bewertet werden). Sinnvoll wäre im Zusammenhang mit den Stoffkonzentrationen in den Kläranlagenabläufen auch ein Verschnitt mit den Stoffkonzentrationen im Gewässer.
- Weiterentwicklung des laborativen Ansatzes zur Ermittlung von Eliminationsraten gefährlicher Stoffe, insbesondere auch die effiziente Berücksichtigung weitergehender Reinigungsstufen (z. B. Umkehrosmose, Aktivkohlesorption) im Labormaßstab.
- Testung des methodischen Ansatzes zur Ermittlung der Eliminationsrate für a) weitere gefährliche Stoffe und b) typische Stoffgemische; hierbei auch Untersuchungen zum Bioabbau bzw. zur Bioakkumulierbarkeit.

Ein weiteres Themenfeld, das aus den vorliegenden Untersuchungen resultiert, sind Fragen des Klärschlamm-Managements. Ein Teil der gefährlichen Stoffe verbleibt während der Kläranlagenpassage im Klärschlamm. In Abhängigkeit von den Anreicherungsraten im Klärschlamm während der Sorption ist die Entwicklung nachhaltiger Klärschlamm-Management-Konzepte erforderlich, um

auszuschließen, dass Klärschlamm, der mit gefährlichen Stoffen belastet ist und in der Landwirtschaft ausgebracht wird, u. a. zu einer weiteren Belastung des Wasserkreislaufes führt.

8 Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht bildet den Abschlussbericht zum F&E-Projekt „Untersuchungen zu Vorkommen, Quellen und Eliminationsmöglichkeiten bestimmter gefährlicher Stoffe in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen in Sachsen“, welcher durch die C&E Consulting und Engineering GmbH Chemnitz mit dem Nachauftragnehmer Eurofins-AUA GmbH Jena im Auftrag des Sächsischen Landesamtes für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie erarbeitet wurde. Im Rahmen des Vorhabens wurden ausgewählte gefährliche Stoffe der Stoffgruppen Metalloide, Industriechemikalien, Verbrennungsprodukte, Pflanzenbehandlungs- und -schutzmittel, Zinnorganische Verbindungen, Arzneistoffe und Toxische Anionen untersucht. Es handelt sich dabei um gefährliche Stoffe, die in bisherigen Untersuchungen in Abläufen kommunaler Kläranlagen in Sachsen gefunden wurden, wobei viele Stoffe nur in Einzelproben in relevanter Konzentration gemessen wurden.

Das zusammenfassende Ergebnis der Literaturstudie ist, dass die Stoffe im Wesentlichen mit dem Abwasser aus Haushalten, Industrie und Landwirtschaft in die Kläranlagen gelangen. Ursachen hierfür bilden ein unzureichendes Umweltmanagement gefährlicher Stoffe, der Eintrag von in Europa bereits verbotenen Stoffen durch Importe, der Eintrag von Pharmazeutika und Hormonen in das Abwasser aus Haushalten sowie Altlasten, die nach wie vor gefährliche Stoffe in die Umwelt emittieren, welche in den Wasserkreislauf gelangen. In der Literaturstudie zum Eliminationsverhalten wurde festgestellt, dass die mechanisch-biologische Behandlung, wie sie in deutschen Kläranlagen oft der Standard ist, nur zur (fast vollständigen) Elimination von Nonylphenoethoxylaten, Phthalaten und TCM geeignet ist. Die in der Literatur oft geäußerte Darstellung, dass gefährliche Stoffe in Kläranlagen effizient eliminiert werden, kann durch die im vorliegenden Projekt ermittelten Ergebnisse nur für ausgewählte Stoffe bestätigt werden.

Im laborativen Teil wurde eine Methodik angepasst und verifiziert, die es für eine größere Anzahl von Stoffen erlaubt, deren Eliminationsverhalten in Laborbelebungsanlagen zu untersuchen. Als Grundlage der laborativen Methodik wurden Belebtschlamm-Simulationstests in Laborkläranlagen gemäß DIN EN ISO 11733 („Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Elimination und der biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen in einem wässrigen Medium – Belebtschlamm-Simulationstest“ Stand August/November 2004) genutzt. Das Untersuchungsprogramm bestand aus Teilversuchen mit parallelem Betrieb einer Laborkläranlage mit Nachklärstufe (Reaktor 1, Modell für konventionelle Abwasserbehandlungsanlagen) und einer Laborkläranlage mit vorgeschalteter Denitrifikation (Reaktor 2, Modell für weitergehende Abwasserbehandlung). Als Pilot-Targets substanz für die Verifizierung der Eignung der Methode wurde der gefährliche Stoff Nonylphenol ausgewählt. Die so validierte Methode bildete die Grundlage für die Untersuchung des Eliminationsverhaltens weiterer gefährlicher Stoffe.

Mit der Entwicklung der Methodik der Bestimmung der Eliminationsraten gefährlicher Stoffe wurde ein wesentlicher Schritt in die Richtung der belastbaren Bilanzierung des Umsatzes gefährlicher Stoffe in Kläranlagen getan. Die verwendete Methodik stützt sich weitgehend auf DIN- bzw. OECD-Normen. Das Verfahren DIN EN ISO 11733 ist ausgelegt, die Elimination (d. h. das „Verschwinden“ einer zu prüfenden Substanz durch Adsorption, Abbau und ggf. Ausgasen) zu erfassen. Aus dem Vergleich von Zu- und Ablaufwerten des gelösten organischen Kohlenstoff (DOC), des chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB) und/oder der Prüfsubstanz-Konzentration wird der Eliminierungsgrad der Substanz ermittelt. Als Kohlenstoff- und Energiequellen für die Mikroorganismen dienten ein kontinuierlich zu- und abfließendes, leicht abbaubares organisches Medium (in diesem Fall synthetisches Abwasser) und die zugemischte Prüfsubstanz.

Stellt man eine Reihung oder Klassifizierung der gefährlichen Stoffe bezüglich ihrer Eliminierbarkeit auf, dann ist die Mehrzahl der Stoffe, der Gruppe mit der höchsten Eliminierungsrate > 80 % zuzuordnen:

Eliminierungsrate > 80 %:

4-Nonylphenol, iso-Nonylphenol, Nonylphenoethoxylate, DEHP, Estron, Bisphenol A, Trichlormethan, Cyanid im zweistufigen Behandlungsverfahren, Tetrabutylzinn, Dioctylzinn.

Zur Gruppe von gefährlichen Stoffen mit moderaten bis hohen Eliminierungsraten gehören (**Eliminierungsrate > 50% < 80 %**):

17β-Estradiol, 17α-Ethinylestradiol, MCPA, Mecoprop, Diclofenac, Cyanid im einstufigen Behandlungsverfahren, Tributylzinn, Triphenylzinn.

Die folgenden gefährlichen Stoffe zeigten geringe **Eliminierungsraten < 50 %**:

Bentazon, Dichlorprop, Dibutylzinn.

Als zusammenfassendes Fazit der Laborversuche ist abzuleiten, dass die Eliminationsraten gefährlicher Stoffe in Kläranlagen sehr unterschiedlich sind. Während ausgewählte Pestizide nur in geringem Umfang eliminiert werden, werden für Nonylphenoethoxylate, Phthalate und TCM hohe Eliminationsraten mit bis zu 99 % ermittelt. Dabei wurde festgestellt, dass es Stoffe gibt, die sowohl in der einstufigen als auch der zweistufigen Anlage mit hoher Effizienz eliminiert werden (siehe die oben genannten), während für andere gefährliche Stoffe signifikante Unterschiede ermittelt wurden. Dies betrifft beispielsweise Mecoprop (der Unterschied in der Eliminationsrate zwischen einfacher und weitergehender Behandlung beträgt 25 %) und Bentazon (16 %) sowie Cyanid, das nur mit weitergehender Behandlung vollständig entfernt werden konnte (der Unterschied zur einstufigen Behandlung betrug 37 %). Für folgende Stoffe waren die Eliminationsraten unterdurchschnittlich: Bentazon (< 40 %), Dichlorprop (< 30 %) und Dibutylzinn (< 50 %).

Als Fazit der Untersuchungen ist festzuhalten, dass trotz des Beitrages, den die Kläranlagen zur Elimination ausgewählter gefährlicher Stoffe leisten, in der Regel keine vollständige Elimination erfolgt. Trotz der Reinigung in der Kläranlage können gefährliche Stoffe in Konzentrationen oberhalb der gewässerbezogenen Qualitätswerte die Vorfluter erreichen.

In diesem Zusammenhang muss auch berücksichtigt werden, dass hierbei nicht der eigentliche Verursacher mit den Kosten der Elimination belastet wird. Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen ergibt sich die Schlussfolgerung, dass eine zielführende Reduktion gefährlicher Stoffe an der Quelle erfolgen muss.

Literaturverzeichnis

- ACEITUNO, M., STALIKAS, C.D., LUNAR, L., RUBIO, S. und PÉREZ-BENDITO, D. (2002): H₂O₂/TiO₂ Photocatalytic Oxidation of Metol. Identification of Intermediates and Reaction Pathways. *Wat. Res.* 36, 3582-3592.
- ADAMS, C., WANG, Y., LOFTIN, K., MEYER, M. (2002): Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering* Volume 128, Issue 3, March 2002, Pages 253 - 260
- ADLER, P., STEGER-HARTMANN, T., KALBFUS, W. (2001): Distribution of natural and synthetic estrogenic steroid hormones in water samples from Southern and Middle Germany. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* Volume 29, Issue 4, 2001, Pages 227 - 241
- AK UMB/UMA (1999): Stoffmonographie - Pentachlorphenol Gemeinsame Stellungnahme der Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes und des Arbeitskreises der Umweltmedizinischen Beratungsstellen/Ambulanzen (AK UMB/UMA) zum Thema, Bundesgesundhbl. – Gesundheitsforsch. – Gesundheitsschutz 42 (1999) 12, 968, *Umweltmed Forsch Prax* 4 (1999) 5:308, *Zeitschrift für Umweltmedizin* 7. Jg. (1999) 6:356
- AKÇAY, G., YURDAKOÇ, K. (2000): Removal of Various Phenoxyalkanoic Acid Herbicides from Water by Organo-clays. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* Volume 28, Issue 6, December 2000, Pages 300 - 304
- ALBERTS, P.J., DANNEN F. (1997) Organotinverbindungen in Textielproducten. Inspectie Gezondheidsbescherming/& Keuringsdienst van Waren - Groningen. Report no. 97.43, dated. May - December 1997
- ALETSEE, M. (2002): Die Bedeutung der Rhizosphäre von *Bromus mollis* L. als Ort erhöhter mikrobieller Aktivität im Boden für eine mögliche Mineralisation von Xenobiotika, Dissertation an der Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
- ALFAWEB (1996): Stoffbericht Pentachlorphenol (PCP), Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Verhalten von Pentachlorphenol (PCP) in der Umwelt unter besonderer Berücksichtigung der Altlastenproblematik, Karlsruhe 1996
- ALFAWEB (2008): Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW), Altlasten - Fachinformationen im World-Wide Web, Arbeitshilfen für eine landes-

einheitliche, systematische Altlastenbearbeitung, <http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/Alfaweb/index.html>, Stand 25.11.08

- ALMEIDA, T.D.; TALENS-ALESSON, F. (2006): Removal of phenylamine and catechol by adsorptive micellar flocculation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 279 (1-3), pp. 28 - 33, 2006.
- AMG (1998): Gesetz über den Verkehr mit Arzneimitteln (Arzneimittelgesetz) vom 24. August 1976 (BGBl I S. 2445) in der Fassung der Bekanntmachung vom 11. Dezember 1998 (BGBl I S. 3586), zuletzt geändert durch das neunte Gesetz zur Änderung des Arzneimittelgesetzes vom 26. Juli 1999 (BGBl I S. 1666), geändert am 20. Juni 2002 (BGBl I S. 2076)
- ANDREOZZI, R., BATTILOTTI, M., CAMPANELLA, L., LYBERATOS, G., GARRIC, J. und PAXÉUS, N. (2002a): Ecotoxicological assessments and removal technologies for pharmaceuticals in wastewaters. *Challenges in Environmental Risk Assessment and Modelling*. 12th Annual Meeting SETACEurope, 12 - 16 May 2002, Wien, Österreich.
- ANDREOZZI, R., MAROTTA, R. und PAXÉUS, N. (2002b): Occurrence of pharmaceuticals in STP effluents and their solar photo degradation in water. *Challenges in Environmental Risk Assessment and Modelling*. 12th Annual Meeting SETAC-Europe, 12 - 16 May 2002, Wien (Österreich).
- ANDREOZZI, R., MAROTTA, R., PINTO, G. und POLLIO, A. (2002c): Carbanazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Wat. Res.* 36, 2869-2877.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., MAROTTA, R. und VOGNA, D. (2003a): Paracetamol Oxidation from Aqueous Solutions by Means of Ozonation and H₂O₂/UV System. *Wat. Res.* 37, 993 - 1004.
- ANDREOZZI, R., MAROTTA, R. und PAXÉUS, N. (2003b): Occurrence of pharmaceuticals in STP effluents and their solar photo degradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319 - 1330.
- ANGELIDAKI, I., MOGENSEN, AS., AHRING, BK. (2000): Degradation of organic contaminants found in organic waste. *Biodegradation* 11 (6): 377-383
- ARCEM (2003): Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässern - ein Risiko? www.arcem.at. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien
- ARGE ELBE (2000): Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994 – 1999, Oktober 2000, Eigenverlag, Hamburg, Wassergütestelle Elbe
- ARGE ELBE (2003): Aulinger, A., Brockmeyer, R., Harms, H., Reincke, H., Schmidt, R., Stachel, B., Wiegel, S., Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, *Arzneistoffe in Elbe und Saale*, Eigenverlag, Hamburg, Wassergütestelle Elbe, März 2003
- ARNOLD C.G., A. CIANI, S.R. MÜLLER, A. AMIRBAHMAN und R.P. SCHWARZENBACH (1998): Association of Triorganotin Compounds with Dissolved Humic Acids. *Environmental Science and Technology* 32, 2976-2983
- ATV-ARBEITSBERICHT (2001): "Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen. Vorkommen, Verbleib und Wirkung". ATV-DVWK-AG IG 5.4

- AYRANCI, E., HODA, N. (2005): Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere* Volume 60, Issue 11, September 2005, Pages 1600 - 1607
- BACH, M., RÖPKE, B., FREDE, H.-G. (2005): Pesticides in rivers - Assessment of source apportionment in the context of WFD. *European Water Management Online*, 2005.
- BARNES J.M., STONES H.B. (1958) Toxic properties of some Dialkyl and Trialkyl Tin Salts. *Br. J. Ind. Med.* 15, 15 - 22
- BENDZ, D., PAXÉUS, N.A., GINN, T.R., LOGE, F.J. (2005): Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* Volume 122, Issue 3, 15 July 2005, Pages 195 - 204
- BENITEZ, F. J., ACERO, J. L. und REAL, F. J. (2002): Degradation of Carbofuran by Using Ozone, UV Radiation and Advanced Oxidation Processes. *J. Hazardous Material*. B89, 51 - 65.
- BERATERGREGIUM FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE (BUA) (1993): BUA-Stoffbericht (1) Chloroform. S. Hirzel: 1993
- BERATERGREGIUM FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE (BUA) (1993): Tributylphosphat / Dibutylphosphat, BUA-Stoffbericht 108, Hirzel Stuttgart 1993
- BERATERGREGIUM FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE (BUA) (1998): BUA-Stoffbericht 216 DDT und Derivate., S. Hirzel Verlag, August 1998, ISBN 3-7776-0961-7
- BERBERICH, B. (2004): Elektrolytische Behandlung eines vanadium-, molybdän- und wolframhaltigen Abwassers, Diplomarbeit FH Nürnberg.
- BERG, P., HAGMEYER, G., GIMBEL, R. (1997): Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration. *Desalination* 113 (1997) 205 - 208
- BERSET J.D., HERREN IUL und D. (1999): Belastung von Klärschlamm mit organischen Schadstoffen: Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB), polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Organochlor-Pestiziden (OCP) und Moschus-Verbindungen in ausgewählten Klärschlammproben, Interlabor Belp, SEA-Projekt, Abschlussbericht, 1999
- BERTHOLD, G.; P. SEEL; H. RÜCKERT; B. TOUSSAINT, TERNES, T. (1998): Beeinflussung des Grundwassers durch arzneimittelbelastete oberirdische Gewässer. In: Hessische Landesanstalt für Umweltschutz (Hrsg.) *Arzneimittel in Gewässern. Risiko für Mensch, Tier und Umwelt?* HLFU Schriftenreihe Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, Nr. 254, Wiesbaden, S. 37 - 53
- BEULSHAUSEN, T. (2003): Die Umsetzung des Weißbuchs – Wo ist das Problem ?, *UWSF – Zeitschr. Umweltchem. Ökotx* 15 (1), 45 – 47, 2003.
- BEYER, K.-H. (1990), *Biotransformation der Arzneimittel*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Auflage
- BG CHEMIE (2000): Toxikologische Bewertung Nr. 112 - Triisobutylphosphat - Ausgabe 11/00 (2000)
- BGIA 2008: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen gesetzlichen Unfallversicherung (BGIA) VERWENDUNGSVERBOTE lt. GefStoffV / kmr-Liste des BGIA, Stand: November 2008
- BGVV – Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (2000): Tributylzinn (TBT) und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten, 6. März 2000

- BGVV – BUNDESINSTITUT FÜR GESUNDHEITLICHEN VERBRAUCHERSCHUTZ UND VETERINÄRMEDIZIN (2002b): Untersuchung zum Resistenzverhalten ausgewählter pathogener Bakterien von Milchkühen und Mastschweinen. Pressemitteilung 19.8.2002
- BIOCHEMIE GMBH KUNDL (1999): Sicherheitsdatenblatt Diclofenac-Natrium, 1999.
- BISELLI, S. (2001): Entwicklung einer analytischen Methode zum Nachweis von ökotoxikologisch relevanten organischen Problemstoffen in Sedimenten und Biota unter besonderer Berücksichtigung von Irgarol, synthetischen Moschusduftstoffen und deren Transformationsprodukten. Dissertation an der Universität Hamburg
- BLAC (2003): Arzneimittel in der Umwelt. Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC)
- BLAC (Bund-Länderausschuss für Chemikaliensicherheit) (1998): Auswirkungen der Anwendung von Clofibrinsäure und anderer Arzneimittel auf die Umwelt und Trinkwasserversorgung. Umweltbehörde Hamburg, Amt für Umweltschutz
- BLAC (Bund-Länderausschuss für Chemikaliensicherheit) (1999): Arzneimittel in der Umwelt, Konzept für ein Untersuchungsprogramm. Umweltbehörde Hamburg, Amt für Umweltschutz
- BLUNDEN, S.J. (1983): The ultraviolet degradation of the methyltin compounds in carbon tetrachloride and water. *Journal Organometallic Chemistry* 248, 149 - 160
- BONNE, P.A.C., BEERENDONK, E.F., VAN DER HOEK, J.P., HOFMAN, J.A.M.H. (2000): Retention of herbicides and pesticides in relation to aging of RO membranes. *Desalination* 132 (2000) 189 - 193
- BOLLEN, W.B. & TU, C.M. (1972): Effects of an organotin on microbial activities in soil. *Tin and Its Uses*, 13-15
- BOREEN, A.L.; ARNOLD, W.A.; MCNEILL, K. (2003): Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review, *Aquat. Sci.* 65 (2003) 320 - 341
- BORENFREUND, E.; BABICH, H. (1987): In vitro cytotoxicity of heavy metals, acrylamide, and organotin salts to neural cells and fibroblasts, *Cell Biol. Toxicol.*, 3:63-73.
- BOUSSAHEL, R., BOULAND, S., MOUSSAOUI, K.M., MONTIEL, A. (2000): Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process. *Desalination Volume 132, Issue 1 - 3, 20 December 2000, Pages 205 - 209*
- BOUSSAHEL, R., MONTIEL, A., BAUDU, M. (2002): Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration. *Desalination Volume 145, Issue 1 - 3, 10 September 2002, Pages 109 - 114*
- BOXALL, A., FOGG, L., BLACKWELL, P., KAY, P., PEMBERTON, E., CROXFORD, A. (2004), *Veterinary medicines in the environment. Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 180, 1-91.
- BRANDS, E., OHLE, P. und SCHRÖDER, H.FR. (1998): FIA and LC separation with MS and MS/MS detection monitoring the degradation and elimination of compounds with endocrine disrupter function in the biological waste water treatment process combined with membrane systems. Vortrag: "15th Montreux Symposiums on LC/MS/MS", Montreux (Schweiz).

- BRAUCH, H.-J., SACHER, F., DENECKE, E., TACKE, T. (2000): Efficiency of bank filtration for the removal of hydrophilic organic micropollutants. GWF, Wasser - Abwasser Volume 141, Issue 4, 2000, Pages 226 - 234
- BREITUNG, V. (2003): Polybromierte Diphenylether- Kenntnisstand zu einer aktuellen Verbindungs-klasse, Beitrag zum 12. Chemischen Kolloquium am 1. Juli 2003
- BROOKE, DN; NIELSEN, IR; DOBSON, S; HOWE, PD. (1991): Environmental hazard assessment: di-(2-ethylhexyl) phthalate. Report TMD/2. Watford, UK: Toxic Substances Division Directorate for Air Climate and Toxic Substances Department of the Environment.
- BRUNNER, G.; DEHRMANN, T.; KASTNER, W.; KÜNSTLE, K.; LOCHNER, H.; RIPPEL, R. (1990): Schwelung von Ölschiefer in der Wirbelschicht unter Druck und hydrierender Atmosphäre, BMFT-Schlußbericht, 28.2.1990.
- BUA: BERATERGREGIUM FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE, Hg. (1986) Di-(2-ethylhexyl)phthalat. BUA-Stoffbericht 4, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim
- BUA: BERATERGREGIUM FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE, Hg. (1988): Stoffbericht „Nonylphenol“ VCH-Verlag Weinheim
- BUA: BERATERGREGIUM FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE, Hg. (1993) Chloroform. BUA-Stoffbericht 1, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim
- BUNNEMANN, W.; KAUBA, M. (1998): Rohwasserqualitätssituation der Elbe und die Bedeutung für die Trinkwasseraufbereitung in den Wasserwerken Hosterwitz und Tolkewitz, Schwerpunkt: Zeitraum 01.01.1998 - 31.12.1998, Zusammenfassung des Zeitraums 1991 - 1998. Stadtwerke Dresden GmbH (DREWAG), Hauptabteilung Wasser, Qualitätssicherung/Labor, Bearbeitungsstand: 30.07.1999. In: Arbeitsergebnisse des Wissenschaftlich-technischen Beirates 1998/1999, Arbeitsgemeinschaft der Wasser- und Entwässerungswerke Elbe/Labe (AWEL). Ergänzt aus: Datenzusammenstellung zur Qualität des Elbewassers an den Querschnitten Dresden-Hosterwitz und Dresden-Laubegast, Zeitraum 01.01.1995 - 31.12.1999, Bearbeitungsstand: 04.02.2000
- Busch, K., Hegemann, W., Spengler, P., Metzger, J.W. (2002): Influence of Different Process Techniques in Sewage Plants to Eliminate Selected Endocrine Disruptors. Proceedings of the IWA 3rd 2002, Melbourne, Australia.
- BUSCH, F.-K.; UHLMANN, D.; WEISE, G. (1986): Ingenieurökologie, Gustav Fischer Jena
- BUSER, H.-R.; MÜLLER, M.D.; THEOBALD, N. (1998): Occurrence of the pharmaceutical drug Clofibrilic acid and the herbicide Mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea. Environ. Sci. Technol., 32, S. 188 - 192
- CARBALLA, M; OMIL, F.; LEMA, J.M.; LLOMPART, M.; GARCIA-JARES, M.; RODRIGUEZ, I., GOMEZ, M, TERNES, T. (2004): Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, Water Research 38 (2004) 2918 – 2926.
- CARRIZOSA, M.J., CALDERÓN, M.J., HERMOSÍN, M.C., CORNEJO, J. (2000): Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. The Science of the Total Environment 247 (2000) 285 - 293

- CAUX, P.-Y., KENT, R.A., BERGERON, V., FAN, G.T., MACDONALD, D.D. (1995): Environmental fate and effects of MCPA: A Canadian perspective. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* Volume 25, Issue 4, 1995, Pages 313 - 376
- CERNIGLIA, C.E. (1982): Aromatic Hydrocarbons: Metabolism by Bacteria, Fungi and Algae. *Rev. Biochem. Toxicol.* 3, 321 - 361.
- CERNIGLIA, C.E. (1984): Microbial Transformations of Aromatic Hydrocarbons. In: R.M. Atlas (Hrsg.): *Petroleum Microbiology*. Macmillan Publishing Company, New York. 99 - 128.
- CHEN, S.-T., STEVENS, D.K., KANG, G. (1999): Pentachlorophenol and crystal violet degradation in water and soils using heme and hydrogen peroxide. *Wat. Res.* Vol. 33 (1999), No. 17, pp. 3657 - 3665
- CHMIELEWSKÁ, E.; MEDVED, J. (2001): Bioaccumulation of Heavy Metals by Green Algae *Cladophora glomerata* in a Refinery Sewage Lagoon, *CROATICA CHEMICA ACTA CCACAA* 74 (1) 135 - 145 (2001), ISSN-0011-1643, CCA-2720
- CHO, Y.-C., SOKOL, R.C., FROHNOEFER, R.C., RHEE, G.-Y. (2003): Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls: Threshold Concentration and Dechlorination Kinetics of Individual Congeners in Aroclor 1248. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 5651 - 5656
- CLAPES, P., SOLEY, J., VICENTE, M. (1986): Degradation of MCPA by photochemical methods. *Chemosphere* Volume 15, Issue 4, 1986, Pages 395 - 401
- CLARK E.A., R.M. SHERITT und J.N. LESTER (1988): The fate of tributyltin in the aquatic environment. *Environmental Science and Technology* 22, 60 - 604
- CLEUVERS, M. (2001): Aquatische Ökotoxikologie von Arzneimitteln. Vortrag auf der SETACTagung in Berlin am 10.09.2001
- CONTE, E., MORALI, G., GALLI, M., IMBROGLINI, G., LEAKE, C.R. (1998): Long-Term Degradation and Potential Plant Uptake of Diflufenican under Field Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Volume 46, Issue 11, November 1998, Pages 4766 - 4770
- CORVINI, P.F.X., SCHÄFFER, A., SCHLOSSER, D. (2006). Microbial degradation of nonylphenol and other alkylphenols - our evolving view. *Appl Microbiol Biotechnol* 71: im Druck
- CROLL, B.T., CHADWICK, B., KNIGHT, B. (1992): The removal of atrazine and other herbicides from water using granular activated carbon. *Water Supply* Volume 10, Issue 2, 1992, Pages 111 - 120
- CUNNY, H. C., MAYES, B. A., ROSICA, K. A., TRUTTER, J. A., AND VAN MILLER, J. P. (1997). Subchronic toxicity (90-day) study with para-nonylphenol in rats. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 26, 172 - 178.
- DASH, B.P., CHAUDHARI, S. (2005): Electrochemical denitrification of simulated ground water. *Water Research* 39 (2005) 4065 - 4072
- DATENBLATT NR. 5 (2006): Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung), Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik), Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie, Datenblatt Nr. 5 Bromierte Diphenylether, Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie", September 2006

- DATENBLATT NR. 12 (2006): Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung), Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik), Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie, Datenblatt Nr. 12 DEHP (Diethylhexylphthalat), Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie", September 2006
- DATENBLATT NR. 13 (2006): Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung), Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik), Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie, Datenblatt Nr. 13 Diuron, Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie", September 2006
- DATENBLATT NR. 19 (2006): Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung), Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik), Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie, Datenblatt Nr. 19 Isoproturon, Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie", September 2006
- DATENBLATT NR. 28 PAK (2006): Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung), Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik), Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie, Datenblatt Nr. 26 PAK, Anthracen, Naphthalin und Fluoranthen, Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie", September 2006
- DELAKOWITZ, B., ENDER, V., MEHNER, C., WETZEL, C., HEIDENREICH, H., HEIDRICH, R., HEIDRICH, U., SCHNEIDER, P., NEITZEL, P.L., KUPSCH, H., FRANKE, K., RÖBLER, D., LIPPOLD, H., MANSEL, A., BURCKHARDT, M., CRUSTEWITZ, C., SCHÖBLER, C. (2003): Verhalten von Radionukliden bei der Flutung von Braunkohlentagebauen. Forschungsbericht AZ 13.8802.3528/47 im Auftrag des Sächsischen Landesamtes für Umwelt und Geologie, August 2003.
- DE LUCAS, A., RODRÍGUEZ, L., VILLASENOR, J., FERNÁNDEZ, F.J. (2005): Denitrification potential of industrial wastewaters. *Water Research* 39 (2005) 3715 - 3726
- DGMK, 1991: Mikrobieller Abbau von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffverbindungen. DGMK-Forschungsbericht 461-01. Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e. V., Hamburg.
- DIETER, H.H. (2003): Kommentar zur Bewertung der Anwesenheit nicht oder nur teilbewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht, *Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz* 2003 46:245–248, DOI 10.1007/s00103-002-0574-9
- DIETRICH, M. J., COPA, W. M., CHOWDHURY, A. K., and RANDALL, T. L. (1988): Removal of Pollutants from Dilute Waste-Water by the Pact Treatment Process. *Environmental Progress* 7, 143 - 149.
- DOLL, T.E., HIMMEL, F.H. (2004): Development of easy and reproducible immobilization techniques using TiO₂ for photocatalytic degradation of aquatic pollutants. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 32 (2004) 3, 201 - 213

- DUNLAP, T.R. (1981): DDT: Scientists, Citizens and Public Policy, Princeton University Press, 1981, ISBN 0-691-04680-8
- DUQUET B- R., ROSSEL & L. A. (1995)) : "Determination de valeurs limites pour les trichlorobenzenes dans les boues d'epuration." ACTE/EPFL. Zitiert in Hertel und Külling 2001
- DVGW (2003): Qualitative Abschätzung und quantitative Ermittlung von Emissionen ausgewählter Stoffe relevanter EU-Richtlinien aus kommunalen Abwasseranlagen im Freistaat Sachsen. Bericht an das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie, September 2003.
- DWA (2005): DWA Klärschlammumfrage 2005.
- DYE, W.B.; O'HARA, J.L. (1959): Molybdenosis, Nevada Experiment Station Bull. 208. ECETOC (1990): Hazard Assessment of Chemical Contaminants in Soil. Technical Report No. 40. European Chemical Industry, Ecology & Toxicology Centre. Brussels, Belgium.
- EIKEMPER, R. (2003): Die Wirkung von Diclofenac auf zelluläre und biochemische Parameter bei der Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*). Dissertation Eberhard Karls Universität Tübingen
- EXTOXNET 1995: Extension Toxicology Network, A Pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices of Cornell University, Michigan State University, Oregon State University and University of California at Davis, Major support and funding was provided by the USDA/Extension Service/National Agricultural Pesticide Impact Assessment Program, <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/pyrethrins-ziram/terbutryn-ext.html>, 1995
- Fahlenkamp H., Hannich C.B., Möhle E., Nöthe T., Ries T. (2004). Eintrag und Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Chem Ing Tech 76: 1179 - 1189
- FARQUHAR G.J., CONSTABLE T.W., VAN NORMAN A und MOOJI H. (1979): PCB Interactions with Soil. J. Environ. Sci. Health 14, 547 - 557.
- FASNACHT, M.P., BLOUGH, N.V. (2003): Mechanisms of the Aqueous Photodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 5767 - 5772
- FENT, K. (1995): „Endokrin wirksame Stoffe in der Umwelt: Erkenntnisstand und Probleme“ Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung (Fachgespräch im Umweltbundesamt) Umweltbundesamt Berlin 09.03. - 10.03
- FENT, K. (1996) Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. Sci. Total Environ., 185, 151 - 159
- FENT, K. und Müller, M.D. (1991): Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in a treatment-plant. Environmental Science and Technology 25 (N3), 489 - 493
- FERRARI, B., PAXEUS, N., LO, GR., POLLIO, A., GARRIC, J. (2003): Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac, Ecotoxicology and Environmental Safety 55 (3) 359 - 370
- FIGGE, K. et al. (1979) Migration von Folgeprodukten eines n-Octylzinn-Stabilisators aus verschiedenen Hart-PVC-Typen in (Prüf)-Lebensmittel. Deutsche Lebensm. Rundschau 75, 333 - 345

- FIGGE, K. und BIEBER, W.D. (1975b) Übertritt des Methylzinn-Stabilisators Adnastab TM 181 FS aus Hart-PVC in Fettsimulans HB 307. 2. Mitteilung. Migrationsverhalten der einzelnen Stabilisator-Komponenten. Wissenschaftliche Beilage zur "Verpackungsrundschau" 26, 11 - 22
- FIGGE, K. und KOCH, J. (1975a) Übertritt des Methylzinn-Stabilisators Adnastab TM 181 FS aus Hart-PVC in Fettsimulans HB 307. 1. Mitteilung. Migrations- und Extraktionsverhalten unter verschiedenen Testbedingungen. Wissenschaftliche Beilage zur "Verpackungsrundschau" 26, 1 - 10
- FLIEGNER, M., REINIRKENS, P. (1993): Vorliegende Referenzwerte für PAK in Böden Nordrhein-Westfalens. Im Auftrag des Landes Nordrhein-Westfalen vertreten durch das Bodenschutzzentrum, Oberhausen.
- FORTH, J.; HENSCHLER, K.; RUMMEL, D. (1992): Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie, BI-Wiss.-Verl., 1992, ISBN 3411150262
- FORTH, W., HENSCHLER, D., RUMMEL, W., STARKE, K. (1996), Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie ; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 206
- FRIMMEL, F. H. et al. (2001): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie (Projektbericht zum F&E-Vorhaben des Umweltbundesamtes), DVGW-Eigenverlag, Karlsruhe
- FRIMMEL, F.H. (2003): Water Chemistry: Science and Technology (Ed.: Fritz H. Frimmel) - Part III: Therapy of Aquatic Systems when they Need Help: Water Technology for Specific Water Usage. Environmental Science and Pollution Research Volume 10, Issue 6, 2003, Pages 408 - 413
- FUHRMANN, B. (1999): Vergleichende Untersuchung von Oberflächenwässern in Athen und Berlin auf Arzneimittelrückstände aus kommunalen Kläranlagen. Diplomarbeit, TU Berlin.
- GADD G.M. (2000): Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate. The Science of the Total Environment 258, 119 - 127
- GAIKEM F.J, ALBERTS P.J. (1999) Gaschromatografische bepaling van residuen van organotinverbindingen in textielproducten. De Ware-Chemicus 29: 23 - 33
- GARCÍA-MOLINA, V., LÓPEZ-ARIAS, M., FLORCZYK, M., CHAMARRO, E., ESPLUGAS, S. (2005): Wet peroxide oxidation of chlorophenols. Water Research 39 (2005) 795 - 802
- GARY, MA, METCALFE, CD. (1997): Induction of testis-ova in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed. to p-nonylphenol. Environ Toxicol Chem 16: 1082 - 1086.
- GEHRING, M. (2004): Verhalten der endokrin wirksamen Substanz Bisphenol A bei der kommunalen Abwasserentsorgung, Dissertation TU Dresden.
- GIGER (1984): Giger W., Brunner P.H., Schaffner C., Four(4)-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants, Science 225, 623 - 625 (UBA ZZ SC 01), 1984
- GILDEMEISTER, T. et al. (2002): Comparison of soil and sediment ecotoxicity data and test methods. Poster, SETAC Europe 12th Meeting, Vienna May 2002
- GIMENO, O., PLUCINSKI, P., KOLACZKOWSKI, S.T., RIVAS, F.J., ALVAREZ, P.M. (2003): Removal of the herbicide MCPA by commercial activated carbons: Equilibrium, kinetics, and reversibility.

Industrial and Engineering Chemistry Research Volume 42, Issue 5, 5 March 2003, Pages 1076 - 1086

- GIRIDHAR, J.; LANGMUIR, D. (1997): Determination of E_0 for the $UO_2^{(2+)}/U^{4+}$ couple from measurement of the equilibrium - $UO_2^{(2+)} + Cu_{(s)} + 4H^+ = U^{4+} + Cu^{2+} + 2H_2O$ at 25-degrees-C and some geochemical implications. *Radiochim. Acta* 54, pp. 133 - 138.
- GISCHEM (2008): Information der BG Chemie zu Diuron, GISChem, STand 10.07.08
- GOCHT, T.; Moldenhauer, K.-M.; Püttmann, W. (2001): Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany), *Applied Geochemistry* 16 (2001) 1707 - 1721
- GONZÁLEZ, S.; Müller, J.; Petrovic, M.; Barceló D.; Knepper, T. (2006): Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors. *Environ. Poll.*, 144 (3), 926 - 932
- GREIM, H. (2000): Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten. Tributylphosphat. 2000, Weinheim: VDH. Losebl.-Ausg.
- GRIFFINI, O., BAO, M.L., BURRINI, D., SANTIANNI, D., BARBIERI, C., PANTANI, F. (1999): Removal of pesticides during the drinking water treatment process at Florence water supply, Italy. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* Volume 48, Issue 5, October 1999, Pages 177 - 185
- GOCHT, T.; MOLDENHAUER, K.-M.; PÜTTMANN, W. (2001): Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany), *Applied Geochemistry* 16 (2001) 1707 - 1721.
- GREENWOOD, N.; EARNSHAW, A. (1990): *Die Chemie der Elemente*. ISBN 10: 3527261699 ISBN 13: 9783527261697 Verlag: WILEY-VCH Verlag GmbH Erscheinungsdatum: 1990
- HABERL R., FÜRHACKER M., POSCHINGER V. (1994): Klärschlammrelevante organische Stoffe und Stoffgruppen mit potenziellem Schadstoffcharakter. IWGF, Institut für Wasserversorgung, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur Wien (1994)
- HALLING-SØRENSEN, B.; NIELSEN, N.; LANSKY, P.F.; INGERSLY, F.; HOLTEN-LÜTZHÖFT, H.C.; JØRGENSEN, S.E. (1997): Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment. – a review. *Chemosphere*, 36, S. 357 - 393
- HANISCH B., ABBAS B., KRATZ W. (2002a): Gefährdungspotential für die aquatische Lebensgemeinschaft - Ein Bewertungsansatz -. In: Kolloquium der Abteilung Wasser und Boden: "Arzneimittel in der aquatischen Umwelt" 06. November 2002 in Karlsruhe, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), 1-13
- Hansch, C., Leo, A., and Hoekman, D. 1995. *Exploring QSAR – Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants*. Washington, D.C.: American Chemical Society.
- HARTMANN, E., BISCHOFF, W.A., KAUPENJOHANN, M. (2004): Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, UBA-Forschungsvorhaben Nr. 298 22 757, UBATexte 20/04.

- HASSAUER, M., KALBERLAH, F., OLTMANN, J., SCHNEIDER, K. (1993): Basisdaten Toxikologie für umweltrelevante Stoffe zur Gefahrenbeurteilung bei Altlasten. Umweltbundesamt, Bericht 4/93. Erich Schmidt-Verlag, Berlin.
- HASSAUER, M.; GRIEM, P. (1999): Überarbeitung, Aktualisierung und Abstimmung der Basisdaten Toxikologie zum Bodenschutzgesetz. Cyanide. In: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Hrsg.: T. Eikmann et al. Berlin: Erich Schmidt Verlag, 2 - 3.
- HAUPTMANN, S. et al. (1976): Lehrbuch der organischen Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S. 510
- HEBERER, T. (2002): Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. Toxicology Letters Volume 131, Issue 1 - 2, 10 May 2002, Pages 5 - 17
- HEBERER, T., MECHLINSKI, A., FANCK, B., KNAPPE, A., MASSMANN, G., PEKDEGER, A., FRITZ, B. (2004): Field studies on the fate and transport of pharmaceutical residues in bank filtration. Ground Water Monitoring and Remediation Volume 24, Issue 2, March 2004, Pages 70 - 77
- HEBERER, TH., FELDMANN, D., REDDERSEN, K., ALTMANN, H., ZIMMERMANN, TH. (2002b): Production of drinking water from highly contaminated surface waters: removal of organic, inorganic, and microbial contaminants applying mobile membrane filtration units. Acta Hydrochim. Hydrobiol., 30, 24 - 33
- HEBERER, TH., FELDMANN, D., REDDERSEN, K., ALTMANN, H.-J., ZIMMERMANN, TH. (2002): Production of Drinking Water from Highly Contaminated Surface Waters: Removal of Organic, Inorganic, and Microbial Contaminants Applying Mobile Membrane Filtration Units. Acta hydrochim. hydrobiol. 30 (2002) 1, 24 - 33
- HEBERER, TH., STAN, H.J. (1996): Vorkommen von polaren organischen Kontaminanten im Berliner Trinkwasser. Vom Wasser 86, 19 - 31
- HEEMKEN, O. (1998): Verteilung von organischen Kontaminanten zwischen wässriger und partikulärer Phase in der Elbe und der Deutschen Bucht, Hrsg. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Wassergütestelle Elbe, Hamburg.
- HEESCHEN, W. und BLÜTHGEN, A. (1993): Toxikologie der PCB und ihr Verteilungsverhalten im Nahrungsbereich (Pflanzen/Nutztiere). In: Zum Carry over von Polychlorierten Biphenylen (PCB). Schriftenreihe des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten Reihe A: Angewandte Wissenschaft, Heft 418 (Herausgeber H. Hecht), S. 15 - 32. Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster.
- HEGEMANN W, BUSCH K., SPENGLER P, METZGER, JW (2002). Auswertung von stufenweise auf endokrin wirksame Stoffe beprobten Kläranlagen. Tagungsband: Endokrin wirksame Stoffe in Abwasser und Klärschlamm. Dresden, 2002
- HEGEMANN, W. , BUSCH, K. (2000): Untersuchungen zum Abbau endokrin wirksamer Substanzen in Kläranlagen. In: Wasserforschung e. V. Interdisziplinärer Forschungsverband (Hrsg.), Schriftenreihe Wasserforschung 6: Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen, S. 199 - 208

- HEGEMANN, W., BUSCH, K., SPENGLER, P. UND METZGER, J.W. (2002): Auswertung der Ergebnisse von stufenweise auf endokrin wirksame Stoffe beprobten Kläranlagen. Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten. 23, 96 - 106.
- HEMBROCK-HEGER, A. (2006): Arzneimittelrückstände in der Umwelt – Literaturstudie, Vortrag des Fachbereichs Bodenschutz des Landesumweltamtes NRW.
- HERTER U. & KÜLLING D. (2001): Risikoanalyse zur Abfalldüngerverwertung in der Landwirtschaft. Teil 1: Grobbeurteilung. Im Auftrag des Bundesamtes für Landwirtschaft und unterstützt durch das Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft. Hrsg: Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau FAL, Reckenholz, Zürich.
- HESSELSON, M., JENSEN, D., SKALS, K., OLESEN, T., MOLDRUP, P., ROSLEV, P., MORTENSEN, G. K. and HENRIKSEN, K. (2001): Degradation of 4-nonylphenol in homogeneous and nonhomogeneous mixtures of soil and sewage sludge. *Environmental Science & Technology* 35, 3695 - 3700
- HLFU (1997): Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe – Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverbindungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlamm. Umweltplanung, Arbeits- und Umweltmedizin, Heft 233, Hessische Landesanstalt für Umweltschutz, 1997
- HOFFMANN, L. (1996): Massestromsanalyse for phthalater. Forbrug, bortskaffelse og udslip til omgivelserne i Danmark, Miljø- og Energiministeriet Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 320, København
- HOFMAN, J.A.M.H., NOIJ TH., H.M., KRUIHOF, J.C., SCHIPPERS, J.C. (1993): Removal of pesticides and other micropollutants with membrane filtration. *Water Supply* Volume 11, Issue 3 - 4, 1993, Pages 259 - 269
- HERGENRÖDER, C. (1995): Silberrückgewinnung und Badrecycling beim fotografischen Röntgenbildprozess, Diplomarbeit FH Nürnberg.
- HUBER, M.; GÖBEL, A.; JOSS, A.; HERMANN, N.; LÖFFLER, D.; MCADELL, C.; RIED, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T.; VON GUNTEN, UND (2005): Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 4290 - 4299
- HUBER, R., OTTO, S. (1994): Environmental behavior of bentazon herbicide. *Reviews of environmental contamination and toxicology* Volume 137, 1994, Pages 111 - 134
- HUTZINGER O., SAFE S. und ZITKO V. (1974): *The Chemistry of PCB's*. CRC-Press, Cleveland, OH, U.S.A.
- ICPR (1992): Quality Objectives, Trichlormethan. Rhine Action Programme, 1992
- IKEHATA, K., EL-DIN, M.G. (2005): Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (part II). *Ozone: Science and Engineering* Volume 27, Issue 3, 2005, Pages 173 - 202
- INACIO, J., TAVIOT-GUÉHO, C., FORANO, C., BESSE, J.P. (2001): Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. *Applied Clay Science* Volume 18, Issue 5 - 6, May 2001, Pages 255 - 264

- IVASHECHKIN, P., CORVINI, P., FAHRBACH, M., HOLLENDER, J., KONIETZKO, M., MEESTERS, R., SCHRÖDER, H. F. and DOHMANN, M. (2004): Comparison of the elimination of endocrine disrupters in conventional wastewater treatment plants and membrane bioreactors. *Water Environment Management Series (WEMS)*, IWA Publishing (in press). Proceedings of the 2nd IWA Leading-Edge Conference on Water and Wastewater Treatment Technologies, 1. - 4.06.2004 in Prague, Czech Republic.
- IVASHECHKIN, P. (2006): Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser, Dissertation an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.
- JACOBS, J. et al. (1996): Cobalt and chromium concentrations in patient with metal-on-metal THR. *CORR* 329S, p.S256
- JACOBSON, A.R., DOUSSET, S., GUICHARD, N., BAVEYE, P., ANDREUX, F. (2005): Diuron mobility through vineyard soils contaminated with copper. *Environmental Pollution* Volume 138, Issue 2, November 2005, Pages 250 - 259
- JANSSEN P.J.C.M, VAN VEEN M.P., SPEIJERS G.J.A. (2000) Health Risk Assessment for Organotins in Textiles. RIVM report 613350 002
- JOBLING M. A., V. SAMARA, A. PANDYA, et al. (16 co-authors) (1996): Recurrent duplication and deletion polymorphisms on the long arm of the Y chromosome in normal males *Hum. Mol. Genet* 5:1767-1775.
- JOBST H. (1995): Chlorphenole und Nonylphenole in Klärschlämmen Teil I: Vorkommen in Klärschlämmen westdeutscher Kläranlagen aus den Jahren 1987 bis 1989, *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 23(1), 20 - 25, 1995
- JOHNSON, A.C., WHITE, C., BHARDWAJ, C.L. (2000): Potential for isoproturon, atrazine and mecoprop to be degraded within a chalk aquifer system. *Journal of Contaminant Hydrology* 44 (2000) 1 - 18
- JOSS, A., KELLER, E., ALDER, A.C., GÖBEL, A., MCARDELL, C.S., TERNES, TH., SIEGRIST, H. (2005): Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 39 (2005) 3139 - 3152
- JOSS, A.; ANDERSEN, H.; TERNES, T.; RICHLE, T.; SIEGRIST, H. (2004): Removal of Estrogens in Municipal Wastewater Treatment under Aerobic and Anaerobic Conditions: Consequences for Plant Optimization, *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 3047 - 3055
- KAISER T., SCHWARZ W., FROST M., PESTEMER W. (1998): Evaluierung des Gefährdungspotentials bisher wenig beachteter Stoffeinträge in Böden. Umweltbundesamt UBA-Texte 60/98
- KARLSON, P., DOENECKE, D., KOOLMANN, J., (1994): Kurzes Lehrbuch der Biochemie; 14. Auflage; Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York
- Kaufmann (2002-2004): zit. in DWA-Landesverband Sachsen/Thüringen, 2002 - 2004
- KEIJZER, T.J.S. und LOCH, J.P.G. (1995): Accumulation of HNO₃-extractable tin in agricultural and non-agricultural soils by the use of triphenyltin acetate. *Water, Air and Soil Pollution* 84, 287 - 301

- KHARKER C.B., T.L.VENKATESAN, AND A.R. TIWARI (1972), .Proceedings of symposium on low cost wastewater treatment, Central Public Health Engineering Research Institute, Nagpur, pp. 69 - 77.
- KILLEY, R.W.D., MCHUGH, J.O., CHAMP, D.R., COOPER, E.L., YOUNG, J.L. (1984): Subsurface Cobalt-60 Migration from a Low Level Waste Disposal Site. *Environ. Sci. Technol.* 18, 148 - 157.
- KIM, J., KORSHIN, G.V., VELICHENKO, A.B. (2005): Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol. *Water Research* 39 (2005) 2527 - 2534
- KLÄRSCHLAMMSTUDIE HESSEN (2001): zit. in Goldbach, H.E., Clemens, (2006): Nährstoffgehalte und –wirkungen verschiedener Klärschlämme Auswirkungen langjähriger Klärschlammdüngung auf die Bodenfruchtbarkeit, beim Kuratorium für Technik und Bauwesen in der [http://www.ktbl.de/aktuell-2007/klaerschlamme/ Goldbach.pdf](http://www.ktbl.de/aktuell-2007/klaerschlamme/Goldbach.pdf)
- KLEINEIDAM, R. G., PESOLE, G., BREUKELMAN, H. J., BEINTEMA, J. J., and KASTELEIN, R. A. (1999): Inclusion of cetaceans within the order Artiodactyla based on phylogenetic analysis of pancreatic ribonuclease genes. *J. Mol. Evol.* 48:360-368.
- KLOEPFER, A., GNIRSS, R., JEKEL, M. und REEMTSMA, TH. (2003): Occurrence of Benzothiazoles in Municipal Wastewater and Their Fate in Biological Treatment. In: Proceedings of ECOHAZARD 2003 Conference. H.Fr. Schröder (Ed.), pp. 24/1-24/6, Aachen, 2003.
- KNEPPER, T.P., BARCELO, D., LINDNER, K., SEEL, K., REEMTSMA, T., VENTURA, F., DE WEVER, H., VAN DER VOET, E., SCHÖNERKLEE, M. (2004): Removal of persistent polar pollutants through improved treatment of wastewater effluents (P-THREE). *Water Science and Technology* Volume 50, Issue 5, 2004, Pages 195 - 202
- KOCH, R. (1991): Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz-/ Richtwerte, Umweltverhalten. 2. Aufl.
- KOCH, R. (1995): Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz-/ Richtwerte, Umweltverhalten. 3. Aufl.
- KOCH, R., STROBEL, K. (1974): The problem of fixing hygienic upper limits for harmful substances in water, taking DDT and BHC (Lindan) as examples. *Zeitschrift für die Gesamte Hygiene und Ihre Grenzgebiete.* Volume 20, Issue 4, 1974, Pages 219 - 222
- KÖRDEL, W.; HERRCHEN, M.; MÜLLER, J. (2004): Begrenzung von Schadstoffeinträgen bei Bewirtschaftungsmaßnahmen in der Landwirtschaft bei Düngung und Abfallverwertung, UBA-Texte 30/07, ISSN 1862-4804
- KOHLER, H.-P. E., KOHLER-STAU, D. und ADLER, A. C. (1992): Mikrobielle Umwandlungen polychlorierter Biphenyle (PCBs). *GAIA* 3, 153 - 164.
- KOLLOTZEK D., HARTMANN E., LEMMERT-SCHMID E., BECK A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. *Forschungsbericht* 103 50 125 Umweltbundesamt Texte 35/98
- Koolmann J, Röhm KH. 1994, Taschenatlas der Biochemie. Thieme, Stuttgart.

- KOWALCZYK, T., WILKE, B. M. (1990). "Auswirkungen einiger Tenside auf die mikrobielle Aktivität von Böden." Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, Reihe Kongreßberichte 32: 627 - 637.
- KREUZINGER, N., CLARA, M., STRENN, B., AND KROISS, H. (2003): Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for waste water treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from waste water. Ecohazard 2003, the 4th IWA specialized conference on assessment and control of hazardous substances in water. 14. - 17.09.2003 in Aachen, Germany
- KROIB, H., STRENN, B., CLARA, M., AND KREUZINGER, N. (2003): VALIUM: Verhalten von bestimmten Arzneimittelrückständen, Industrie- und Umweltchemikalien in Membranbioreaktoren. TU Wien, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft., Wien
- KRUPKA, K. M.; SERNE, R. J. (2002): Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments, Prepared for CH2M HILL Hanford Group, Inc., and the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC06-76RL01830
- KS-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM SCHLESW.-HOLST. (2006): Klärschlammuntersuchungsprogramm des Landes Schleswig-Holstein, Daten 1999-2006, Ministeriums für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume (MLUR) Schleswig-Holstein
- KUCH, B.; SCHNEIDER, C.; SCHRADER, C. (2003a): Untersuchung und Optimierung der Abwasserreinigung zur Eliminierung von organischen Spurenstoffen unter verfahrenstechnischen und ökonomischen Aspekten – Literaturstudie, gefördert durch das Ministerium für Umwelt und Verkehr in Baden-Württemberg
- KÜCHLER T., SCHNAAK W., KUJAWA M. (1994): Abbau und Dynamik von Tensiden im Boden sowie Wechselwirkungen mit anderen Schadstoffen. Tätigkeitsbericht Fraunhofergesellschaft
- KÜMMERER, K. (2000): Abbau von Arzneimitteln in Testsystemen und Möglichkeiten zur Emissionsreduktion. In: Wasserforschung e.V. Interdisziplinärer Forschungsverband (Hrsg.), Schriftenreihe Wasserforschung 6: Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen, S. 165 - 178
- KÜMMERER, K. (2001): Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. Chemosphere, 45, S. 957 - 969
- KÜMMERER, K. (Hrsg.) (2001): Pharmaceuticals in the environment- fate, effects and risks. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1. Aufl.
- KÜMMERER, K.; AL-AHMAD, H; MERSCH-SUNDERMANN, V. (2000): Biodegradability of some antibiotics, elimination and their genotoxicity and affection of waste-water bacteria in a simple test. Chemosphere, 40, S. 701 - 710
- KUNST, S., KLOTZ, G., TERNES, T., WENZEL, A. (2002). Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen. Arbeitsbericht der ATV-DVWK-AG IG-5.4. Unter Mitwirkung von E Filipov, CD Hager, JW Metzger und I Rönnefahrt

- KUNST, S.; KLOTZ, G.; TERNES, T.; WENZEL, A. (2003): Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen. Arbeitsbericht der ATV-DVWK-AG IG 5.4.
- KUSCHK, P., BRAUN, P., MÖDER, M., WIEßNER, A., MÜLLER, J., KÄSTNER, M., MÜLLER, RA. (2003). Elimination von Nonylphenolen und Bisphenol A in Teich- und Pflanzenkläranlagen. *GWFWasser/Abwasser* 144: 297 - 301
- KYRIAKOPOULOS, G., DOULIA, D., ANAGNOSTOPOULOS, E. (2005): Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. *Chemical Engineering Science* Volume 60, Issue 4, February 2005, Pages 1177 - 1186
- LABO BUND/LÄNDER-ARBEITSGEMEINSCHAFT BODENSCHUTZ (1995): Hintergrund- und Referenzwerte für Böden. In: *Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser*. Rosenkranz, D., Bachmann, G., Einsele, G. Harreß, H.-M. (Hrsg.). Kenn-Ziff. 9006, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- LABO (1998): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. In: *Bodenschutz – Artikel 9006* Hrsg.: Rosenkranz, Einsele & Harreß S.1 - 115
- LAI, K., JOHNSON, K, SCRIMSHAW, M., LESTER, J. (2000): Binding of Waterborne Steroid Estrogens to SOLID PHASES IN RIVER AND ESTUARINE SYSTEMS. *ENVIRON. SCI. TECHNOL.* 34, 3890 - 3894
- LAI, K., SCRIMSHAW, M., LESTER, J. (2002): Prediction of the bioaccumulation factors and body burden of natural and synthetic estrogens in aquatic organisms in the river systems. *The Science of the Total Environment* 289, 159 - 168
- LAI, K.M. ; JOHNSON, K.L. ; SCRIMSHAW, M.D.; LESTER, J.N. (2000): Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in Rivers and Estuarine Systems. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3890 - 3894.
- LAKE, B.G., KOZLEN, S.L., EVANS, J.G., et al. (1987): Effect of prolonged administration of clofibrac acid and di-(2-ethylhexyl)phthalate on hepatic enzyme activities and lipid peroxidation in the rat. *Toxicology* Volume 44, Issue 2, 1987, Pages 213 - 228
- LANDEANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG: *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle; Kompendium Stoffdatenblätter; Zusammenstellung spezifischer Kenndaten zu altlastentypischen Substanzen*. LFU: 1994
- LANG, D.H. , RETTIE, A.E.A , BÖCKER, R.H. (2003): Identification of enzymes involved in the metabolism of atrazine, terbuthylazine, ametryne, and terbutryne in human liver microsomes. *Drug Metabolism and Disposition* 24 (8), pp. 859 - 865
- LANGMUIR, D. (1978) *Uraniumsolution-mineral Equilibria at Low Temperatures with Applications to Sedimentary Ore Deposits.*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 547 - 569.
- LANGMUIR, D. (1997): *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall. 200 S.
- LAPPIN, H.M., GREAVES, M.P.; SLATER, J.H. (1985): Degradation of the herbicide mecoprop [2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)propionoc acid] by a synergistic microbial community. *Appl. Environm. Microbiol.*, 49, 429 - 433.
- LARSON, R.J., FEDERLE, T.W., SHIMP, R.J. and VENTULLO, R.M. (1989): Sulfonate. Behaviour of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in soil infiltration and groundwater. *Tenside Surfactants Deterg.* 26:116–121.

- LARSSON, D.G.J., ADOLFSSON-ERICI, M., PARKKONEN, J., PETTERSSON, M., BERG, A.H., OLSSON, P.-E., FÖRLIN, L. (1999): Ethinyloestradiol - An undesired fish contraceptive? *Aquatic Toxicology* Volume 45, Issue 2-3, 1 April 1999, Pages 91 - 97
- LAUGHLIN, R.B., GUARD, H.E. und COLEMAN, W.M. (1986): Tributyltin in Seawater: Speciation and Octanol-Water Partition Coefficient. *Environmental Science and Technology* 20(2), 201 - 204
- Lauritzen, J.B., Petersen, M.M., Lund, B. (1993): Effect of external hip protectors on hip fractures. *Lancet*, 341,11 - 13.
- LAYTON, A., GREGORY, B., SEWARD, J., SCHULTZ, T., SAYLOR, G. (2000): Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee U.S.A. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3925 - 3931
- LEE, H.-B. AND PEART, T. E. (1998): "Occurrence and elimination of nonylphenol ethoxylates and metabolites in municipal wastewater and effluents", *Water Quality Research Journal of Canada* 33, 1998, 389 - 402.
- LFU BW: Immissionswerte für Vanadium und seine Verbindungen, Bericht des Unterausschusses „Wirkungsfragen“ des Länderausschusses für Immissionsschutz, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
- LFU BW (1995): Stoffbericht Polychlorierte Biphenyle (PCB), Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle.
- LFUG (2007): Emissionsbericht Abwasser Bestandsaufnahme der Abwasseremissionen im Freistaat Sachsen 2005/2006, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 2007
- LFUG (2005): Klärschlamm Bilanz Aufkommen und Entsorgung kommunaler Klärschlämme in Sachsen 2004, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 2005
- LIENERT D., GEBEFGI I., LÖRINCI G., KOWALCYK T., KREß K. (1994): Einflüsse der Formulierungshilfsstoffe von Pflanzenbehandlungsmitteln auf Böden Umweltbundesamt Berlin, UBA-Texte 28, 110 Seiten
- LIN, S.H.; WANG, T.Y; JUANG, R.S. (2004): Metal Rejection by Nanofiltration from Diluted Solutions in the Presence of Complexing Agents, *Separation Science and Technology*, Volume 39, Number 2 / 2004, pp. 363 - 376.
- LINDQVIST, N., TUHKANEN, T., KRONBERG, L. (2005): Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research* 39 (2005) 2219 - 2228
- LITZ, N. (2002): Some investigations into behaviour of pentabromdiphenylether (PeBDE) in soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 165, 692 - 696
- LÖFFLER, D.; RÖMBKE, J.; MELLER, M.; TERNES, T. (2004): Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems, *Environ. Sci. Technol.* 2004
- LOOSER, P.W. (2000): Bioaccumulation of Triorganotin Compounds by a Sediment-Dwelling Organism (*Chironomus riparius*): Assessment of Bioavailability, Uptake and Elimination Processes, Dissertation an der ETH Zürich
- LUB (2003): Informationen zur Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg Nr.2, Bildung und Nachweis von Dimethylamin, Landesumweltamt Brandenburg, Dezember 2003

- LUNDBERG, P.; HÖGBERG, J.; GARBERG, P.; LUNDBERG, I.; DOBSEN, S.; HOWE, P. (1992): Diethylhexyl phtalat. Environmental Health Criteria, 131, Publ. WHO 141pp.
- LUNDBERG, G, NILSSON, C. (1994): Phthalic Acid Esters Used and Plastic Additives. Swedish. National Chemical Inspectorate 1994, Report No 12/94.
- MALBO (2003): Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz (MALBO), Band 16 Mobilität und Mobilisierbarkeit von eisenkomplexierten Cyaniden, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, ISSN 1432-3575
- MANZANO, M.A., PERALES, J.A., SALES, D., QUIROGA, J.M. (2003): Microbial degradation and chemical oxidation of sandy sediment contaminated with polychlorinated biphenyl. Environmental Engineering Science Volume 20, Issue 2, 2003, Pages 91 - 101
- MARCOMINI, A. (1989): Behaviour of aromatic surfactants and PCBs in sludge-rated soil and landfills. Journal of Environmental Quality, 18, 523 - 528 (1989).
- MARKARD, C. (1988): Organische Stoffe in Klärschlämmen - eine Gefahr für die Nahrungskette? - Teil I. Korrespondenz Abwasser 35, 449 - 455.
- MARTIN-GULLON, I., FONT, R. (2001): Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. Water Research Volume 35, Issue 2, February 2001, Pages 516 - 520
- MATSUI, S., TAGIKAMI, H., MATSUDA, T., TANIGUCHI, N., ADACHI, J., KAWAMI, H., SHIMIZU, Y. (2001): Estrogen and Estrogen Mimics Contamination in Water and the Role of Sewage Treatment. Wal. Sei. Technol., 42/12, 173 - 179.
- MBULIGWE, S.E. (2005): Comparative treatment of dye-rich wastewater in engineered wetland systems (EWSs) vegetated with different plants. Water Research 39 (2005) 271 - 280
- MEANS, J. C., WOOD, S. G., HASSETT, J. J. UND BANWART, W. L. (1980): Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. Environ. Sci. Technol. 14, 1524 - 1528.
- MEESTERS, R.J.W., BAUMGARTEN, S. UND SCHRÖDER, H.FR. (zur Publikation eingereicht): Elimination of endocrine 4-Nonylphenols and Bisphenol A during Wastewater Treatment using Membrane Bioreactors.
- MEINRATH, A., SCHNEIDER, P., MEINRATH, G. (2003): Uranium ores and depleted uranium in the environment, with a reference to uranium in the biosphere from the Erzgebirge/Sachsen, Germany; In: Journal of Environmental Radioactivity 64 (2003) 175 - 193.
- MERSMANN, P. (2003): Transport- und Sorptionsverhalten der Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen und Propyphenazon in der wassergesättigten und ungesättigten Zone, Technischen Universität Berlin Fakultät VI, Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften
- MERSMANN, P.; SCHEYTT, T.; HEBERER, T. (2003): Säulenversuche zum Transportverhalten von Arzneimittelwirkstoffen in der wassergesättigten Zone, Acta hydrochimica et hydrobiologica, Volume 30, Issue 5 - 6 , Pages 275 - 284.
- METZGER, JW., BOLZ, U., SCHULLERER, S., SPENGLER, P. (2001). Vorkommen endokrin wirksamer Substanzen in Abwasser, Gewässern und Klärschlamm. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 165, S. 127 - 145, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

- MIAO, X.-S., YANG, J.-J., METCALFE, C.D. (2005): Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental Science and Technology* Volume 39, Issue 19, 1 October 2005, Pages 7469 - 7475
- MINHALMA, M., DE PINHO, M.N. (2001): Flocculation/Flotation/Ultrafiltration Integrated Process for the Treatment of Cork Processing Wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 4916 - 4921
- Monsanto (1989 a) Acute oral toxicity in rats with triisobutylphosphate. Monsanto, Department of Medicine & Health Sciences, Nr. BD-88-400-A, NTIS/OTM 058540, unveröffentlichter Bericht [5]
- Monsanto (1989 b) Acute dermal toxicity study in rabbits with tri-isobutylphosphate. Monsanto, Department of Medicine & Health Sciences, Nr. BD-88-400-B, NTIS/OTM 058541, unveröffentlichter Bericht
- MORRISSEY, C.A., BENDELL-YOUNG, L.I., ELLIOTT, J.E. (2005): Identifying Sources and Biomagnification of Persistent Organic Contaminants in Biota from Mountain Streams of Southwestern British Columbia, Canada. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 8090 - 8098
- MÜHLENDAHL, O. (1996): Isoproturon – Information, Dokumentations- und Informationsstelle für Umweltfragen Osnabrück, <http://www.gapinfo.de/gesundheitsamt/alle/umwelt/chemie/psm/infobl.htm>, 30.01.1996
- MUNLV Hrsg. (2004): "Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen - Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben", ISBN 3-9808617-6-7 Broschüre des MUNLV
- MUNLV-NRW, MINISTERIUM FÜR UMWELT UND NATURSCHUTZ, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN (2004): ABFÄLLE AUS KLÄRANLAGEN IN NORDRHEIN-WESTFALEN, TEIL D - ORGANISCHE SCHADSTOFFE IN KLÄRSCHLÄMMEN AUS KOMMUNALEN ABWASSERBEHANDLUNG, ISBN 3-9810063-3-X Broschüre des MUNLV
- MUNLV-NRW, MINISTERIUM FÜR UMWELT UND NATURSCHUTZ, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN (2005): ABFÄLLE AUS KLÄRANLAGEN IN NORDRHEIN-WESTFALEN, TEIL E - ORGANISCHE SCHADSTOFFE IN KLÄRSCHLÄMMEN - BEWERTUNG UND ABLEITUNG VON ANFORDERUNGEN AN DIE LANDWIRTSCHAFTLICHE VERWERTUNG, ISBN 3-980617-7-5 Broschüre des MUNLV
- MUTSCHLER, E., GEISSLINGER, G., KROEMER, H.K., SCHÄFER-KORTING, M. 2001, Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie. Wissenschaftliche Verlagsges., Stuttgart
- MUVBW (2003): Untersuchung und Optimierung der Abwasserreinigung zur Eliminierung von organischen Spurenstoffen unter verfahrenstechnischen und ökonomischen Aspekten. Literaturstudie. Minist. f. Umw. und Verkehr Baden-Württemberg
- MUVBW (2005): Encore Seminar 2005. "Integrated river basin Management Seminar" - "Treatment Technologies for Water Supply; Waste", Seminarmaterial. Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg
- NAGAO, T., WADA, K., MARUMO, H., YOSHIMURA, S., AND ONO, H. (2001): Reproductive effects of non-ylphenol in rats after gavage administration: a two-generation study. *Reprod. Toxicol.* 15, 293 - 315.

- NAGASHIMA, R., LEVY, G., SARCIONE, E.J. (1968): Comparative pharmacokinetics of coumarin anticoagulants. 3. Factors affecting the distribution and elimination of bishydroxycoumarin (BHC) in isolated liver perfusion studies. *Journal of Pharmaceutical Sciences* Volume 57, Issue 11, November 1968, Pages 1881 - 1888
- NASU, M., GOTO, M., KATO, H., OSHIMA, Y., TANAKA, H. (2001). Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants. *Wat Sci Technol* 43: 101 - 108
- NEITZEL, P.L.; SCHNEIDER, P., HURST, S. (2000): Feldversuche zur in-situ-Entfernung von Uran^(nat) und Ra-226 aus Berge- und Flutungswässern. In: *Freiberger Forschungshefte C 482 (Wasserwirtschaftliche Sanierung von Bergbaukippen, Halden und Deponien, S. 196 - 206 (ISBN 3-86012-111-1).*
- NEITZEL, P.L., SCHNEIDER, P., SCHLUMPRECHT, H. (2002): Physico-chemical Surface Water Conditions of Catchments with Metallogenic Origin: A Contribution to the Establishment of the EC Water Framework Directive 2000/60/EG in Germany, in: Merkel B.J.; Planer-Friedrich, B.; Wolkersdorfer, C: *Uranium in the Aquatic Environment*, pp. 77-84, Springer Verlag ISBN 3-540-43927-7.
- NGHIEM, L.D., SCHÄFER, A.I., ELIMELECH, M. (2005): Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 7698 - 7705
- NIMROD, A.C., BENSON, W.H. (1996): Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates. *Crit.Rev.Toxicol.* 26, 335 (1996).
- NISHIOKA, M., H.C. CHANG, M.L. LEE (1986): Structural Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Isomers in Coal Tars and Combustion Products. *J. Environ. Technol.* 20, 1023 - 1027.
- NORDIC COUNCIL (1996): Nordic Council of Ministers, Chemicals with Estrogen-like Effects, Copenhagen 1996 (TemaNord 1996:580).
- OELSNER, K.; DORNIG, D, UHLEMANN, R. (2001): Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen, Forschungsbericht 13-8802.3523/98 im Auftrag des Landesamtes für Umwelt und Geologie, 15.11.2001.
- OELSNER, K.; DORNIG, D, UHLEMANN, R. (2001): Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen, Forschungsbericht 13-8802.3523/98 im Auftrag des Landesamtes für Umwelt und Geologie, 15.11.2001.
- O'LOUGHLIN, E.J., TRAINA, S.J., CHIN, Y. (2000): Association of organotin compounds with aquatic and terrestrial humic substances. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19 (8), 2015 - 2021.
- OPPENLÄNDER, T.; BAUM, G. (1995): CKW-Eliminierung aus Wasser durch Vakuum-UV- und UV-Photolyse in Excimer-Durchflußphotoreaktoren. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 67 (1995), Nr. 1, S. 96 - 99.
- PACKER, J.L., WERNER, J.J., LATCH, D.E., MCNEILL, K., ARNOLD, W.A. (2003): Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen. *Aquat. Sci.* 65 (2003) 342 - 351.

- PAN (2008): Pesticides Database – Chemicals, Pesticide Action Network (PAN), September 16th, 2008: Version 8.1, <http://www.pesticideinfo.org/>
- PATON, P., TALENS-ALESSON, F.I. (1998) Colloidal flocculation of micellar solutions of anionic surfactants, *Journal of Surfactants and Detergents*, 1 (3), pp. 399 - 402, 1998.
- PENNINKS A.H. et al. (1990) Effect of Organotin Compounds on Lymphoid Organs and Lymphoid Functions: An Overview. *Immunotoxicity of Metals and Immunotoxicology* Ed. by A.D. Dayan et al. Plenum Press New York, 191 - 207
- PENNINKS A.H.: (1993) The evaluation of data-derived safety factors for bis (tri-n-butyltin)oxide. *Food Additives and Contaminants* 10, 351 - 361
- PERSSON, F., LÅNGMARK, J., HEINICKE, G., HEDBERG, T., TOBIASON, J., STENSTRÖM, TH.-A., HERMANSSON, M. (2005): Characterisation of the behaviour of particles in biofilters for pre-treatment of drinking water. *Water Research* 39 (2005) 3791 - 3800
- PETERING, HG. (1984). Silber. In Merian E, ed, *Metalle in der Umwelt, Verteilung, Analytik und biologische Relevanz*. Verlag, Weinheim, Germany, pp 555 - 560.
- PETTIGREW, A. (1993): in: Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, 4. Auflage.
- PIESCHEL, F. (1999): Ionenaustauscher auf Naturstoffbasis entfernt Schwermetalle aus Abwässern, „Wasser, Luft und Boden“ 11 – 12/1999, Seiten 36 bis 37
- POERSCHMANN, J., KOPINKE, F.-D., PAWLISZYN, J. (1997): Solid phase microextraction to study the sorption of organotin compounds onto particulate and dissolved humic organic matter. *Environmental Science and Technology* 31(12), 3629 - 3636.
- Preuß, G.; Willmea, UND; Zullei-Seiberta, N (2001). Verhalten ausgewählter Arzneimittel bei der künstlichen Grundwasseranreicherung – Eliminierung und Effekte auf die mikrobielle Besiedlung; *Acta hydrochim. hydrobiol.* 29 (2001) 5, 269 - 277
- PURDOM, C.E., HARDIMANN, P. A., BYE, V. J., ENO, N. C., TYLER, C. R., SUMPTER, J. P. (1994): Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.* 8, 275 - 285
- QUINTANA, J.B., WEISS, S., REEMTSMA, T. (2005): Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Research* 39 (2005) 2654 - 2664
- REDDERSEN, K. (2004): Dissertationsschrift an der TU-Berlin; Das Verhalten von Arzneimittelrückständen im Wasserkreislauf Berlins.
- RICHARD, Y., BRENER, L. (1984): Removal of Pesticides from Drinking Water with Ozone. *Handb of Ozone Technol and Appl Volume 2, 1984, Pages 77 - 97*
- RIPPEN (1995): *Handbuch Umweltchemikalien*. 30. Erg. Lfg. 9/1995
- RÖMPP CHEMIE LEXIKON (1995): – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995
- ROTH, L.; DEUTSCH, C.-P. (2002/1985): ROTH - Wassergefährdende Stoffe (Datensammlung). eco-med Verlags-Ges., Landsberg (Lech)
- ROUTLEDGE, E. J. SHEAHAN, D. DESBROW, C. BRIGHTY, C. G. WALDOCK, M. SUMPTER, J. P. (1998): Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 2. In Vivo Responses in Trout and Roach. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1559 - 1565

- RUDOLPH, P., BOJE, R. (1986): Ökotoxikologie. Grundlagen für die ökotoxikologische Bewertung von Umweltchemikalien nach dem Chemikaliengesetz", ecomed-Verlagsgesellschaft mbH, Landsberg, 1986.
- SÄCHSGEWVVO (2001): Verordnung des Sächsischen Staatsministeriums für Umwelt und Landwirtschaft über die Verringerung der Gewässerverschmutzung durch Qualitätsziele und Programme (Gewässerverschmutzungsverordnung-SächsGewVVO), vom 1. Juni 2001 (SächsGVBl. Nr. 6 vom 18. 6. 2001 S. 202)
- SAFE, S.H. (1994): Polychlorinated biphenyls (PCB's): Environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. Critical Reviews in Toxicology Volume 24, Issue 2, 1994, Pages 87 - 149
- SCHARF S, SATTELBERGER R, LORBEER G (1998). Potentiell hormonell aktive Substanzen in der Umwelt – erste Untersuchungsergebnisse aus Österreich. Wiener Mitteilungen, Band 153
- SCHLEGEL, H. (1992): Allgemeine Mikrobiologie; 7.Auflage; Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- Schleinitz, K. M. (2005): Genetic analysis of stereospecific cleavage of the chiral herbicide 2-(2,4-dichlorophenoxy)propionate (dichlorprop) in *Delftia acidovorans* MC1, Dissertation, Universität Leipzig, 26.09.05
- SCHMIDT, W., G. GRIMMER, J. JACOB, G. DETTBURN (1988): Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Thioarenes in the Emission from a Hard-Coal Combustion. In: J. Tarradellas, J. Abbaiges, R.W. Frei (Hrsg.): Analysis and Fate of Pollutants. Gordon and Breach, New York. 361 - 376.
- SCHMIDT, R. R. (2006): Bekämpfung von Galium Aparine mit Mecrocrop in Abhängigkeit von verschiedenen Bodenarten. European Weed Research, 28.07.06
- SCHNAAK W., JOHN TH. (1995): Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen Schadstoffen im Klärschlamm und deren ökologische Bewertung bei der Aufbringung von Klärschlamm auf Boden, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben A8-11/93 Landesumweltamt Brandenburg.
- SCHNEIDER, P., NEITZEL, P.L., OSENBRÜCK, K., MERKEL, B., MEINRATH, G., PEARSON, J. (2000a): Alternative Methoden zur Behandlung von Flutungswässern; Forschungsbericht AZ 13.8802.3528/44 im Auftrag des Sächsischen Staatsministeriums für Umwelt und Landwirtschaft, November 2000.
- SCHNEIDER, P.; NEITZEL, P.L.; OSENBRÜCK, K.; HURST, S. (2000b): Methoden zur Behandlung von Flutungswässern im Bergbau. In: Wasser und Abfall Heft 12/2000, S. 20 - 24.
- SCHNEIDER, P., NEITZEL, P.L., OSENBRÜCK, K., NOUBACTEB, C., MERKEL, B., HURST, S. (2001): In-situ Treatment of Radioactive Mine Water using Reactive Materials - Results of Lab and Field Experiments in Uranium Ore Mines in Germany. In: Hydrochimica et hydrobiologica Acta 29 (2001), 2, 1 - 10.
- SCHNEIDER, P.; NEITZEL, P.; SCHAFFRATH, M., RICHTER, A. (2002): Zusammenstellung und fachliche Bewertung von Stoffen als Grundlage der Bewertung des Zustands der Fließgewässer Spree und Schwarze Elster im sächsischen Einzugsgebiet sowie zur Konzipierung des Ermittlungs- und operativen Messnetzes gemäß der Richtlinie 2000/60/EU (EG-

Wasserrahmenrichtlinie), unveröffentlichter Bericht an das Staatliche Umweltfachamt Bautzen

- SCHNEIDER, P., OSENBRÜCK, K. (2003a): Langfristige Belastungen von Flusseinzugsgebieten durch Metalle und Radionuklide aus dem Altbergbau - Forschungs- und Handlungsbedarf für die Zukunft, In: Tagungsband zum Statusseminar des BMBF-Ad-hoc-Verbundprojektes "Schadstoffbelastung im Mulde- und Elbe-Einzugsgebiet nach dem Augusthochwasser 2002", 25. - 28.08.2003, Freiberg, S. 127 -131.
- SCHNEIDER, P., NEITZEL, P., SCHAFFRATH, M., SCHLUMPRECHT, H. (2003b): Leitbildorientierte physikalisch-chemische Gewässerbewertung - Referenzbedingungen und Qualitätsziele, UBA-Texte 15/03, Forschungsbericht 200 24 226, UBA-FB 000322, ISSN 0722-186X.
- SCHNEIDER, P.; LANGE, T.; BLECHSCHMIDT, K.; GÜNTHER, T.; HAGEN, C.; WAGNER, T. (2006a): Untersuchungen zu Vorkommen, Quellen und Eliminationsmöglichkeiten bestimmter gefährlicher Stoffe in kommunalen und industriellen Abwasserbehandlungsanlagen in Sachsen, Forschungsbericht AZ 13-8802.3522/74-1 im Auftrag des Sächsischen Landesamtes für Umwelt und Geologie, Oktober 2006.
- SCHNEIDER, P. (2006b): Alternative Methoden in der Bergbausanierung – Konzeption von reaktiven Abdecksystemen am Beispielstandort Halde Schüsselgrund, Wissenschaftliche Mitteilungen des Instituts für Geologie der TU Bergakademie Freiberg, 30/2006, ISSN 1433-1284.
- SCHÖBERL, P. (1986): Nonylphenolabbau im Boden, Marl, Hüls AG 86/04.
- SCHÖNBERGER, H. (1990): Klärschlamm - Kontamination auf Raten. Institut für ökologisches Recycling, Berlin.
- SCHRÖDER, H.FR. (2002): Mass spectrometric monitoring of the degradation and elimination efficiency for hardly eliminable and hardly biodegradable, polar compounds by membrane bioreactors, *Wat. Sci. Technol.*, 46, 57 - 64.
- SCHRÖDER, H.FR. (2003a): Abwasserreinigungsverfahren zur verbesserten Elimination pharmazeutischer und endokrin wirksamer Reststoffe. In: *Spurenstoffe in Gewässern; Pharmazeutische Reststoffe und endokrin wirksame Substanzen*. T. Track, G. Kreysa (Hrsg.), pp. 153 - 172. WILEY-VCH, Weinheim/Germany.
- SCHRÖDER, H.FR. (2003b): Mikroschadstoffe – Potentiale der Eliminierung bei Anwendung von Membranverfahren. *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, GWA*; (Hrsg.: M. Dohmann) 190, 33/1-33/22, ISBN 3-932590-83-X.
- SCHRÖDER, H.F. (2004): Wasseraufbereitung - im Roh- und Abwasser - Die „beste“ Technik und „alles ist (wieder) gut“?, Internetpublikation des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen.
- SCHULZ, R., PEALL, S.K.C. (2001): Effectiveness of a Constructed Wetland for Retention of Non-point-Source Pesticide Pollution in the Lourens River Catchment, South Africa. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 422 - 426
- SCHULZ, R., PEALL, S.K.C. (2001): Effectiveness of a Constructed Wetland for Retention of Non-point-Source Pesticide Pollution in the Lourens River Catchment, South Africa. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 422 - 426

- SCHWAIGER, J., MALLOW, U., FERLING, H., KNOERR, S., BRAUNBECK, TH., KALBFUS, W., NEGELE, R.D., (2002): How estrogenic is nonylphenol? A transgenerational study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) as test organism. *Aquat. Toxicol.* 59 (3 - 4), 177 - 189
- Schwörbel, J. 1999 Einführung in die Limnologie; Gustav Fischer Verlag Stuttgart
- SDB BENTAZON (2008): Sicherheitsdatenblatt gemäß 91/155/EWG (zuletzt geändert durch 2001/58/EG) Orefa® Bentazon 480 SL, Plantan GmbH, Stand: 06.05.08
- SDB DIFLUFENICAN (2008): Sicherheitsdatenblatt gemäß 91/155/EWG (zuletzt geändert durch 2001/58/EG) Diflufencian 200, Plantan GmbH, Stand 26.08.08
- SDB DIMETHYLAMIN (2006): Sicherheitsdatenblatt gemäß 91/155/EWG (zuletzt geändert durch 2001/58/EG) Dimethylamin, AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Stand: 01.08.06
- SDB TRI-ISOBUTYLPHOSPHAT (2007): Sicherheitsdatenblatt gemäß 91/155/EWG (zuletzt geändert durch 2001/58/EG) Triisobutylphosphat, C.S.B. GmbH, Druckdatum 21.03.2007
- SEGNER, H., CAROLL, K., FENSKE, M., JANSSEN, C.R., MAACK, G., PASCOE, D., SCHÄFFERS, C., VANDENBERGH, G.F., WATTS, M., WENZEL, A. (2003): Identification of endocrinedisrupting effects in aquatic vertebrates and invertebrates: report from the European IDEA project. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 54 (3), 302-14
- SELIGMANN, H., L. PODOSHIN, ET AL. (1996): „Drug-induced tinnitus and other hearing disorders.“ *Drug Saf* 14(3): 198 - 212.
- SEO, D.C., Cho, J.S., Lee, H.J., Heo, J.S. (2005): Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland. *Water Research* 39 (2005) 2445 - 2457
- SERVOS, M.R. (1999): A review of the aquatic toxicity, endocrine responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Water Quality Research Journal of Canada.* 34:123-177.
- SHAWKY, S.; EMONS, H.; DÜRBECK, H.W. (1996): Speciation of Organotin Compounds in Fish Samples. *Analytical Communications* 33, 107 - 110.
- SHON, H.K., VIGNESWARAN, S., NGO, H.H., BEN AIM, R. (2005): Is semi-flocculation effective as pre-treatment to ultrafiltration in wastewater treatment? *Water Research* 39 (2005) 147 - 153
- SIEPER, H., HAAG, M., GRUCH, W. (1973): Rückstände und Metabolismus. in: Ulmann (Hrsg.) : *Lindan - Monografie eines insektiziden Wirkstoffs.* Freiburg (1973) S. 83 - 118
- SIMON, C. (1999): DDT - Kulturgeschichte einer chemischen Verbindung, Christoph Merian Verlag, Basel, 1999, ISBN 3-85616-114-7
- SIMS, R. C., OVERCASH, M. R. (1983): Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Residue Rev.* 88, 1 - 68.
- SMUL STAATSMINISTERIUM FÜR UMWELT UND LANDWIRTSCHAFT (2004): Lagebericht 2004: Kommunale Abwasserbehandlung im Freistaat Sachsen.
- SMUL Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft (2006): Lagebericht 2006: Kommunale Abwasserbehandlung im Freistaat Sachsen.
- SNOEIJ, N.J. (1988) Dibutyltin and Tributyltin Compounds induce Thymus Atrophy in Rats due to a selective Action on Thymic Lymphoblasts. *Int. J. Immunopharmac.* 10: 891 - 899

- SPENGLER, P. (2001): Identifizierung und Quantifizierung von Verbindungen mit östrogenen Wirkung im Abwasser, Dissertation an der Universität Stuttgart.
- STAHLSCHEIDT-ALLNER, P., ALLNER, B., RÖMBKE, J. and KNACKER, T. (1997) Endocrine disruptors in the aquatic environment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 4: 155 - 162.
- STIERLIN, H.; FAIGLE, J.W. (1979): Biotransformation of diclofenac sodium (Voltaren®) in animals and man. II. Quantitative determination of the unchanged drug and principal phenolic metabolites, in urine and bile. *Xenobiotica* 9, S. 611 - 621.
- STRYER, L. (1978): *Biochemie*; Vieweg, Braunschweig
- SUEDEL, B. C. (1996): Toxicity of Fluoranthene to *Daphnia magna*, *Hyalella azteca*, *Chironomus tentans*, and *Stylaria lacustris* in Water Only and Whole Sediment Exposures, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57 (1), 132 - 138
- SUMMER, K.H., KLEIN, D., GREIM, H. (1996) Ecological and toxicological aspects of mono - and disubstituted methyl-, butyl-, octyl-, and dodecyltin compounds, ORTEP (Organotin Environmental Programme) Association
- TALENS, F.I., PATÓN, P., GAYA, S. (1998): Micellar flocculation of anionic surfactants, *Langmuir*, 14 (18), pp. 5046 - 5050.
- TEBAAY, R. H., WELP, G., BRÜMMER, G. W. UND NECKER, U. (1992): Untersuchungen zur mikrobiellen Toxizität sowie zur Adsorption und Löslichkeit von PAK und PCB in Böden. In: Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 7, S. 11 - 70. Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NRW, Recklinghausen.
- TEMES, T.A., STUMPF, M., MUELLER, J., HABERER, K., WILKEN, R.-D., SER-VOS, M. (1999a): Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci. Total Environ.*, 225, 81 - 90.
- TENNHARDT, L. (2004): Potenzial technischer Abwasser- und Klärschlammbehandlungsverfahren zur Elimination endokrin aktiver Substanzen, Dissertation an der TU Dresden, ISBN 3-934253-26-1.
- TERNES, T. A., STUBER, J., HERRMANN, N., MCDOWELL, D., RIED, A., KAMPMANN, M., and TEISER, B. (2003): Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res* 37, 1976-82
- TERNES, T.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; BRAUCH, H.-J.; HAIST-GULDE, B.; PREUSS, G.; WILME, UND; ZULEI-SEIBERT, N. (2002): Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 3855 - 3863
- TERNES, T.A. (1998): Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* Volume 32, Issue 11, November 1998, Pages 3245 - 3260
- TERNES, T.A., MEISENHEIMER, M., MCDOWELL, D., SACHER, F., BRAUCH, H.-J., HAIST-GULDE, B., PREUSS, G., WILME, UND, ZULEI-SEIBERT, N. (2002): Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 3855 - 3863
- TERNES, T.A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.-D.; SER-VOS, M. (1999b): Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci. Total Environ.* 225, 81 - 90.

- TERNES, TH. A. (2000): Arzneimittelrückstände in deutschen Abwässern und Gewässern. *Wasser/Abwasser Praxis*, Nr. 1, 12 - 18.
- TERNES, TH. A., STÜBER, J., HERRMANN, N., McDOWELL, D., RIED, A., KAMPMANN, M. und TEISER, B. (2003): Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res.* 37, 1976 - 1982
- TEUFEL, M. (1998): Chlorierte Kohlenwasserstoffe und polychlorierte Biphenyle im Fettgewebe von gesunden Säuglingen und Kindern sowie Patienten mit angeborenen Fehlbildungen, gutartigen und bösartigen Tumoren. Habilitationsschrift, Mannheim 1988
- THOMPSON, J.A.J.; SHEFFER, M.G.; PIERCE, R.C.; CHAU, Y.K.; COONEY, J.J. ; CULLEN, W.R. ; MAGUIRE, R.J. (1985) : Organotin compounds in the aquatic environment : scientific criteria for assessing their effects on environmental quality. National Research Council Canada, NRCC, Associate Committee on scientific criteria for environmental quality. 284 pp.
- Todt, P.A.; Sorkin, E.M. (1988): Diclofenac sodium – A reappraisal of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties, and therapeutic efficacy. *Drugs* 35, S. 244 - 285.
- TRGS 901 1997: Begründungen und Erläuterungen zu Grenzwerten, Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS), Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), Ausgabe April 1997, letzte Aktualisierung Januar 2006
- TRGS 905 2005: Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe, Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS), Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), Ausgabe April 1997, letzte Aktualisierung 04.07.2008
- TRIEBSKORN, R., CASPER, H., HEYD, A., EIKEMPER, R., KÖHLER, H-R., SCHWAIGER, J. (2004): Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II: Cytological effects in liver, kidney, gills and gut of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat Toxicol* 68, 151 - 166
- TSCHUI, M., BRUNNER, P. H. (1985): Die Bildung von 4-Nonylphenol aus 4-Nonylphenolmono- und -diethoxylat bei der Schlammfäulung. *vom Wasser* 65, 9 - 19
- TURAN, V.K., SANCHEZ, R.I., LI, J.J., LI, S.A., REUHL, K.R., THOMAS, P.E., CONNEY, A.H., GALLO, M.A., KAUFFMAN, F.C., MESIA-VELA, S. (2004): The effects of steroidal estrogens in ACI rat mammary carcinogenesis: 17beta-estradiol, 2-hydroxyestradiol, 4-hydroxyestradiol, 16alpha-hydroxyestradiol, and 4-hydroxyestrone. *J. Endocrinol.* 183:91–99.
- TYLER, CR., JOBLING, S., SUMPTER, JP. (1998): Endocrine disruption in wildlife: a critical review of the evidence. *Crit Rev Toxicol* 28: 319 - 361.
- TZW – TECHNOLOGIEZENTRUM WASSER DES DVGW (2001): Messungen und Auswertungen zu ausgewählten Arzneimittelinhaltsstoffen in bedeutenden kommunalen Abwassereinleitungen im Freistaat Sachsen, Bericht im Auftrag des Landesamtes für Umwelt und Geologie.
- UBA UMWELTBUNDESAMT (1998): Evaluierung des Gefährdungspotentials bisher wenig beachteter Stoffeinträge in Böden. Forschungsbericht 296 72 036 UBA-FB 98-053. (1998).
- UBA UMWELTBUNDESAMT (2000): Produktion und Verwendung Zinnorganischer Verbindungen in Deutschland, Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000, Bericht des Umweltbundes-

- amtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Berlin, Juni 2000
- UBA UMWELTBUNDESAMT (2002): Organozinnverbindungen in der aquatischen Umwelt, BE-214, ISBN 3-85457-661-7, Wien, Dezember 2002
- UBA UMWELTBUNDESAMT (2009): Fact Sheet Organozinnverbindungen, <http://www.umweltbundesamt.at/umweltschutz/gesundheit/schadstoffeges/>, Stand 03/2009
- UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH (2000): Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS), Monographien, Band 121, M-121, Wien, März 2000.
- UENO S. et al. (1999) Butyltin and Phenyltin compounds in some marine fishery products on the Japanese market Arch. Environment. Health 54, 20 - 25
- UFZ UMWELTFORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE GMBH (2005): "Biologische Verfahren zur Boden-sanierung", Download im Internet von der Seite des Departments Sanierungsforschung.
- UMK-AG (2000): (Umweltministerkonferenz) „Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan“
- UPMEIER, A. (2001): Toxikokinetik von östrogenartig wirkenden Industriechemikalien und Phytoöstrogenen - Etablierung und Anwendung von analytisch-chemischen Verfahren. Dissertation, Dortmund 2001, 144 S.
- US EPA (1996): Reregistration Eligibility Decision (RED): Prometryn, Environmental Protection And Toxic Substances EPA 738-R-95-033, February 1996
- US-DHH, U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES (1995): Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. August 1995.
- VAN DER BRUGGEN, B., EVERAERT, K., WILMS, D., VANDECASTEELE, C. (2001): Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. Journal of Membrane Science 193 (2001) 239 - 248
- VENTURA, A., JACQUET, G., BERMOND, A. UND CAMEL, V. (2002): Electrochemical Generation of the Fenton's Reagents: Application to Atrazine Degradation. Wat. Res. 36, 3517 - 3522.
- VOGEL, D., GEHRING, M., TENNHARDT, L., WELTIN, D., BILITEWSKI, B. (2003): Elimination endokrin wirksamer Substanzen mittels verschiedener Klärschlammbehandlungsverfahren. Vortrag, SETAC-GLB Konferenz, 21. - 23.09.2003, Heidelberg
- VO (EG) Nr. 440/2008 zur Festlegung von Prüfmethode gemäß der VO (EG) Nr. 1907/2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)
- WALTER, W. (1988): BEYER - WALTER, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, S. 192
- WEBER, S., GALLENKEMPER, M., MELIN, T., DOTT, W., AND HOLLENDER, J. (2003): Efficiency of nanofiltration for the elimination of steroids from water. Ecohazard 2003, the 4th IWA specialized conference on assessment and control of hazardous substances in water. 14. - 17.09.2003 in Aachen, Germany

- WEIDENHAUPT A., C. ARNOLD, S.R. MÜLLER, S.B. HADERLEIN, R.P. SCHWARZENBACH (1997): Sorption of Organotin Biocides to Mineral Surfaces. *Environmental Science and Technology* 31 (9), 2603 - 2609.
- WELTIN, D., MATEUS, E., BILITEWSKI, B., SANTANA, F. (1999): Measurement of Endocrine Disrupting Compounds in Sewage Treatment Plants and Sewage Sludges. In: Jautzein, M., Krejsa, M. (eds.): *European Workshop on Environmental Technologies '98*. Nancy, 8. - 10.10.1998. Edited on behalf of the Environmental Technologies Science Panel of the EU DGXII/D-1, Seibersdorf, Austria: Austrian Research Center, 69 - 76.
- WELTIN D., BILITEWSKI B. (2001): Mobilität endokrin wirksamer Substanzen im Boden nach Klärschlammabfuhr. *Wasser und Boden*, 53, 22 - 26.
- WENZEL, A., KÜCHLER, T., HENSCHL, K.-P., SCHNAAK, W., DIEDRICH, M., MÜLLER, J. (1998): Konzentrationen östrogen wirkender Substanzen in Umweltmedien. *Forschungsbericht i. A. d. Umweltbundesamtes*, 216 02 011/11.
- WETTSTEIN, FW. (2004). Auftreten und Verhalten von Nonylphenoxyessigsäure und weiteren Nonylphenolverbindungen in der Abwasserreinigung. *Promotionsschrift ETH Zürich*
- WHO (1990): IPCS Tributyltin Compounds. *Environmental Health Criteria* 116
- WHO (1992): Pesticide residues in food - 1991, Evaluations 1991 Part II - Toxicology. *Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues*
- WHO (1996): Pesticide residues in food. Toxicology. *Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues*
- WHO (1999): Pesticide residues in food. Toxicology. *Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues*
- WILSON S.C., DUARTE-DAIDSON, R.; JONES, K.C. (1996): Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludges applied to agricultural soils: 1. The potential for downward movement to groundwaters. *The Science of the Total Environment* 185, 45 - 57.
- (1996): Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludges applied to agricultural soils: 1. The potential for downward movement to groundwaters. *The Science of the Total Environment* 185, 45 - 57.
- WINKLER, M., LAWRENCE, J., NEU, T. (2001): Selective degradation of ibuprofen and clofibric acid in two model river biofilm systems. *Water Research* 35, 3197 - 3205.
- WINKLER, P. (2007): Adsorption of organic pollutants to soil components - a modelling study, *Dissertation, Universität für Bodenkultur*, 01.10.2007
- WINTGENS, T., GALLENKEMPER, M., AND MELIN, T. (2002): Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination* 146, 387-391
- WITTE, H., LANGENOHL, T. UND OFFENBÄCHER, G. (1988a): Untersuchungen zum Eintrag von organischen Schadstoffen in Boden und Pflanze durch die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung -Teil I. *Korrespondenz Abwasser* 35, 440 - 448.
- WITTE et al. (1989). Untersuchungen zum Eintrag von organischen Schadstoffen in Boden und Pflanze durch landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. *UBA-Texte* 26/89. Zitiert in *UMK* 2000.

- WHITE, J.C., PIGNATELLO, J.J. (1999): Influence on bisolute competition on the desorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, *Environ. Sci. Technol.* 33, 4292 - 4298.
- WWF DEUTSCHLAND (2000): Gefahren für die menschliche Gesundheit durch hormonell wirksame Zusätze in Kunststoffprodukten: Flammschutzmittel, Weichmacher und Organozinnverbindungen.
- XU, Z., ZHANG, Q., FANG, H.H.P. (2003): Applications of Porous Resin Sorbents in Industrial Wastewater Treatment and Resource Recovery. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* Volume 33, Issue 4, 2003, Pages 363 - 389
- YOON, Y., WESTERHOFF, P., SNYDER, S.A. (2005): Adsorption of ³H-labeled 17-β estradiol on powdered activated carbon. *Water, Air, and Soil Pollution* (2005) 166: 343 - 351.
- YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R.H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. (2002): PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry* 33 (2002) 489 - 515
- ZHANG, Q., SAITO, F., IKOMA, T, TERO-KUBOTA, S., HATAKETA, K. (2001): Effects of Quartz Addition on the Mechanochemical Dechlorination of Chlorobiphenyl by Using CaO. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 4933 - 4935.
- ZÜHLKE, S. (2004): Verhalten von Phenazonderivaten, Carbamazepin und estrogenen Steroiden während verschiedener Verfahren der Wasseraufbereitung, Dissertation TU Berlin.
- ZULLEI, N. (1976): Verhalten niedrig chlorierter Biphenyle bei der Grundwasseranreicherung. *Vom Wasser* 47, 331.
- ZWIENER, C.;FRIMMEL, F.H. (2000): Oxidative Treatment of Pharmaceuticals in Water. *Wat. Res.* 34, 1881 - 1885.

Anhang - Chemische Struktur und CAS-Nummer der gefährlichen Stoffe

Tabelle A1: Metalloide

Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Cobalt		Co	7440-48-4	231-158-0
Molybdän		Mo	7439-98-7	231-98-7
Silber		Ag	7440-22-4	231-22-4
Uran		U	7440-61-1	231-170-6
Vanadium		V	7440-62-2	231-171-1
Zinn		Sn	7440-31-5	231-141-8

Tabelle A2: Industriechemikalien: Phenole und Alkylphenole

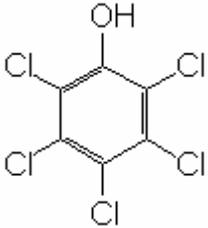
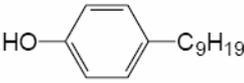
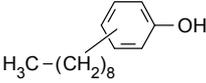
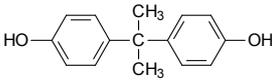
Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Pentachlorphenol	Fungizid, Herbizid, Insektizid, Pflanzenschutzmittel		87-86-5	201-778-6
p-iso-Nonylphenol			84 852-15-3	284-325-5
Nonylphenol	Fungizid, Antifoulingmittel		25154-52-3	246-672-0
Bisphenol A	Zwischenprodukt der Polymerindustrie		80-05-7	201-245-8

Tabelle A3: Industriechemikalien: Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
PCB 28	2,4,4'- Trichlorbiphenyl		7012-37-5	230-293-2
PCB 52	2,2',5,5'- Tetrachlorbiphenyl		35693-99-3	
PCB 101	2,2',4,5,5'- Pentachlorbiphenyl		37680-73-2	
PCB 138	2,2',3,4,4',5'- Hexachlorbiphenyl		35065-28-2	
PCB 153	2,2',4,4',5,5'- Hexachlorbiphenyl		35065-27-1	
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'- Heptachlorbiphenyl		35065-29-3	
PCB 118	2,3',4,4',5- Pentachlorbiphenyl		31508-00-6	

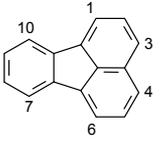
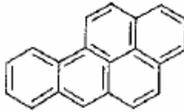
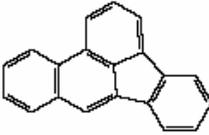
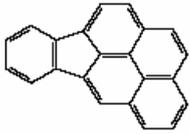
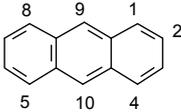
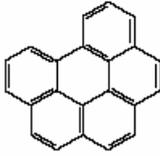
Tabelle A4: Industriechemikalien: Bromierte Diphenylether (Flammschutzmittel)

Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Bromierte Diphenylether		<p>mit E = H oder Br</p>	32534-81-9	251-084-2

Tabelle A5: Industriechemikalien: Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW)

Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Trichlormethan	Chloroform	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	67-66-3	200-663-8

Tabelle A6: Biogene, geogene und anthropogene organische Verbrennungsprodukte: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Fluoranthen	PAK		206-44-0	
Benzo-(a)-pyren	PAK		50-32-8	200-028-5
Benzo-(b)-fluoranthen	PAK		205-99-2	205-911-9
Indeno-(1.2.3-cd)-pyren	PAK		193-39-5	
Anthracen	PAK		120-12-7	204-371-1
Benzo-(g,h,i)-perylene	PAK		191-24-2	

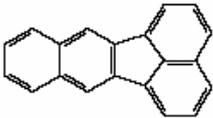
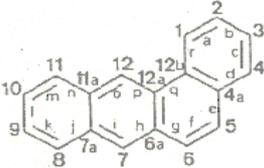
Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Benzo-(k)-fluoranthren	PAK		207-08-9	205-916-6
Benz-(a)-anthracen	1,2-Benzanthracen, Benzanthracen, Benzanthren, 1,2-benzanthracen, Benzoanthracene, 2,3-benzophenanthren, naphthanthracene, tetraphene; BA, BaA		56-55-3	200-280-6

Tabelle A7: Industriechemikalien: Weichmacher

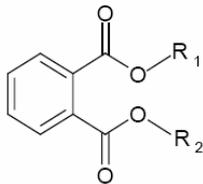
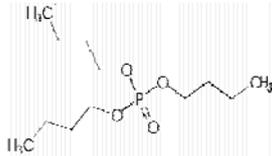
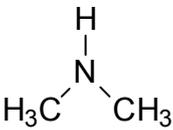
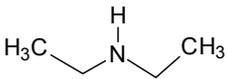
Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Diethylhexylphthalat (DEHP)	Phthalsäurediester		117-81-7	204-211-0
Tri-iso-butylphosphat			126-71-6	204-798-3

Tabelle A8: Industriechemikalien: Aliphatische und aromatische Amine

Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Dimethylamin			124-40-3	204-697-4
Diethylamin			109-89-7	203-716-3

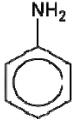
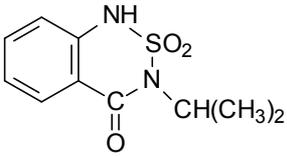
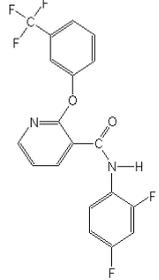
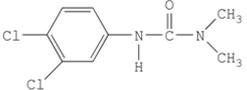
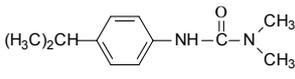
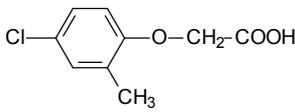
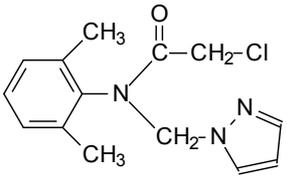
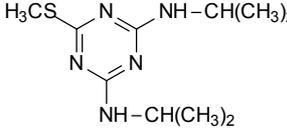
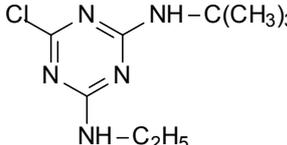
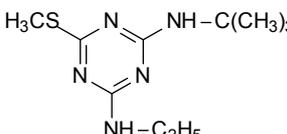
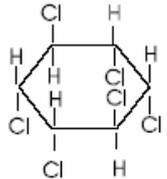
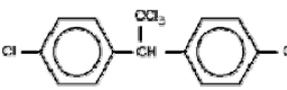
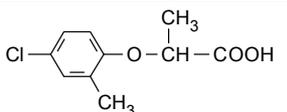
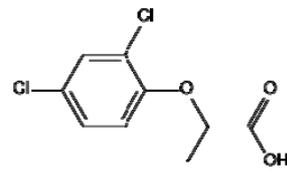
Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Anilin	Phenylamin, Aminobenzol		62-53-3	200-539-3

Tabelle A9: Pflanzenbehandlungs- und schutzmittel

Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Bentazon	Herbizid		25057-89-0	246-585-8
Diflufenican	Herbizid		83164-33-4	
Diuron	Herbizid		330-54-1	206-354-4
Isoproturon	Herbizid		34123-59-6	251-835-4
MCPA	Herbizid		94-74-6	202-360-6
Metazachlor	Herbizid		67129-08-2	266-583-0

Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Prometryn	Herbizid Caparol, Gesagard, Primatol Q, Prometrex		7287-19-6	230-711-3
Terbutylazin	Herbizid		5915-41-3	227-637-9
Terbutryn	Herbizid		886-50-0	212-950-5
Lindan	PBSM, γ-HCH		58-89-9	200-401-2
Dichlordiphenyltrichlorethan – p,p'-DDT	DDT, Gesarol, Neocid		50-29-3	200-024-3
Mecroprop	MCCP, Kilprop, Mecopar, Triester-II, Mecomin-D		7085-19-0	230-386-8
Dichlorprop	Cornox RK, Hedonal DP		120-36-5	204-390-5

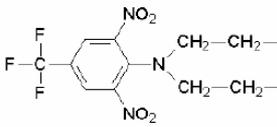
Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Trifluralin	Ipifluor, Treflan		1582-09-8	216-428-8

Tabelle A10: Zinnorganische Verbindungen

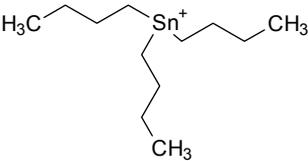
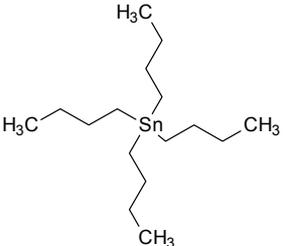
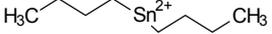
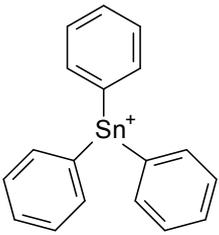
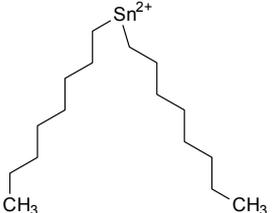
Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Tributylzinn-Kation	Fungizid		36643-28-4	
Tetrabutylzinn-Kation			1461-55-2	
Dibutylzinn-Kation			683-18-1, 1067-33-0, 77-58-7	211-670-0; 201-039-8
Triphenylzinn-Kation			639-58-7, 76-87-9, 900-95-8	211-358-4; 200-990-6; 212-984-0
Diocetylzinn-Kation			870-08-6	212-791-1

Tabelle A11: Arzneistoffe

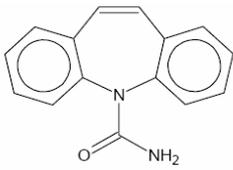
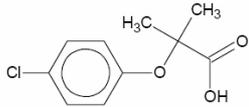
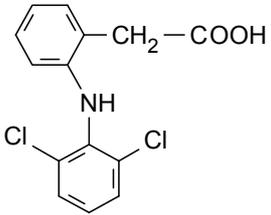
Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Carbamazepin	Antiepileptikum Carbamazepin-ratiopharm®, Carbamazepin STADA, carbium®, espalepsin® Finlepsin®, Foka-lepsin®, u. a.		298-46-4	206-062-7
Clofibrinsäure (Metabolit von Clofibrat)	Lipidsenker und Metabolite (Clofibrat STADA®500)		882-09-7	212-925-9
Diclofenac	Diclac®, Voltaren®, Diclo-Divido®, Diclophlongont®, diclo von ct, duravol-ten®, Diclofenacratiopharm, Effekton®, u. a.		15307-86-5	

Tabelle A12: Hormone

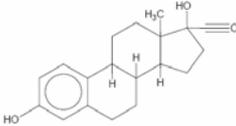
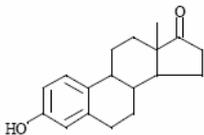
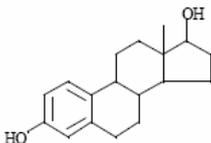
Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Ethinylestradiol	Belara®, Biviol®, Cilest®, Grav-istat®125, inistron®, Neogynon®, Noraratiopharm, Novial®, Petibelle®, Progy-non® u.a.		92-13-7	202-128-4
Estradiol	Natürliches Estrogen		50-28-2	
Estron	Natürliches Estrogen		53-16-7	200-164-5

Tabelle A13: Toxische Anionen

Name	Stoffgruppe, ggf. Handelspräparate	Chemische Struktur	CAS-Nummer	EG-Nummer
Cyanid		CN		

Herausgeber:

Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
Pillnitzer Platz 3, 01326 Dresden
Telefon: + 49 351 2612-0
Telefax: + 49 351 2612-1099
E-Mail: lfulg@smul.sachsen.de
www.smul.sachsen.de/lfulg

Autoren:

C & E - Consulting und Engineering GmbH
Fachbereich Umweltsanierungskonzepte
Dr. Petra Schneider, Nicole Gottschalk
Jagdschänkenstr. 52
09117 Chemnitz
Telefon: +49 371 881-4310
Telefax: +49 371 881-4312
E-Mail: p.schneider@cue-chemnitz.de
eurofins | AUA GmbH
Abteilung Biotests
Dr. Thomas Günther, Daniel Zänder
Löbstedter Str. 78
07749 Jena
Telefon: +49 3641 4649-82
Telefax: +49 3641 4649-19
E-Mail: ThomasGuenther@eurofins.de

Redaktion:

Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
Referat Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung
Dr. Uwe Engelmann
Zur Wetterwarte 11, 01109 Dresden
Telefon: +49 351 8928-4101
Telefax: +49 351 8928-4099
E-Mail: uwe.engelmann@smul.sachsen.de

Redaktionsschluss:

08.03.2010

ISSN:

1867-2868

Verteilerhinweis

Diese Informationsschrift wird von der Sächsischen Staatsregierung im Rahmen ihrer verfassungsmäßigen Verpflichtung zur Information der Öffentlichkeit herausgegeben. Sie darf weder von Parteien noch von deren Kandidaten oder Helfern im Zeitraum von sechs Monaten vor einer Wahl zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für alle Wahlen.

Missbräuchlich ist insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken oder Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist auch die Weitergabe an Dritte zur Verwendung bei der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die vorliegende Druckschrift nicht so verwendet werden, dass dies als Parteinarbeit des Herausgebers zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte.

Diese Beschränkungen gelten unabhängig vom Vertriebsweg, also unabhängig davon, auf welchem Wege und in welcher Anzahl diese Informationsschrift dem Empfänger zugegangen ist. Erlaubt ist jedoch den Parteien, diese Informationsschrift zur Unterrichtung ihrer Mitglieder zu verwenden.