

6.12 Komplexbildner

Vorhergehende Berichte: HLFU 1997 (für 1991-1996), S. 116-120; HLUG 2003a (für 2000), S. 133-139

Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 77, 78, 78a und 78b

I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen wurden ab 1991 bis 2000 (mit zeitlichen Unterbrechungen) fünf synthetische Aminopolycarboxylat-Komplexbildner untersucht:

- Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)
- Nitrilotriessigsäure (NTA)
- Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA)
- Methylglycindiessigsäure (MGDA)
- β -Alanindiessigsäure (β -ADA).

Komplexbildner werden in großem Maßstab eingesetzt, um Metall-Ionen im Wasser durch Komplexbildung „abzufangen“ und dadurch unerwünschte Störungen bei verschiedensten Prozessen (Gewerbe, Industrie, Haushalt) zu unterbinden. Im Wasser liegen sie meist nicht als freie Säuren oder Salze, sondern als Metall-Komplexe vor. Die akute und chronische Toxizität bzw. Ökotoxizität der Komplexbildner ist i.d.R. nicht sehr ausgeprägt. Sie sind jedoch hochpolar und können, sofern sie schwer abbaubar sind, bis ins Trinkwasser gelangen. Hierin liegt ihre besondere Umweltrelevanz. Die bei 10 bzw. 5 $\mu\text{g/L}$ liegenden Zielwerte orientieren sich primär am Schutzgut Trinkwassergewinnung. Quantitativ sind EDTA, NTA und DTPA die entscheidenden Produkte. Für EDTA und NTA wurde bzw. wird ein EU-Risk Assessment nach 793/93/EWG durchgeführt.

Komplexbildner sind im niedrigen Konzentrationsbereich schwer genau und reproduzierbar nachzuweisen (vgl. Schmidt/Brauch 2003). Die im Rahmen der Orientierenden Messungen bis 1996 nach dem DIN-Entwurf von 1985 (DIN 38 413 P3) bestimmten Werte sind nicht unbedingt zuverlässig. Insbesondere bei stark belasteten Wasserproben (z.B. bei Fließgewässern mit hohem Schmutzwasseranteil oder hohem Salzgehalt bzw. bei Kläranlagenabläufen) können bei diesem Verfahren Fehler von über 100 Prozent auftreten.

NTA und EDTA waren 1991/1992 und 1994-1996 im Oberflächenwasser und 1994-1996 in Kläranlagenabläufen untersucht worden. Für diese Messungen gelten die angeführten analytischen Vorbehalte. Dies gilt auch für Messdaten aus hessischen Kläranlagenabläufen von 1994-1996, die mit sehr großer Unsicherheit behaftet sind. Sie werden in HLUG 2003a deswegen auch nicht aufgeführt und hier nur unter Vergleichsdaten genannt. DTPA wurde in Oberflächengewässern 1994 bestimmt. Da nur Werte aus einem Jahr vorliegen, die größtenteils unter der Bestimmungsgrenze lagen, wird auf die DTPA-Messungen nicht weiter eingegangen.

Für 2000 liegen Messdaten zur gesamten Palette der o.a. Komplexbildner aus den Abläufen kommunaler und industrieller Kläranlagen vor.

II. Verfügbare Messdaten

| Übersicht 6.12.1: Komplexbildner – Messdaten 1991-2000 | | | |
|---|-----------------------------------|--------------|---|
| Probenahmeort: Ortstyp/Matrix | Stoffgruppe/ Parameter | Jahre | Anmerkungen |
| 1. Oberflächen- gewässer Wasser | NTA, EDTA | 1991 | 13 Oberflächengewässer, 24 Messstellen; 14 Oberflächengewässer, 26 Messstellen; 21 Oberflächengewässer, 29 Messstellen; 12 Oberflächengewässer, 14 Messstellen, Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau; 13 Oberflächengewässer, 15 Messstellen |
| | NTA, EDTA | 1992 | |
| | NTA, EDTA, DTPA | 1994 | |
| | NTA, EDTA | 1995 | |
| | NTA, EDTA, | 1996 | |
| 2. Kommunale Kläranlagen Ablauf (Wasser) | NTA, EDTA, MGDA, ADA, DTPA | 2000 | 9 KKA |
| 3. Industrielle Kläranlagen Ablauf (Wasser) | NTA, EDTA, MGDA, ADA, DTPA | 2000 | 6 IKA |

Für EDTA und NTA liegen außerdem Messdaten aus dem Hessischen Gütemessprogramm (Wasserproben) vor (vgl. HLOG 2002).

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Komplexbildner (vgl. Sacher et al. 1998; Knepper et al. 2002; Schmidt/Brauch 2003) können im wässrigen Milieu Metallionen binden und maskieren (Chelatbildung). Sie werden in einer Vielzahl industrieller und gewerblicher Prozesse, bei Wasch- und Reinigungsvorgängen u.a. eingesetzt, um Wasser zu enthärten und Prozessstörungen, die z.B. durch Bildung schwerlöslicher Niederschläge von Erdalkali- oder Schwermetallsalzen auftreten können, durch das Abfangen von Metallionen zu verhindern. Es wird eine große Zahl von Komplexbildnern eingesetzt, da ihre Funktion stark prozess- und substanzspezifisch ist und die Komplexbildner unterschiedliche komplexbildende Kraft haben.

Zu den funktional und quantitativ bedeutenden, seit langem eingesetzten Komplexbildnern gehören die Aminopolycarboxylate, die hauptsächlich zur Komplexierung von Metall-Kationen (insbesondere von Ca^{2+} und Mg^{2+}) dienen. Sie enthalten im Zentrum ein oder mehrere tertiäre Stickstoffatome; die Carboxy-Gruppen befinden sich an peripheren Alkylresten und können mehrwertige Metallionen i.d.R. unter Ringbildung koordinativ binden. In der Umwelt liegen die Aminopolycarboxylat-Komplexbildner wegen des Überschusses an Metall-Ionen normalerweise nicht als freie Säuren vor, sondern als Metall-Komplexe. DTPA und EDTA gehören zu den starken Komplexbildnern (Komplexbildungskonstanten gegen Ca^{2+} >10), ADA, NTA und MGDA zu den moderaten (Komplexbildungskonstanten gegen Ca^{2+} 5-7). Hieraus ergeben sich Substitutionseinschränkungen (NTA ist z.B. als Ersatzstoff für EDTA in Molkereireinigern, bei Flaschenwäsche oder in der oxidativen Zellstoffbleiche „zu schwach“.)

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Die wichtigsten Anwendungsbereiche für Aminopolycarboxylate sind Wasch- und Reinigungsmittel incl. Putz- und Pflegemittel, Körperpflegemittel, die Milchwirtschaft, die Foto- und Textilindustrie (Textilveredelung), die Papier- und Zellstoffindustrie sowie die

Metall- und Lederindustrie und die Landwirtschaft. Quantitativ am bedeutsamsten sind das universell verwendbare, schwer abbaubare EDTA sowie NTA.

Der Absatz von Aminopolycarbonat-Komplexbildnern wird für Deutschland (2000) mit insgesamt über 9.000 t angegeben. Im einzelnen entfallen auf EDTA ca. 4.100 t (rd. 45 Prozent), auf NTA ca. 2.600 t (rd. 29 Prozent), auf DTPA ca. 2.200 t (rd. 24 Prozent), auf MGDA ca. 130 t (rd. 1,5 Prozent) und auf β -ADA ca. 0,15 t (die beiden letzteren für 2001, Wasch- und Reinigungsmittel). Der EDTA-Absatz hat sich zwischen 1989 und 1998 um ca. 40 Prozent auf unter 3.500 t/a vermindert, ist danach aber wieder deutlich angestiegen. Der NTA-Absatz hat deutlich zugenommen, da NTA EDTA z.T. substituiert. Ebenfalls stark zugenommen hat der DTPA-Absatz (1996 noch ca. 750t/a). Alleiniger Hersteller von Komplexbildnern in der Bundesrepublik ist die BASF AG, Ludwigshafen. (Angaben nach Jäger/Schul 2001; Knepper 2002; Kraus 2001; Schmidt/Brauch 2003)

NTA wird vorwiegend eingesetzt in Waschmitteln zur Wasserenthärtung (Phosphat-ersatzstoff). Der NTA-Anwendungsbereich besteht in den 90er Jahren zu zwei Dritteln aus Wasch- und Reinigungsmitteln für Haushalt und Industrie/Gewerbe. Der Eintrag in die Gewässer erfolgt demzufolge hauptsächlich über die Kläranlagen.

EDTA als starker Komplexbildner hat zahlreiche Anwendungsfelder. Ein Drittel wurde in den 90er Jahren in der Fotobranche, ein Viertel in gewerblichen und industriellen Reinigungsmitteln eingesetzt. Hauptanwendungsbereiche waren 1999: Foto-Industrie (29 Prozent), gewerbliche Wasch- und Reinigungsmittel (15 Prozent), Wasch- und Reinigungsmittel im Haushalt (12 Prozent), Kosmetik (5 Prozent), Agro (4 Prozent), das restliche Drittel entfiel auf „Handel und Sonstige“ (Brauch/Sacher 2001).

EDTA wird wie NTA vorwiegend durch Kläranlagen in Oberflächengewässer eingetragen; industrielle Kläranlagen zeigten in der Vergangenheit höhere Belastungswerte als kommunale Kläranlagen (vgl. Tab. 6.12.6). In Oberflächengewässern wurden Anfang der 90er Jahre EDTA-Konzentrationen von bis 38 $\mu\text{g/L}$ (Ruhr, 1992), 30 $\mu\text{g/L}$ (Elbe/Dresden, 1993), über 15 $\mu\text{g/L}$ (Rhein/Bimmen, 1993) oder 35 $\mu\text{g/L}$ bestimmt (Main/Bischofsheim, 1993). Das durch Kläranlagen in Oberflächengewässer gelangende schwer abbaubare EDTA trägt auch Schwermetalle in die Oberflächengewässer mit ein (MUNLV 2003).

DTPA wird in den meisten Einsatzbereichen verwendet; ein Schwerpunkt der Anwendung ist die Papierindustrie als Bleichzusatz. Die ansteigenden Einträge in Oberflächengewässer stammen zumeist aus industriellen Punktquellen (Papier- und Zellstoffindustrie).

Trinkwasserrelevanz: Umweltprobleme durch schwer abbaubare Komplexbildner entstehen weniger aufgrund ihrer akuten oder chronischen Toxizität/Ökotoxizität (s.u.), sondern sie ergeben sich primär aus ihrer hohen Stabilität und aus ihrer geringen Adsorptionsneigung (Übersicht: Schmidt/Brauch 2003). Beides erschwert ihre Entfernung aus Abwässern, so dass sie Kläranlagen passieren. Bei der Trinkwassergewinnung (Aktivkohleadsorption) lassen sie sich nur schlecht abtrennen. Komplexbildner sind im Trinkwasser aus gesundheitlichen Gründen generell unerwünscht (vgl. WHO 2003).

ADA, EDTA und DTPA werden wegen schlechter mikrobieller Abbaubarkeit und schlechter Adsorbierbarkeit als wasserwerks- und trinkwasserrelevant bewertet. ED-

TA trat z.B. im Essener Trinkwasser, das aus der Ruhr gewonnen wird, 1992 mit einem maximalen Gehalt von 27 µg/L auf (Klopp/Pätsch 1994). 2000/2001 betrug der maximale EDTA-Gehalt in Trinkwasser der Bundesrepublik 7 µg/L (Berlin; Schmidt/Brauch 2003). Das gut abbaubare NTA ist zwar auch schwer adsorbierbar, wird aber bei der Trinkwassergewinnung im Uferfiltrat abgebaut. Es ist insofern nicht wasserwerks- und damit auch nicht trinkwasserrelevant (Lindner et al. 2000). MGDA ist biologisch leicht abbaubar und damit weder wasserwerks- noch trinkwasserrelevant. Bei ADA gibt es widersprüchliche Angaben zur Abbaubarkeit (vgl. Tab. 6.12.2), praktische Erfahrungen zeigen jedoch eine niedrige Eliminationsrate in der Kläranlage, was die Charakterisierung als schlecht abbaubar (Lindner et al. 2000) stützt.

Minderungsprogramm: Um den ständig steigenden Eintrag von EDTA in die Gewässer zu reduzieren, wurde 1991 die sog. „EDTA-Erklärung“ von Chemieindustrie, Verbänden der Wasserversorgung und verschiedenen Ministerien verabschiedet, die eine freiwillige Halbierung der EDTA-Frachten in den deutschen Gewässern innerhalb von fünf Jahren bis 1996 (Rhein) bzw. 1997 (andere Fließgewässer) vorsah.¹ Dies sollte durch Entwicklung und Einsatz von für Trinkwassergewinnung und Umwelt verträglicheren Ersatzprodukten sowie verbesserte Abwasserreinigung gewährleistet werden. Zu den Ersatzstoffe gehören NTA sowie DTPA, MGDA und β-ADA. Bis 1998 verminderte sich der geschätzte EDTA-Eintrag in Fließgewässer lt. LAWA um ca. 35 Prozent auf 813 t (Kraus 2001). Um die Halbierung des EDTA-Eintrags zukünftig zu erreichen, wurde die Freiwillige Vereinbarung von 1991 ergänzt²; die Fotoindustrie verpflichtete sich zusätzlich zu einer Reduzierung um 100 t (30 Prozent) bis 2001.

Gewässerkonzentrationen: Die EDTA-Frachten der *Ruhr* verminderten sich zwischen 1985 und 1999 um etwa 80 Prozent. In den Jahren 1997-1999 lagen die 90-Perzentil-Werte für EDTA bei 11-13 µg/L, für NTA bei 4-4,5 und für DTPA bei 25,5-40 µg/L (Messstation Essen-Rellinghausen). Als Spitzenwerte wurden 1999 bei EDTA 16 µg/L, bei NTA 6 µg/L und bei DTPA 72 µg/L gemessen. Die ungewöhnlich hohe DTPA-Belastung der Ruhr konnte auf die Emissionen von zwei Betrieben der Papierindustrie zurückgeführt werden. Bei kommunalen Kläranlagen wurden keine relevanten Einträge gefunden. MGDA und β-ADA konnten im Ruhrwasser bisher nicht nachgewiesen werden. (AWWR/Ruhrverband 1999, 2001)

Im *Rhein* konnte die 50-Prozent-Reduzierung bei EDTA bis 2002 nicht ganz erreicht werden. An der Messstelle Kleve-Bimmen betrug die Fracht-Reduzierung gegenüber 1991 im Jahr 1998 32 Prozent, ging dann mit wieder ansteigenden EDTA-Frachten 1999 auf 12 Prozent zurück, lag 2000 bei 26, 2001 bei 43 und 2002 bei 42 Prozent (MUNLV 2003). Das IAWR-Qualitätsziel von 5 µg/L für EDTA (IAWR 1995a) wurde im Rhein an allen ARW-Messstellen überschritten (Werte von Ludwigshafen bis Wittlaer zwischen 6,0 und 9,4 µg/L; AWR 2000). Im Oberlauf des Rheins bis Karlsruhe wurden im Jahr 2000 mittlere Konzentrationen für NTA von <0,5-1,4 µg/L, für EDTA von 0,8-3,9 und für DTPA von <1-1,6 µg/L bestimmt. DTPA-Konzentrationen im Rhein zwischen Koblenz und Kleve-Bimmen lagen 1997-2001 meist zwischen <1 und 1,6 µg/L (MUNLV 2003). β-ADA wurde erstmals 1995 im Testfilterzulauf eines Wasserwerks gemessen; im Rhein bei Köln liegen die Befunde i.d.R. unterhalb der Nachweisgrenze von 0,7 µg/L. Vereinzelt aufgetretene höhere Konzentrationen werden auf den Chargenbetrieb eines Herstellers zurückgeführt (Lindner 2000).

¹ Gem. MBl. 1991, S. 750.

² Gem. MBl. 2000, S. 836.

Die Messwerte aus dem *Neckar* lauten für NTA 1,1-1,3 µg/L, für EDTA 7,5-9,6 µg/L und für DTPA <1 µg/L. Die auf den 90-Perzentil-Wert bezogene Qualitätsanforderung der IAWR von 10 µg/L für NTA und je 5 µg/L für die schwer abbaubaren Komplexbildner EDTA und DTPA wird für EDTA im Neckar nicht eingehalten, da die 90-Perzentil-Werte bis zu 15 µg/L erreichen (Fleig et al. 2000a).

Im *Main* bei Bischofsheim erreichten die 90-Perzentilwerte im Jahr 2000 folgende Größen: NTA 1,6 µg/L; EDTA 17 µg/L; DTPA 5,8 µg/L; β-ADA <1 µg/L. Sie lagen für EDTA 1993-2002 zwischen 50 und 14 µg/L, für DTPA 2000-2002 bei 5,6-5,9 µg/L (Tab. 6.12.1; Fleig et al. 2000b; Fleig 2002). Der IAWR-Zielwert von 5 µg/L wird daher sowohl für EDTA wie für DTPA überschritten.

Main, Trenddaten: Im Main bei Bischofsheim betrug die mittlere EDTA-Jahreskonzentration 2000 etwa ein Viertel des Wertes von 1991 und war 2001/2002 noch etwas niedriger. Bei NTA liegen die Werte 2000 und 2001/2002 etwas unter den Messdaten für 1991. Dagegen ist die erstmals 1995 bestimmte mittlere Konzentration von DTPA von <2 auf 3,6 µg/L im Jahr 2000 angestiegen und war 2001/2002 mit 3,3 bzw. 2,9 µg/L nur wenig niedriger (Fleig et al. 2000b). Die in Tab. 6.12.1 zusammengestellten Messdaten für EDTA und NTA (Main/Bischofsheim, 1993-2003) lassen bei EDTA einen Belastungsrückgang erkennen. Die mittleren EDTA-Transporte an dieser Messstation sind seit 1989 von über 600 auf rd. 140 kg/d im Jahr 2003 zurückgegangen (Fleig 2003).

Tab. 6.12.1: EDTA und NTA im Main bei Bischofsheim 1993-2003, µg/L

| Jahr | EDTA Median | EDTA 90-Perzentil | NTA Median | NTA 90-Perzentil |
|------|-------------|-------------------|------------|------------------|
| 1993 | 34 | 50 | 3 | 3 |
| 1994 | 25 | 44 | 1 | 2 |
| 1995 | 18 | 29 | 2 | 3 |
| 1996 | 21 | 29 | 1 | 2 |
| 1997 | 21 | 33 | 1 | 2 |
| 1998 | 16 | 20 | 1 | 2 |
| 1999 | 13 | 19 | 1 | 1 |
| 2000 | 12 | 17 | 1 | 2 |
| 2001 | 9 | 18 | 1 | 2 |
| 2002 | 9 | 14 | 1 | 1 |
| 2003 | 12 | 20 | 1 | 2 |

Nach HLUG 2002; Fleig 2003.

In der *Elbe* wurde der 5-µg/L-Wert für EDTA 1999 an den Messstellen Schmilka, Schnackenburg und Seemannshöft mit Werten zwischen 21 und 7,1 µg/L (90-Perzentile) ebenfalls überschritten (IKSE 2000).

Insgesamt gesehen ist die mittlere EDTA-Konzentration im Rhein und seinen Nebenflüssen Neckar, Main, Mosel und Ruhr durch die Minderung des EDTA-Einsatzes deutlich zurückgegangen; dies hat sich auch in einer Verminderung des EDTA-Gehalts im Trinkwasser von Wasserwerken am Rhein niedergeschlagen (Schmidt/Brauch 2003).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit (Primärabbau) und Eliminierbarkeit in Kläranlagen unterscheiden sich die Aminopolycarboxylate gravierend (Jäger/Schul 2001; Ritter/Sykora 2001; Knepper et al. 2002). Während EDTA und DTPA schwer

abbaubar sind, sind NTA, MGDA und β -ADA leicht biologisch abbaubar und in Kläranlagen weitgehend zu eliminieren (vgl. Tab. 6.12.2). Bei einer Kläranlage in Düsseldorf im Jahr 2000 gemessene Reduktionsraten für EDTA von 6,4 Prozent, für DTPA von 23,4 Prozent und für NTA von 91,9 Prozent unterstreichen die angeführten Unterschiede in Abbau- bzw. Eliminierbarkeit (MUNLV 2004). Im Fall von β -ADA sind die Aussagen zum Abbau allerdings widersprüchlich. Nach Versuchen an Testfiltern ist β -ADA schwer, nach OECD-Tests dagegen leicht und inhärent biologisch abbaubar (Knepper et al. 2002; Schmidt/Brauch 2003).

| Komplexbildner | Biologische Abbaubarkeit | Elimination in Kläranlage |
|--|---|--|
| Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) | schwer abbaubar nach OECD; nicht inhärent abbaubar nach OECD; potentieller Abbau in IKA unter spezifischen Bedingungen nachweisbar. | schwer vereinzelt in IKA bis zu 90% bei Adaptation und spezifischen Bedingungen |
| Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) | schwer abbaubar nach OECD; nicht inhärent abbaubar nach OECD; potentieller Abbau in IKA unter spezifischen Bedingungen nachweisbar. | schwer; vereinzelt in IKA bis zu 40-70% bei Adaptation und spezifischen Bedingungen |
| Nitritotriessigsäure (NTA) | leicht abbaubar nach OECD, jedoch Adaptation Voraussetzung (in Kläranlagen und Oberflächengewässern). | 80-98% |
| Methylglycindiessigsäure (MGDA) | leicht abbaubar nach OECD, inhärent abbaubar nach OECD. | >90% |
| β -Alanindiessigsäure (β -ADA). | leicht abbaubar nach OECD; inhärent abbaubar nach OECD; Ergebnisse jedoch widersprüchlich. schwer abbaubar an Testfiltern | >80% |

Nach: BUA 1986; Jäger/Schul 2001; Ritter/Sykora 2001; Knepper et al. 2002; Schmidt/Brauch 2003.

Photolytischer Abbau von EDTA und DTPA ist möglich, spielt aber in Kläranlagen wegen der starken Lichtabsorption der obersten Wasserschichten keine Rolle. Mit Bio- und Geoakkumulation ist bei den Aminopolycarboxylaten nicht zu rechnen.

Säugertoxizität: Für die Bewertung von Aminopolycarboxylaten in Trinkwasser sind die für *Säuger* ermittelten NOEL-Werte, bei denen keine Schädigung zu beobachten sind, entscheidend (die folgenden Angaben nach Schmidt/Brauch 2003; WHO 2003). Sie liegen für CaNa_2EDTA bei 250 mg und für NTA bei 10 mg pro kg Körpergewicht (KG) und Tag. Für NTA ist in diesem Wert berücksichtigt, dass NTA als mögliches Kanzerogen beim Menschen eingestuft ist (IARC-Kategorie 2B).

Die aus den NOEL-Werten abgeleitete duldbare täglich Aufnahme (sog. ADI-Wert, acceptable daily intake) beträgt für EDTA 2,5 mg/kg KG, für NTA 10 $\mu\text{g}/\text{kg KG}$. Da andere Nahrungsmittel bereits beachtliche Mengen an EDTA enthalten, hat die WHO festgelegt, dass über Trinkwasser nicht mehr als 1 Prozent des ADI-Wertes für EDTA aufgenommen werden darf (25 $\mu\text{g}/\text{kg KG}$ und Tag). Bei NTA, das in anderen Nahrungsmitteln sehr viel seltener als EDTA vorkommt, darf nach WHO nicht mehr als 50 Prozent des ADI-Wertes auf Trinkwasser entfallen, was 5 $\mu\text{g}/\text{kg KG}$ und Tag entspricht. Auf dieser Basis ist errechenbar, dass nach WHO die heute im Trinkwasser

vorkommenden EDTA- und NTA-Konzentrationen kein Risiko für die menschliche Gesundheit darstellen.³

Ökotoxizität: Generell ist die *akute* Ökotoxizität der untersuchten Aminopolycarboxylate relativ gering. In Tab. 6.12.3 sind ausgewählte niedrige akute Wirkwerte (i.d.R. für die Säuren) angegeben. Die Ökotoxizität der Komplexbildner ist von Umgebungsbedingungen wie pH und Wasserhärte abhängig sowie davon, ob die Aminopolycarboxylate als Metall-Komplexe vorliegen oder nicht. EDTA-Chelate mit nichttoxischen Metallen (Mg, Ca) weisen beim gleichen Testorganismus i.d.R. eine geringere Toxizität auf als die freie Säure. Für EDTA werden z.B. folgende Vergleichsdaten zur akuten Fischtoxizität (96h-LC₅₀, *Lepomis macrochirus*) angeführt: Säure 41-532 mg/L (pH 4); Na-Salz 157-2.070 (pH 7-9,6), CaNa-Komplex 2.340 (pH 6,7), Cu-EDTA 555 (pH 7,8) sowie Zn-EDTA 513-940 (pH 8,0-8,4). Bei Komplexen mit toxischen Metallen (Cu, Zn) liegt die Toxizität etwa in der gleichen Größenordnung wie bei der freien Säure. (Angaben nach einer Zusammenstellung bei Schmidt/Brauch 2003)

| Komplexbildner | Fischtoxizität | Daphnientoxizität | Algtoxizität |
|---|---|--------------------------------|-----------------------------------|
| Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) | 96h-EC ₅₀ 41 mg/L | 48h-EC ₅₀ >100 mg/L | 72h-EC ₅₀ 1 mg/L |
| Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) | 96h-EC/LC ₅₀ >500 mg/L; 96h-LC ₅₀ 72 mg/L (Larven) | 48h-EC ₅₀ 245 | 72h-EC/LC ₅₀ 1-10 mg/L |
| Nitrilotriessigsäure (NTA) | 96h-LC ₅₀ >100 mg/L | 24h-EC ₅₀ 79 mg/L | 72h-EC ₅₀ 96 mg/L |
| Methylglycindiessigsäure (MGDA): Na ₃ MGDA | 96h-LC ₅₀ >100 mg/L | 48h-EC ₅₀ >100 mg/L | 72h-EC ₅₀ 15 mg/L |
| β-Alanindiessigsäure (β-ADA). | 96h-LC ₅₀ 46-1.000 mg/L | EC ₅₀ 10-100 mg/L | 72h-EC ₅₀ 20 mg/L |

¹ Bei MGDA: Natrium-Salz; nach: BUA 1996; BASF 2001; Knepper et al. 2002; Schmidt/Brauch 2003.

Bei geringer akuter Toxizität werfen EDTA wie NTA jedoch aus anderen Gründen für aquatische Ökosysteme Probleme auf, da beide Substanzen die Algenproduktion stimulieren. Wirkungen wurden bereits bei Konzentrationen von 10 µg/L (NTA) beobachtet; für EDTA ist ab einer Konzentration von 20 µg/L die Auslösung von Artenverschiebungen belegt (RSU 1996; Übersicht bei Schmidt/Brauch 2003). Dieser Gesichtspunkt wird in den RA zu EDTA zwar diskutiert, aber nicht für die Ableitung der PNEC-Werte herangezogen, da die Effekte nicht entsprechend quantifizierbar sind. Die in Fließgewässern anzutreffenden EDTA-Konzentrationen befinden sich im zweistelligen µg/L-Bereich (vgl. Main, Tab. 6.12.1).

Die niedrigsten Wirkwerte *chronischer Toxizität* liegen in der Größenordnung von 1-25 µg/L für Daphnien und Algen, für Fisch i.d.R. etwas höher (Übersicht in den Risk

³ Nach Angaben von Schmidt/Brauch bewegt sich der EDTA-Gehalt in Trinkwässern der Bundesrepublik (Wasserwerke an Flüssen) 2000/2001 zwischen 0,5 und 7 µg/L. In den entsprechenden Rohwässern, die die Wasserwerke zur Trinkwassergewinnung verwendeten, wurden bis zu 11 µg/L EDTA gemessen. Eine Person mit einem Gewicht von 60 kg müsste pro Tag 2,5 Liter Wasser à 600 µg EDTA/L trinken, um auf die von der WHO als noch akzeptabel erklärte EDTA-Aufnahme über Trinkwasser von 25 µg/kg KG zu kommen (1,5 mg EDTA/d bei 60 kg KG). Der NTA-Gehalt des Wassers müsste bei einer täglichen Aufnahme von 2,5 Litern entsprechend 120 µg/L betragen, um auf die lt. WHO für den Trinkwasserpfad duldbaren 300 µg für eine 60-kg-Person zu kommen.

Assessments sowie bei Schmidt/Brauch 2003). In den beiden RA zu EDTA wird, ausgehend von einer 21d-NOEC (Reproduktion) von 22 mg/L für Daphnien, ein $PNEC_{\text{aqua}}$ -Wert von 2,2 mg/L festgelegt (ECB 2004a und b). Für NTA schlägt der RA-Entwurf (RA Na-NTA 2003) eine $PNEC_{\text{aqua}}$ von 0,93 mg/L vor, die auf der geringsten Konzentration ohne nachweisbare Schädigung für den Flohkrebs *Gammarus pseudolimnaeus* von 9,3 mg/L Na_3NTA beruht (Exposition über 21 Wochen).

Die Testdaten beziehen sich i.d.R. auf die vom Hersteller produzierte bzw. verkaufte Substanz, d.h. im Fall der Komplexbildner auf die Säure oder das Alkali-Salz. Unter ökotoxikologischen Gesichtspunkten müssten neben den aquatisch vorliegenden Metallkomplexen auch Abbauprodukte von EDTA und DTPA in Fließgewässern stärker berücksichtigt werden wie Ethylendiamintriacetat (ED3A) und Ketopiperazindiacetat (KPDA), die häufig nachgewiesen werden (Ternes et al. 1996; Schmidt/Brauch 2003). Beide Stoffe sind in OECD-Tests mikrobiell offenbar gut abbaubar, wobei für KPDA Untersuchungen an Testfiltern allerdings schlechte Abbauwerte ergaben. Für Fisch, Daphnien und Algen liegen die EC_{50}/LC_{50} -Werte bei KPDA über 100 mg/L. Die $PNEC_{\text{aqua}}$ für KPDA wird im EDTA-RA mit $>100 \mu\text{g/L}$ kalkuliert (ECB 2004a und b).

Die Umweltrelevanz der Aminopolycarboxylate bezüglich Remobilisierung und Sorption von Schwermetallen wird bei den derzeitigen Gewässerkonzentrationen als eher geringfügig beurteilt, kann in Extremfällen (Stoßbelastungen) aber an Bedeutung gewinnen (Twachtmann et al. 1998; Lorenz 1999; Knepper et al. 2002; Schmidt/Brauch 2003).

EDTA und NTA sind mit ihren Na- und K-Salzen in die WGK 2 (wassergefährdend) eingestuft; EDTA steht auf der 1. Prioritätenliste nach 793/93/EWG (Altstoffprüfung), Risk Assessments zu Säure und Na-Salz liegen vor (ECB 2004a und b). NTA steht auf der 3. Prioritätenliste; ein RA-Entwurf liegt vor (RA Na-NTA 2003).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Komplexbildner liegen Zielvorgaben der LAWA sowie der IAWR (Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet; IAWR 1995a) und der IKSE (Internationale Kommission zum Schutz der Elbe) vor. Die IAWR-Werte betragen $5 \mu\text{g/L}$ für „schlecht abbaubare“ (EDTA, DTPA) und $10 \mu\text{g/L}$ für „gut abbaubare“ Komplexbildner (z.B. NTA), die LAWA und IKSE-Werte durchgehend $10 \mu\text{g/L}$.⁴

| Übersicht 6.12.2: Komplexbildner – Bewertungsgrundlagen | | | |
|--|--------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Matrix | Parameter | Zielwerte QZ/QN/ZV | Quelle |
| Wasser | EDTA | $5 \mu\text{g/L}$ | IAWR (T) |
| | | $10 \mu\text{g/L}$ | LAWA (T); IKSE (A, T) |
| | NTA | $10 \mu\text{g/L}$ | LAWA (T), IKSE (A, T); IAWR (T) |
| | DTPA | $5 \mu\text{g/L}$ | IAWR (T) |
| | | $10 \mu\text{g/L}$ | LAWA (T) |
| | MGDA | $10 \mu\text{g/L}$ | IAWR (T) |
| β -ADA | $10 \mu\text{g/L}$ | IAWR (T) | |

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

⁴ Das DVGW-Arbeitsblatt W251 nennt $5 \mu\text{g/L}$ als Normalanforderung für Trinkwassergewinnung mit natürlichen Verfahren, $10 \mu\text{g/L}$ für Trinkwassergewinnung mit physikalisch-chemischen Verfahren. Vgl. MUNLV 2003.

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

1. NTA und EDTA im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1991-1996

Die *NTA-Konzentrationen* in den hessischen Fließgewässern – es wurden zwischen 12 und 21 Gewässer sowie zahlreiche kleine, abwasserreiche Gewässer im Rahmen der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau in die Untersuchung einbezogen – lagen in den Jahren 1991-1996 überwiegend im Bereich von 1-10 µg/L; daneben kamen gelegentlich auch Werte von <1 µg/L oder aber ca. 15 µg/L vor. Dies gilt auch für die Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung 1995/1996. Die Medianwerte bewegten sich in der Größenordnung von 1-3 µg/L, im Schwarzbach/Rodau-Bereich mit 3-5 µg/L etwas darüber (Tab.6.12.4).

| Parameter | Oberflächengewässer (1991/1992, 1994-1996) | | Schwarzbach/Rodau-Einzugsbereich (1995/1996) | |
|-----------|--|---------|--|---------|
| | Werte | Mediane | Werte | Mediane |
| NTA | <BG (1)-17 | 1-3 | <BG (1)-23 | 3-5 |
| EDTA | <BG (1)-343 | 6-20 | <BG (1)-260 | 21-53 |

Generell betragen die *EDTA-Werte* ein Mehrfaches der NTA-Gehalte, oft das 3-5fache. Die Konzentrationen in den Fließgewässern lagen i.d.R. bei 3-30 µg/L, die Medianwerte (ohne Berücksichtigung stark belasteter Gewässer) bei 6-11 µg/L. In folgenden Flüssen wiesen die EDTA-Gehalte in manchen Jahren Werte über 30 µg/L auf: Modau, Weschnitz, Gundbach, Schwarzbach, Winkelbach, Main, Rodau und Fulda. Einzelne Maxima lagen über 100 µg/L (bis zu 343 µg/L in der Rodau, 1991). Die Gewässer im Schwarzbach-Einzugsgebiet zeigten 1995 Werte von ca. 20 µg/L, 1996 von 50-260 µg/L. Die Konzentrationen im Rodau-Einzugsgebiet lagen in beiden Jahren überwiegend bei 5-40 µg/L. Dies sind Gewässer mit erhöhtem Schmutzwasseranteil. (Beim Vergleich der einzelnen Gewässer und Jahre ist an die eingangs gemachten analytischen Vorbehalte zu erinnern; sie gelten auch für die Einzelwerte.)

Zielvorgabenüberschreitungen: Hier ist der eingangs gemachte Vorbehalt wegen störanfälliger Analytik zu berücksichtigen.

Die Zielvorgabe für *NTA* von 10 µg/L wurde in den Oberflächengewässern 1994 bei 5 von 29 Messwerten erreicht bzw. überschritten (10-17 µg/L; Schwarzbach, Nidda, Rodau, Dill, Wieseck). 1996 lagen die Befunde in Weschnitz und Modau mit 17 und 16 µg/L über dem Zielwert (2 von 15 Messwerten). In der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau traten ebenfalls Überschreitungen des 10 µg/L-Wertes auf.

Im Main bei Bischofsheim lagen die 90-Perzentil-Werte 1993-2002 stets deutlich unter 10 µg/L (Maximum 3 µg/L; sh. Tab. 6.12.1).

EDTA: Über 10 µg/L lagen zwischen einem Drittel (1996) und vier Fünftel (1991) der Messwerte, über 5 µg/L zwischen 65 und 90 Prozent der Messwerte. Der Median der Messwerte lag in allen Jahren über 5 µg/L. In fast keinem der beprobten Oberflächengewässer wurden die angeführten Zielwerte nicht einmal oder mehrmals überschritten. In der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung zeigte sich das gleiche Bild; hier lagen die Medianwerte für 1995 und 1996 mit 21 bzw. 53 µg/L deutlich über 10 µg/L.

Im Main bei Bischofsheim überschritten die 90-Perzentil-Werte 1993-2002 stets 10 µg/L (50-14 µg/L, kontinuierlich abnehmend; Tab. 6.12.1).

Vergleichswerte: Oben waren bereits im Zusammenhang mit der Trendbeschreibung der Gewässerbelastung mit Komplexbildnern eine Reihe von Konzentrationen aus verschiedenen Flüssen angeführt worden. Hier soll auf Werte von Mitte der 90er Jahre verwiesen werden, die mit den hessischen Messungen der Jahre 1991-1996 vergleichbar sind:

Im IAWR-Rheinbericht für 1991-1993 (IAWR 1995b) sind NTA-Mittelwerte von 1993 für diverse große Flüsse angegeben (Rhein von Basel bis Düsseldorf, Main, Neckar, Donau, Ruhr, Elbe, Oder). Sie lagen mit 0,6-5,7 µg/L im gleichen Konzentrationsbereich wie die hessischen Werte. Die EDTA-Mittelwerte in diesen Gewässern reichten von 2,8-21 µg/L und entsprachen damit ebenfalls jenen aus den hessischen Gewässern. Die 90-Perzentilwerte der NTA-Konzentrationen betragen im Jahr 1995 für den Rhein (von Ludwigshafen bis Düsseldorf) und den Main 1,7-2,7 µg/L. Die 90-Perzentilwerte für EDTA lagen im Rhein bei 11-15 µg/L und im Main bei 24-31 µg/L (ARW 1995).

Folgende *Zielwertüberschreitungen* wurden festgestellt: Die gegenüber dem IAWR-Zielwert höhere LAWA-Zielvorgabe für EDTA von 10 µg/L wird 1999 an 60 Prozent, 2000 an 40 Prozent, 2001 an 32 Prozent, 2002 an 36 Prozent und 2003 an 59 Prozent der Messstellen überschritten (90-Perzentil; UBA 2003/2005). In Nordrhein-Westfalen wurden zwischen 1997 und 2001 insgesamt 2.369 Messproben von 84 Gewässer-Messstellen auf EDTA untersucht. Bei 809 Proben (34 Prozent) lag die EDTA-Konzentration über der LAWA-Zielvorgabe. NTA wurde in weniger als 5 Prozent der Proben mit einer Konzentration oberhalb von 10 µg/L gefunden (MUNLV 2003).

2. Komplexbildner im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2000

Bei der Beprobung der Abläufe von 9 *kommunalen Kläranlagen* (vgl. Tab. 6.12.5) wurden MGDA und β-ADA in keinem Fall nachgewiesen (BG = 2,5 µg/L). DTPA (BG = 10 µg/L) wurde in einem Fall mit 11,7 µg/L gefunden. Dagegen war EDTA stets vorhanden. Die Werte reichten i.d.R. von 16,5 bis 98 µg/L; zwei Werte lagen mit 187 und ca. 350 µg/L deutlich darüber. Der Mittelwert betrug 107 µg/L. Das leicht abbaubare NTA war in demgegenüber geringen Konzentrationen in fünf von neun kommunalen Kläranlagenabläufen nachzuweisen (bestimmbare Werte zwischen 3,3 und 9,1 µg/L).

Tab. 6.12.5: Aminopolycarboxylat-Komplexbildner im Ablauf (Wasser) hessischer Kläranlagen 2000, µg/L

| Komplexbildner | BG | Kommunale Kläranlagen (n = 9) | | Industrielle Kläranlagen (n = 6) |
|--|-----|-------------------------------|------------|----------------------------------|
| | | Einzelwerte | Mittelwert | |
| Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) | 2,5 | 16,5-350; n >BG = 9 | 107 | 8,9-ca.700; n >BG = 6 |
| Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) | 10 | <10-11,7; n >BG = 1 | | <10-18,3; n >BG = 1 |
| Nitrilotriessigsäure (NTA) | 2,5 | <2,5-9,1; n >BG = 5 | 3 | <2,5-5; n >BG = 1 |
| Methylglycindiessigsäure (MGDA) | 2,5 | nn | | nn |
| β-Alanindiessigsäure (β-ADA) | 2,5 | nn | | nn |

Bei den *industriellen Kläranlagen* (n = 6) waren MGDA und β -ADA ebenfalls nicht nachzuweisen. DTPA trat auch hier nur in einem Fall mit 18,3 $\mu\text{g/L}$ auf. EDTA wurde stets nachgewiesen mit Konzentrationen zwischen 8,9 und 108 $\mu\text{g/L}$ sowie einem Spitzenwert von ca. 700 $\mu\text{g/L}$. NTA wurde, anders als bei den KKA, nur bei einer industriellen Kläranlage gefunden (5 $\mu\text{g/L}$).

Im Vergleich von KKA und IKA zeigt sich eine ähnliche Belastung der Ablaufwässer. Bei den KKA ist die NTA-Belastung etwas höher als bei den IKA; für EDTA findet sich eine etwas höhere Spitzenbelastung bei einer der IKA.

3. Vergleichswerte

Hessen: 1994 bis 1996 betragen die nach dem DIN-Entwurf von 1985 bestimmten EDTA-Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen in Hessen 15-270 $\mu\text{g/L}$, im Ablauf industrieller Kläranlagen 12-2.400 $\mu\text{g/L}$. Die NTA-Gehalte im Ablauf der KKA lagen bei 1-61 $\mu\text{g/L}$ (meist 1-8 $\mu\text{g/L}$) und machten bei den IKA 4-150 $\mu\text{g/L}$ aus. Hier wurden also deutlich höhere Werte bei den IKA gemessen.

Schmidt/Brauch (2003) geben in ihrer Übersichtsdarstellung Belastungsspannweiten für EDTA, NTA und DTPA aus Kläranlagenabläufen (Zusammenfassung zahlreicher Untersuchungen) an, wobei sie typische und hohe Konzentrationen unterscheiden:

| Parameter | Kommunale Kläranlagen | | Industrielle Kläranlagen | |
|-----------|-----------------------|----------------|--------------------------|----------------|
| | typische Belastung | hohe Belastung | typische Belastung | hohe Belastung |
| EDTA | 10-250 | 1.000 | 100-20.000 | 400.000 |
| NTA | 1-15 | 200 | 100-2.000 | 5.000 |
| DTPA | 1-30 | 300 | 50-5.000 | 20.000 |

Nach Schmidt/Brauch 2003

Die hessischen Werte (Tab. 6.12.5) liegen fast durchweg im Bereich der typischen Belastungen und dabei eher im unteren Bereich. Die ausgeprägten Belastungsunterschiede zwischen KKA und IKA zeigten sich bei den hessischen Daten für 2000 nicht.

Weitere Daten (s.a. HLOG 2003a):

- Bei einem Chemiebetrieb wurde β -ADA zwischen September 1994 und November 1995 im Kläranlagenabfluss in 6 von 11 Proben nicht nachgewiesen (BG 10 $\mu\text{g/L}$), in vier Proben lag die Konzentration zwischen 14 und 65 $\mu\text{g/L}$, in einem Fall bei 480 $\mu\text{g/L}$. (Bei den hessischen IKA war β -ADA nicht nachweisbar.)
- Bei 100 kommunalen, gewerblichen und industriellen Abwassereinleitungen, die zwischen 1997 und 2001 in NRW untersucht wurden (ca. 1.300 Messwerte) lag das 90-Perzentil der EDTA-Konzentrationen bei 253 $\mu\text{g/L}$ (Maximalwert: 13 mg/L). Für NTA wurden als 90-Perzentil 13 $\mu\text{g/L}$ bestimmt (Maximum: 3,2 mg/L). (MUNLV 2003)
- In NRW wiesen 1999 von über 90 beprobten kommunalen Kläranlagenabläufen lediglich zwei DTPA-Gehalte über der analytischen BG von 10 $\mu\text{g/L}$ auf (AWWR/Ruhrverband 1999). (Bei den hessischen KKA und IKA war DTPA jeweils nur einmal nachweisbar.)

- Bei der KA Düsseldorf-Süd wurde 2000 eine mittlere Ablaufkonzentration für EDTA von 117 µg/L, für DTPA von 340 µg/L und für NTA von 11 µg/L festgestellt (MUNLV 2004; die jeweiligen Reduktionsraten wurden bereits weiter oben angeführt). Der DTPA-Wert ist im Vergleich mit den hessischen Befunden ungewöhnlich hoch.

V. Bewertung

1. Zielvorgaben und -überschreitungen

Die für Komplexbildner vorliegenden Zielwerte gelten für das Schutzgut Trinkwasserversorgung. Die LAWA-Zielvorgaben für EDTA, NTA und DTPA betragen 10 µg/L; der IAWR-Zielwert für EDTA und DTPA 5 µg/L sowie für MGDA und β-ADA 10 µg/L. Die IAWR-Forderungen „gelten in erster Linie für den Rhein, grundsätzlich aber auch für seine Nebenflüsse“ (IAWR 1995a).

Trotz der Vorbehalte wegen störanfälliger Analytik kommen Zielwertüberschreitungen bei EDTA offenbar häufig vor (Details in Abschn. IV.1). Dies gilt für den 5 µg/L-Wert, aber auch für 10 µg/L, die von einem Drittel bis vier Fünftel der Messwerte überschritten wurden. In der Messreihe vom Main bei Bischofsheim waren die 90-Perzentile stets größer als 10 µg/L und lagen bis 1998 bei oder meist weit über 20 µg/L. Auch für NTA sind Zielwert-Überschreitungen in kleineren, abwasserreichen Gewässern in Einzelfällen nicht auszuschließen.

Bei den Kläranlagenabläufen – für die die Zielwerte nicht gelten, aber doch zur Beurteilung herangezogen werden können – wurde im Jahr 2000 der 10 µg/L-Wert für NTA in keinem Fall erreicht. Bei EDTA wurden bei den KKA immer Werte weit über 10 µg/L gemessen (16,5-ca. 350 µg/L, Mittelwert 107 µg/L), bei den IKA lagen sie bei größerer Spannweite in 5 von 6 Fällen ebenfalls über 10 µg/L.

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Die hessischen Befunde zu Komplexbildnern sind gegenüber den Vergleichswerten aus anderen Bundesländern (EDTA, NTA) sowohl für die Mitte der 90er Jahre (zum Vergleich mit den Messdaten aus hessischen Oberflächengewässern im Rahmen der Orientierenden Messungen) wie auch später (Vergleich mit den Daten Main/Bischofsheim) nicht auffällig. Dies gilt auch für die Größenordnung der Zielvorgabenüberschreitungen bei EDTA, wenn die angeführten Angaben der LAWA zum Ausmaß der Überschreitung der LAWA-Zielvorgabe für 1999-2003 herangezogen werden.

Bei den Kläranlagen liegen Werte aus 2000 vor. Sie entsprechen in der Größenordnung den von Schmidt/Brauch (2003) zusammengestellten „typischen“ Belastungswerten und Vergleichsdaten aus NRW für 1997-2001 (MUNLV 2003), liegen aber eher im unteren Bereich. Dies kann damit zusammenhängen, dass das Datenkollektiv von Schmidt/Brauch auch älterer Messwerte und Messwerte von gewerblichen Einleitern z.B. aus der Metall- und Lebensmittelbranche enthält, die höhere EDTA-Gehalte aufweisen sollten. Die in den Vergleichsdaten stark ausgeprägten Unterschiede zwischen kommunalen und industriellen Kläranlagen zeigten sich bei den hessischen Kläranlagen 2000 nicht.

Anhand der Messdaten der Orientierenden Messungen sind Trend-Aussagen nicht möglich (Daten für zu wenige Jahre und Vorbehalte wegen Analytik). Die Messdaten

vom Main bei Bischofsheim (Tab. 6.12.1) entsprechen für die Parameter EDTA, NTA und DTPA den aus anderen Untersuchungen bekannt gewordenen Trends einer sukzessiven Reduktion der EDTA-Konzentrationen, niedriger, eher stagnierender NTA-Gehalte und eines Anstiegs bei DTPA auf niedrigem Niveau.

3. Zusammenfassende Bewertung

Gemessen an den LAWA- und IAWR-Zielwerten, die sich an der *Trinkwassergewinnung* orientieren, ist die Belastung hessischer Oberflächengewässer mit NTA unkritisch, bei EDTA dagegen nach wie vor problematisch. Wie bei einer Großzahl der LAWA-Messtellen wurden auch in Hessen 1991-1996 sowie aktuell (siehe Main/Bischofsheim) die 10- bzw. 5- $\mu\text{g/L}$ -Zielvorgaben für EDTA häufig bis sehr häufig überschritten. Falls aus diesen Oberflächengewässern Trinkwasser gewonnen würde, läge die EDTA-Trinkwasserbelastung allerdings deutlich unter den von der WHO für zulässig angesehenen Belastungswerten. Dies gilt auch für NTA. Jedoch sind Komplexbildner in Trinkwasser grundsätzlich unerwünscht.

Für die ökotoxikologische Bewertung kann einerseits festgestellt werden, dass die EDTA- und NTA-Belastungen der Oberflächengewässer deutlich unter den in den Risk Assessments vorgeschlagenen (NTA) bzw. festgelegten (EDTA) $\text{PNEC}_{\text{aqua}}$ -Werten liegen. Die Median-Werte für EDTA bzw. NTA waren bis Mitte der 90er Jahre etwa um den Faktor 100 kleiner (bei den Spitzenwerten betragen die Faktoren etwa 7 für EDTA bzw. 50 für NTA). Dies gilt auch für die 90-Perzentil-Werte der im Main bei Bischofsheim vorhandenen EDTA- und NTA-Konzentrationen. Andererseits wird bei diesen PNEC-Werten die eutrophierende Wirkung von Komplexbildner, die zur Stimulierung von Algenwachstum und Artenverschiebungen bei Algen führen kann, nicht berücksichtigt. Das Ausmaß dieser Wirkung, die u.a. stark vom Nährstoffgehalt der Gewässer abhängig ist, ist schwer zu quantifizieren. Untersuchungen zeigen jedoch, dass entsprechende Effekte schon bei Konzentrationen ab 10-20 $\mu\text{g/L}$ (NTA, EDTA) ausgelöst werden können, also Konzentrationen, die in Oberflächengewässern absolut nicht ungewöhnlich sind. Insofern sind insbesondere die EDTA-Konzentrationen trotz ihres Rückgangs auch unter ökotoxikologischen Gesichtspunkten nicht unbedenklich.

Eine Bewertung der wenigen DTPA-Messwerte ist hier nicht möglich. Es wurde in kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen jeweils nur einmal nachgewiesen (jedoch mit Werten $>10 \mu\text{g/L}$). MGDA und β -ADA konnten in Kläranlagenabläufen nicht nachgewiesen werden.

VI. Lit.

- ARW (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), 52 Bericht 1995, Karlsruhe o.J.
- ARW (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), 57. Bericht 2000, Karlsruhe o.J.
- AWWR/Ruhrverband, Ruhrgütebericht 1999, Essen o. J.
- AWWR/Ruhrverband, Ruhrgütebericht 2001, Essen o. J.
- BASF AG, Sicherheitsdatenblätter Trilon AS, Trilon BS, 2001
- H.-J. Brauch/F. Sacher, Organische Mikroverunreinigungen – eine unendliche Geschichte? In: AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein), 33. bericht 2001, Stuttgart o.J., S. 157-172

- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Nitrilotriessigsäure, BUA-Stoffbericht 5, Weinheim [VCH] 1986
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Ethylendiamintetraessigsäure/Tetranatriumethylendiamintetraacetat (H_4EDTA/Na_4EDTA), BUA-Stoffbericht 168, Stuttgart [Hirzel] 1996
- ECB 2004a: European Chemicals Bureau, European Union Risk Assessment Report, edetic acid (EDTA), Cas No. 60-00-4, 2004
- ECB 2004b: European Chemicals Bureau, European Union Risk Assessment Report, tetrasodium ethylenediaminetetraacetate (Na_4EDTA), Cas No. 64-02-8, 2004
- M. Fleig (2003), Vorkommen von organischen Mikroverunreinigungen in Rhein und Main. Untersuchungsbericht für das Jahr 2003, Karlsruhe o.J.
- M. Fleig et al. (2000a), Ergebnisse der AWBR-Untersuchungen im Jahr 2000, in: AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein), Jahresbericht 2000, Stuttgart o.J., S. 39-58
- M. Fleig et al. (2000b), Vorkommen von organischen Mikroverunreinigungen in Rhein und Main. Untersuchungsbericht für das Jahr 2000, Karlsruhe o.J.
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HlfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), Hessischer Gewässergüterbericht 1997 – Fortschreibung (Daten) 2001, CD-ROM Version 1.3/02 [Wiesbaden 2002]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG [Wiesbaden 2003]
- IAWR 1995a: Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet, Rheinmemorandum 1995, Amsterdam 1995
- IAWR 1995b: Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet, IAWR-Rheinbericht 91-93, Amsterdam 1995
- IKSE (Internationale Kommission zum Schutz der Elbe), Zweiter Bericht über die Erfüllung des „Aktionsprogramms Elbe“ im Zeitraum 1998 und 1999, Magdeburg 2000
- H.-U. Jäger/W. Schul, Alternativen zu EDTA, in: Moderne Wasch- und Reinigungsmittel – Umweltwirkungen und Entwicklungstendenzen, München/Wien [R. Oldenbourg Verlag] 2001, S. 207-226
- R. Klopp/B. Pätsch, Organische Komplexbildner in Abwasser, Oberflächenwasser und Trinkwasser, dargestellt am Beispiel der Ruhr, in: Wasser und Boden 46, 1994, H. 8, S. 32-37
- Th. P. Knepper et al., Einträge synthetischer Komplexbildner in die Gewässer, Umweltbundesamt Texte 03/02, Berlin 2002

- K. Kraus, Neuester Stand der EDTA-Erklärung, in: Moderne Wasch- und Reinigungsmittel – Umweltwirkungen und Entwicklungstendenzen, München/Wien [R. Oldenbourg Verlag] 2001, S. 187-194
- K. Lindner et al., Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen. ARW/VCI-Forschungsvorhaben, Abschlußbericht, IAWR, Rheinthemen Bd. 3, o. O. [Karlsruhe], 2000
- J. Lorenz, Remobilisierung von Zink und Eisen aus ruhenden Fließgewässersedimenten in Anwesenheit von NTA, in: Vom Wasser 92, 1999, S. 103-115
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), EDTA in Nordrhein-Westfalen – ein synthetischer Stoff in der aquatischen Umwelt, Düsseldorf 2003
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- RA Na-NTA: Risk Assessment Tridosium nitrilotriacetat, CAS-No. 5064-31-3, Draft of 10 December 2003
- P. Ritter/V. Sykora, Biodegradability of ethylenediamine-based complexing agents and related compounds, in: Chemosphere 44, 2001, S. 823-826
- RSU (Rat von Sachverständigen für Umweltfragen), Umweltgutachten 1996, BTDrs 13/4108 v. 14.03.1996
- F. Sacher et al., Synthetische organische Komplexbildner – Analytik und Vorkommen in Oberflächengewässern, in: Vom Wasser 90, 1998, S. 31-41
- C. K. Schmidt/H.-J. Brauch, Aminopolycarbonsäuren in der aquatischen Umwelt. Quellen, Vorkommen, Umweltverhalten, Toxizitäten und Beseitigung, Karlsruhe [TZW] 2003
- Th. A. Ternes, Identifizierung und Nachweis neuer Metabolite des DTPA in Fließgewässern und Trinkwasser, in: Vom Wasser 87, 1996, S. 275-290
- U. Twachtmann et al., Zum Einfluß umweltrelevanter Konzentrationen des Komplexbildners EDTA auf die Remobilisierung von Schwermetallen im Belebungsverfahren, in: Vom Wasser 91, 1998, S. 101-120
- UBA (Umweltbundesamt), Wasser-Oberflächengewässer-Organische Umweltchemikalien, www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s4_5.htm
- WHO (World Health Organization), Edetic acid (EDTA) in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/SDE/WSH/03.04/58, Geneva 2003