

6. 03 Aromatische Chlorkohlenwasserstoffe und andere CKW

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 41-51; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 23-25; HLUG 2003a (für 1999-2001), S. 19-36
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 13 - 21

I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen 1991-1993 wurden in wechselndem Umfang die folgenden *Chloraromaten* bestimmt:

- Chlorbenzol;
- 1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol;
- 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Trichlorbenzol;
- 1,2,3,4-, 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol;
- Penta- und Hexachlorbenzol;
- 2-, 3- und 4-Chlortoluol sowie 2,4-Dichlortoluol.

Chlorbenzole und -toluole sind kernchlorierte aromatische Verbindungen. Sie haben als Zwischenprodukte der chemischen Industrie, als biozid wirksame Stoffe und Lösemittel weite Verbreitung gefunden. Ihre stofflichen Eigenschaften hängen in hohem Maße vom Grad der Chlorierung des Benzolkerns ab. Sie sind generell schwer wasserlöslich, nicht leicht abbaubar, bioakkumulativ und toxikologisch bedenklich.

Daneben wurden folgende *nichtaromatische CKW* mit bestimmt, die als Neben- und Abfallprodukte der chlorchemischen Industrie auftreten und toxisch sind:

- Hexachlorbutadien;
- Penta- und Hexachlorethan.

II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.03.1: Aromatische und andere CKW – Messdaten 1991-2003			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe /Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen- Gewässer: Wasser	Chlorbenzol	1994/1995	Wechselnde Zahl von Gewässern (max 13) und Messwerten (max. 24)
	Monochlortoluole	1991/1992, 1994/1995	
	Dichlorbenzole	1991/1992	
	Trichlorbenzole	1991/1992, 2003	
	Penta-, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien	2002/2003	
Schwebstoff	Chlortoluole	1994-2003	1-12 Gewässer
	Dichlorbenzole	1991/1992, 1994-2003	1-12 Gewässer
	Trichlorbenzole	1991/1992, 1994-2003	1-12 Gewässer
	Tetrachlorbenzole	1991/1992, 1994-2003	1-12 Gewässer, wechselnde Zahl der Parameter
	Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol	1991-2003	1-20 Gewässer
	Hexachlorbutadien	1994-2003	1-12 Gewässer

Schwebstoff	Penta-, Hexachlorethan	1999-2003	Fulda, Hann.-Mü.; 2003 6 Gewässer
	alle vorstehenden Parameter	1995/1996	Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
	Hexachlorbenzol	1995-2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
Sediment	Chlortoluole, Dichlorbenzole, Trichlorbenzole, Tetrachlorbenzole, Penta-, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, Penta- Hexachlorethan	1991/1992, 1994, 1997-1999, 2001	Main; wechselnde Zahl von Parametern (max. 17) und Messstellen.
2. Kommunale Kläranlagen: Ablauf (Wasser)			
	Chlorbenzol	1994/1995	7/8 KA
	Monochlortoluole	1994/1995, 2002	7-9 KA
	Dichlorbenzole; Hexachlorethan	2002	9 KA
	Trichlorbenzole, Penta-, Hexachlorbenzol; Hexachlorbutadien	2002/2003	9 KA
Ablauf (Schwebstoff)	alle Parameter (ohne Chlorbenzol und Chlorethane)	2002/2003	9/8 KA
	Penta-, Hexachlorethan	2003	8 KA
Klärschlamm	Chlortoluole, Di-, Tri-, Tetrachlorbenzole, Pentachlorbenzol, Hexachlorbutadien	1996; 2000-2003	2 bzw. 9 KA
	Hexachlorbenzol	1995-1998; 2000-2003	8-10 KA
	Penta-, Hexachlorethan	2003	9 KA
3. Industrielle Kläranlagen: Ablauf (Wasser)			
	Chlorbenzol	1995	4 IKA
	Monochlortoluole	1991/1992, 1995, 2002	4-7 IKA
	Dichlorbenzole	1991/1992, 2002	6-7 IKA
	Trichlorbenzole	1991/1992, 2002/2003	6-7 IKA
	Penta-, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien	2002/2003	6 IKA
	Hexachlorethan	2002	6 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	alle Parameter (ohne Chlorbenzol und Chlorethane)	2002/2003	8/6 KA
	Penta-, Hexachlorethan	2003	6 KA
Klärschlamm	Chlortoluole	1994-1996, 2000-2003	3-6 IKA
	Di-, Trichlorbenzole; 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol, Penta-, Hexachlorbenzol	1991/1992, 1994-1996, 2000-2003	3-6 IKA
	1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	1992, 2000-2003	3-6 IKA
	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	1991/1992, 2000-2003	3-6 IKA
	Hexachlorbutadien	1995/1996, 2000-2003	3-6 IKA
	Penta-, Hexachlorethan	2003	5 IKA

Die Chlorbenzole und -toluole sowie die nichtaromatischen CKW wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen bei den Oberflächengewässern in Wasser, Schwebstoff und Sediment, bei den kommunalen und industriellen Kläranlagen im Wasser und Schwebstoff (Abfluss) sowie im Klärschlamm bestimmt (vgl. Übersicht 6.03.1). Die Zahl der Parameter und der Probenahmeorte wechselten im zeitlichen Verlauf z.T. beträchtlich. Dies ist bei Vergleichen und Trendaussagen zu berücksichtigen.

Bei den Oberflächengewässern sind *Langfristedaten zur Konzentration im Schwebstoff* für Chlortoluole, Chlorbenzole und Hexachlorbutadien verfügbar. Gleiches gilt für Chlortoluole und -benzole aus dem *Sediment* des Main, wenn auch mit wechselnder Zahl der Messstellen.

Bei den *kommunalen und industriellen Kläranlagen* beschränkt sich die Beprobung des Kläranlagenablaufs (Wasser) im wesentlichen auf Zweijahreswerte von Anfang bzw. Mitte der 90er Jahre sowie auf 2002/2003. Die Schwebstoffe im Auslauf wurden ausschließlich 2002/2003 untersucht. Längerfristige Reihen liegen dagegen für Klärschlämme vor (Chlortoluole, Chlorbenzole, Hexachlorbutadien).

Penta- und Hexachlorbenzol sind die Stoffe, für die die umfassendste Datenbasis verfügbar ist.

Im Folgenden werden aus Gründen der Übersichtlichkeit zuerst die Chlorbenzole und Chlortoluole mit Ausnahme von Hexachlorbenzol (HCB) besprochen, das als Leitsubstanz eine eigene Betrachtung verdient. Danach werden die drei Nichtaromaten Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan behandelt.

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

III.1 Chlorbenzole und Chlortoluole mit Ausnahme von Hexachlorbenzol

Auf eine nähere Charakterisierung von Chlorbenzol wird verzichtet, da es nur 1994/95 stichprobenartig im Wasser bestimmt und (fast) nicht nachgewiesen werden konnte (Stoffcharakterisierung bei Koch 1995).

1.1 Umwelteinträge und Vorkommen

Chlortoluole: Monochlortoluole, die als Vorprodukte für Farbstoffe, Pflanzenschutzmittel, Flammschutzmittel und Weichmacher, Pharmazeutika etc. dienen, ferner als Prozesslösemittel und Lösemittel für Pflanzenschutzmittel, wurden in der Bundesrepublik Anfang der 1990er Jahre in einer Größenordnung von 50.000 t/a hergestellt, was auch etwa der heutigen Produktionsmenge entspricht (Bayer AG 2003). Der Gesamteintrag durch Abwässer in die Hydrosphäre wurde damals auf ca. 1 t/a geschätzt (vgl. BUA-Stoffber. 38, 1989). 1990-2000 wurde das Qualitätsziel für 2- und 4-Chlortoluol im Rhein (1 µg/L nach 76/464/EWG) erreicht bzw. deutlich unterschritten (IKSR 2002).

Dichlorbenzole: Von den drei Dichlorbenzolen haben 1,2- und 1,4-Dichlorbenzol wirtschaftlich die größere Bedeutung, vorwiegend als Zwischenprodukte bei der Farbstoff- und Herbizidherstellung. 1989 wurden in der Bundesrepublik 12.000 t 1,2-Dichlorbenzol hergestellt und ca. 10.000 t intern weiterverarbeitet. Diese Größenordnung gilt auch aktuell. Die Produktion von 1,3-Dichlorbenzol ist gegenüber Ende der 80er Jahre (3-4.000 t/a) stark zurückgegangen und liegt heute bei ca. 500 t/a. Bei 1,4-Dichlorbenzol hat der Produktionsumfang demgegenüber zugenommen (20-25.000 t/a). Der derzeitige Verbrauch im abwasserrelevanten Hygienesektor („Geruchsübertöner im Sanitärbereich“) wird von Herstellerseite auf 300-400 t/a geschätzt.

Trichlorbenzole: Die Trichlorbenzole dienen als Zwischenprodukte für organische Synthesen, insbesondere von Herbiziden, ferner als Lösungsmittel, Farbstoffträger und Korrosionshemmstoff. 1,2,4-Trichlorbenzol ist die quantitativ entscheidende Ver-

bindung. Die in der Bundesrepublik erzeugte Menge, die weitgehend exportiert wird, ist vom Ende der 80er Jahre (ca. 5.000 t/a) bis in die letzten Jahre deutlich zurückgegangen, wurde aber wieder ausgeweitet. Der einzige deutsche Hersteller bietet TriCB nicht mehr für umweltoffene Anwendungen (z.B. Farbstoffträger) an (vgl. BUA-Stoffber. 16 und 17, 1988; Koch 1995; Bayer AG 2003). 2004 hat die EG-Kommission vorgeschlagen, dass TriCB nur noch als Zwischenprodukt verwendet und in Verkehr gebracht werden darf (EG-Kommission 2004). Im Rhein wurde die IKSZ-Zielvorgabe für Trichlorbenzole (je 0,1 µg/L, Schutzgut Trinkwasserversorgung) 1990-2000 erreicht bzw. deutlich unterschritten (IKSZ 2002).

Tetrachlorbenzole: Von den Tetrachlorbenzolen ist nur 1,2,4,5-TetraCB in der Vergangenheit quantitativ relevant gewesen. Es hatte bis 1983 große Bedeutung als Vorprodukt für 2,4,5-Trichlorphenol bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und wurde danach in der BRD noch bis 1986 gezielt hergestellt (zuletzt ca. 300 t/a). Später fiel es nur als Zwischenprodukt in geringerer Menge an. In den 1960er und 1970er Jahren wurden ca. 1.000 t 1,2,4,5-TetraCB PCB-haltigen Transformatorenölen zugesetzt.

Pentachlorbenzol ist Zwischenprodukt bei organischen Synthesen und kommt u.a. als Verunreinigung in chlorierten organischen Verbindungen wie Hexachlorbenzol bzw. als unbeabsichtigtes Neben- und Abbauprodukt vor. Es wurde früher zusammen mit PCB als Isolatorflüssigkeit eingesetzt.

1.2 Stoffeigenschaften, Toxizität

Chlortoluole: Chlortoluole haben eine geringe Wasserlöslichkeit. Der log K_{ow} von Monochlortoluolen wird mit 3,5 angegeben; im Fall von 2,4-Dichlortoluol liegt er bei 4,2, so dass Bioakkumulation zu erwarten ist. Die Chlortoluole sind biologisch nicht abbaubar und in WGK 2 eingestuft. 2,4-Dichlortoluol ist als N („umweltgefährlich“) und R 51/53 („Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben“) eingestuft (Bayer 2001).

Dichlorbenzole: 1,2-Dichlorbenzol ist als „umweltgefährlich“ (N) und R50/53 („Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben“) eingestuft. 1,2- und 1,3-Dichlorbenzol sind im Unterschied zu 1,4-Dichlorbenzol biologisch nicht leicht abbaubar. Der log K_{ow} der Dichlorbenzole liegt bei etwa 3,4-3,5, so dass Bioakkumulation zu erwarten ist; Einstufung in WGK 2 (IPCS/BgVV; BUA-Stoffber. 8, 1987; BUA-Stoffber. 53, 1991; BUA-Stoffber. 133, 1994; Koch 1995; Bayer AG 2003). 1,4-Dichlorbenzol ist als krebserzeugend für den Menschen anzusehen (MAK-Liste, DFG 2002). 1,4-Dichlorbenzol unterliegt einem Risk Assessment nach 793/93/EWG (RA 1999).

Trichlorbenzole: Die Trichlorbenzole sind biologisch nicht leicht abbaubar. Ihr log K_{ow} liegt bei 4-4,5, so dass Bioakkumulation zu erwarten ist. Einstufung in WGK 3 (stark wassergefährdend). 1,2,4-TriCB, das quantitativ wichtigste Isomer, wird unter aeroben Bedingungen in Kläranlagen mäßig abgebaut (MUNLV 2004). Die Trichlorbenzole stehen auf der Liste der 14 „zu prüfenden prioritären Stoffe“ der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG). Da sie als technische Mischung hergestellt werden, in der alle drei Isomere enthalten sind, werden sie als Gruppe aufgeführt, wobei 1,2,4-Trichlorbenzol als Leitparameter dient. Die Trichlorbenzole stehen im Verdacht endokriner Wirkung und gehören zu den prioritären Schadstoffen der OSPAR-Liste (OSPAR 2002 und 2002 a). Bei 1,2,4-Trichlorbenzol liegen An-

haltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vor (MAK-Liste, DFG 2002). Das Risk Assessment zu 1,2,4-Trichlorbenzol nach 793/93/EG schlägt eine Einstufung als R50/53 („Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben“) und N („umweltgefährlich“) vor (RAR 1,2,4-Trichlorbenzol 2000). Daran anknüpfend hat die EG-Kommission 2004 eine Verwendungsbeschränkung für TriCB vorgeschlagen (EG-Kommission 2004).

Tetrachlorbenzole: Alle Tetrachlorbenzole sind biologisch nicht leicht abbaubar. Ihr $\log K_{ow}$ liegt bei 4,5, so dass Bioakkumulation zu erwarten ist (Koch 1995; BUA-Stoffber. 86, 1991; BUA-Erg.Ber. 210, 1998).

Pentachlorbenzol: Mit einem $\log K_{ow}$ zwischen 5 und 5,6 ist Pentachlorbenzol bioakkumulativ; es ist faktisch wasserunlöslich und hat eine ausgeprägte Tendenz zur Geoakkumulation. Einstufung als „umweltgefährlich“ (N) und R50/53 („Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben“); WGK 3 (Vogelsang et al. 1986; Koch 1995; IPCS/BgVV; BUA-Stoffber. 119, 1994). Pentachlorbenzol steht auf der Liste der 11 „prioritär gefährlichen Stoffe“ der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG).

1.3 Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Chlorbenzol, Di- und Trichlorbenzole, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol sowie Chlortoluole bestehen Zielvorgaben nach 76/464/EWG für die Wasserphase (zwischen 1 und 10 $\mu\text{g/L}$); die UQN nach WRRL für die Summe der drei Trichlorbenzol-Isomere beträgt 0,4 $\mu\text{g/L}$, für Pentachlorbenzol 0,007 $\mu\text{g/L}$. Darüberhinaus gibt es eine Reihe weiterer QZ (LAWA, Flussgebietskommissionen), die sich jedoch ebenfalls nur auf die Wasserphase beziehen, sowie ferner Normvorschläge für Klärschlamm (sh. Übersicht 6.03.2 und 6.03.3 im Abschnitt IV.1).

III.2 Hexachlorbenzol (HCB)

2.1 Umwelteinträge und -vorkommen

HCB gilt traditionell als wichtiger Indikator chlorchemischer Gewässerbelastung und ist gut dokumentiert (vgl. Fiedler et al. 1995; BUA-Erg.Ber. 1999). HCB steht auf der Liste der 11 „prioritär gefährlichen Stoffe“ der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG). HCB gehört zu den 12 POPs der Stockholm-Konvention (2001); es wird auch in Fisch und Sediment von Hochgebirgsseen nachgewiesen, was Persistenz und Ferntransport belegt (Greenpeace 2002). Die Kenntnis der Emissionsquellen nach Einstellung der gezielten HCB-Herstellung ist zwar nach wie vor lückenhaft, jedoch ist eindeutig, dass *in der Bundesrepublik* heute die Remobilisierung der persistenten Substanz aus kontaminierten Böden mit Teileintrag in die Hydrosphäre und aus Sediment die Hauptquellen darstellen, denen gegenüber der Eintrag aus Müllverbrennung, Deponien, Herstellung von Lösemitteln u.ä. untergeordnet ist. Die Gesamtfreisetzung wird auf 10-50 t/a geschätzt (Richter et al. 2001); wie groß der Anteil ist, der in die Hydrosphäre gelangt, ist nicht bekannt. (*International* spielen die Eintragsquellen Pestizid-Anwendung und Chlorchemie nach wie vor eine bedeutende Rolle; vgl. Bailey 2001).

Der BUA-Ergänzungsbericht von 1999 (BUA-Erg.Ber. 1999) gibt eine ausführliche Übersicht zum Trend der Gewässerbelastung bis Mitte der 90er Jahre. Er konstatiert insgesamt deutlich abnehmende Konzentrationen und Frachten. Die rückläufige Tendenz ist in der Wasserphase am ausgeprägtesten und auch im Sediment deutlich. Je-

doch ist die Belastung nicht aller Flüsse rückläufig. So ging die Jahresfracht der Elbe zwischen 1985 und 1997 z.B. nicht zurück (50-180 kg/a), im Gegensatz zu anderen Chlorchemikalien wie Tri- und Perchlorethylen oder Pentachlorphenol. Dies wird im Fall der Elbe mit HCB-Einträge aus der Tschechischen Republik erklärt (ARGE Elbe 1997).

Trotz der insgesamt deutlichen HCB-Minderung ist Hexachlorbenzol noch ein Problemstoff. An den LAWA-Messstellen treten häufiger Überschreitungen der LAWA-Zielvorgabe (0,01 µg/L, Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) auf (UBA 2003). Im Rhein wurde die IKSR-Zielvorgabe für HCB (0,001 µg/L, Schutzgut Fischerei) 1990-2000 nicht erreicht bzw. deutlich überschritten (IKSR 2002). Vom Oberrhein ist eine hohe HCB-Belastung im Sediment von Staustufen bekannt, die ursächlich auf HCB-Einträge als Nebenprodukt der früheren Pentachlorphenol-Herstellung bei Dynamit Nobel/Rheinfelden zurückgeführt wird. Diese „historische“ HCB-Last bewegt sich allmählich durch Remobilisierung und Neuablagerung rheinabwärts, wie Rhein-Längsprofil-Untersuchungen zeigen. Dabei wurde eine extrem hohe Sedimentbelastung in tieferen Schichten (bis über 3000 µg/kg in 1 m Tiefe, Marckolsheim, km 234), aber auch eine relativ hohe Belastung in oberflächennahen Schichten (ca. 400 µg/kg, Iffezheim, km 333) gemessen. Während sich normalerweise organische Schadstoffe bevorzugt in der Feinkornfraktion anreichern, zeigte sich (im Gegensatz zu Befunden im Mainsediment) bei HCB *im Oberrhein* eine stärkere Bindung an grobkörniges Material. Die Ursachen hierfür sind bisher nicht bekannt (Witt et al. 2003).

Die HCB-Gehalte in Fisch sind rückläufig (bei Rheinfischen um eine Zehnerpotenz zwischen 1980 und 1994), aber gegenüber der Eintragsminderung verzögert. Dies entspricht den neueren Befunden aus dem hessischen Rhein und Main von Heinisch et al. (2000). In Aal, der 1999 und 2000 in hessischen Oberflächengewässern gefangen wurde (1999: 12 Flüsse, 18 Fangstellen; 2000: 14 Flüsse, 19 Fangstellen), konnte HCB regelmäßig nachgewiesen werden. Die bestimmbare HCB-Belastung lag 1999/2000 zwischen 0,04 und 3,1 mg/kg Fett bzw. 11 und 355 µg/kg Filet.¹ Der Höchstwert wurde jeweils bei Aal aus dem Rhein gefunden, wo der Lebensmittelgrenzwert von 0,5 mg/kg Fett nach Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV) überschritten wurde (ESWE 2003).

Die mit dem Verbot HCB-basierter bzw. -haltiger Pestizide und der Einstellung der gezielten HCB-Herstellung allmählich eingetretene „Entspannung“ bei der HCB-Belastung der Umwelt zeigt sich auch in der Verminderung der HCB-Belastung im Blutplasma (1985: 3,1 µg/L; 1998: 0,4 µg/L; vgl. UBA 2001).

2.2 Stoffeigenschaften, Toxizität

Bei einem log K_{ow} von 5,7-5,8 hat HCB ein sehr hohes Bioakkumulationspotential und ebenso eine starke Tendenz zur Geoakkumulation. Götz et al. (1994) bestimmten den schwebstoffgebundenen Anteil von HCB zu 99,5 Prozent. HCB ist sehr persistent; es erwies sich in standardisierten Tests als nicht abbaubar (BUA-Stoffber. 1991, 1994). Egeler et al. (2001) konnten im Experiment zeigen, dass HCB von Fischen (Stichling) ungefähr zu gleichen Teilen aus dem Wasser (45%) und aus der Nahrung (41%), aber nur in geringerem Maße *direkt* aus dem kontaminierten Sediment (14%) aufgenommen wird und dass dem Pfad Sediment -> sedimentfressende Invertebraten -> Fisch für die Bioakkumulation eine wesentliche Bedeutung zukommt. Bei der Klärschlammbehandlung kann in Anwesenheit angereicherter Kultu-

¹ Die Richtlinie für Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe nach WWRL legt für HCB eine nicht zu überschreitende Konzentration im Gewebe von 10 µg/kg Nassgewicht fest (UQN Prioritäre Stoffe WWRL 2008).

ren unter anaeroben Bedingungen eine fast vollständige Reduktion von HCB zu 1,3,5-Trichlorbenzol beobachtet werden (MUNLV 2004).

Die akute Toxizität von HCB ist relativ niedrig. Aus einer NOEC (21 d) von 0,13 µg/L (Reproduktionshemmung bei Daphnia) wurde eine Zielvorgabe der LAWA für aquatische Lebensgemeinschaften von 0,01 µg/L abgeleitet, die wegen des starken Anreicherungs-effekts für das Schutzgut Fischerei auf 0,001 µg/L bzw. 40 µg/kg im Schwebstoff herabgesetzt wurde.

HCB muss als endokrin wirksam betrachtet werden (Bruhn et al. 1999). Es hat sich im Tierversuch als krebserzeugend erwiesen und wird in der MAK-Liste als Stoff mit krebserzeugender Wirkung eingestuft, bei dem genotoxische Effekte keine bzw. nur eine untergeordnete Rolle spielen (vgl. DFG 2002). HCB wird als umweltgefährlich und sehr giftig für Wasserorganismen in die WGK 3 eingestuft.

2.3 Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Die UQN nach WRRL für HCB für die Wasserphase beträgt 0,01 µg/L; darüberhinaus gibt es eine Reihe weiterer QZ (LAWA, Flussgebietskommissionen) für die Wasserphase sowie für Schwebstoff (sh. Übersicht 6.03.4 in Abschnitt IV.2).

III.3 Nichtaromaten: Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan

3.1 Umwelteinträge und -vorkommen

Es wird nur auf Hexachlorbutadien eingegangen, da Penta- und Hexachlorethan mit geringfügigen Ausnahmen nicht nachgewiesen werden konnten. Zu Hexachlorethan liegt ein BUA-Stoffbericht vor (BUA-Stoffber. 34, 1989; BUA-Erg. Ber. 223, 2000).

Hexachlorbutadien (HCB) steht auf der Liste der 11 „prioritär gefährlichen Stoffe“ der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG). Es wird in der Bundesrepublik weder hergestellt noch angewendet (UBA 2001). Umwelteinträge können aus der Herstellung von chlorierten Kohlenwasserstoffen, ev. auch aus der Magnesium-Produktion (Deutscher/Cathro 2001) sowie aus Deponien und Altlasten stammen. Neuere Emissionsdaten für die Bundesrepublik liegen nicht vor. Bei den LAWA-Messstationen wurde die Zielvorgabe für HCB von 0,5 µg/L (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) 1998-2000 durchgängig eingehalten (Umweltbundesamt 2002). Im Rhein und seinen Nebenflüssen betragen die HCB-Konzentrationen 1986-1989 bis auf wenige Ausnahmen weniger als 0,01 µg/L (MUNLV 2004). Die Bedeutung von Altlasten zeigt die seit Juni 2000 festgestellte Hexachlorbutadien-Belastung des Alzkanals, der Salzach und des Inn im Bayerischen Chiemgauer Seegebiet, die auf Boden- und Grundwasserverschmutzung auf dem Werksgelände der Fa. Wacker/Burghausen zurückzuführen ist (Regierung Oberbayern 2002). Die Belastung des Inn wirkt sich bis auf die Donau aus (Regierung Oberpfalz 2002). Da HCB auch als Pestizid verwendet wurde, greift hier § 1 der Rückstands-Höchstmengenverordnung mit dem allgemeinen Grenzwert von 0,01 mg/kg Lebensmittel. Dieser Grenzwert wurde bei Aalen aus der Salzach sowie Abschnitten des Inn und der Donau überschritten, so dass deren Vermarktung verboten wurde.

3.2 Stoffeigenschaften, Toxizität

HCB wird in aktuellen Stoffübersichten als persistent und bioakkumulativ bewertet (CEPA 2000; van de Plassche/Schwegler 2002). Es liegen für Wasserorganismen LC50- und NOEC-Werte von 32 und 6,5 µg/L vor, die zu der Einstufung R50/53 füh-

ren („sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben“). Damit erfüllt HCBd die POP-Kriterien. HCBd schädigt die Ozonschicht (CEPA 2000; ODP-Wert = 0,07; UNEP 2001). In der MAK-Liste wird HCBd als Stoff eingestuft, für den Anhaltspunkte für krebserzeugende Wirkung vorliegen, ohne dass eine endgültige Beurteilung möglich ist (DFG 2002).

3.3 Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Der Zielwert für Hexachlorbutadien in der Wasserphase beträgt 0,1 µg/L (QZ nach 76/464/EWG, zugleich UQN nach WRRL), für Hexachlorethan von 10 µg/L. Darüberhinaus gibt es für Hexachlorbutadien eine Reihe weiterer QZ (LAWA, Flussgebietskommissionen), die sich jedoch ebenfalls nur auf die Wasserphase beziehen (sh. Übersicht 6.03.5 in Abschnitt IV.3). Der zulässige Höchstgehalt in Biota nach UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 beträgt 55 µg/kg Nassgewicht (Gewebe).

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

IV.1 Chlorbenzole und Chlortoluole mit Ausnahme von Hexachlorbenzol

1. Chlorbenzole und Chlortoluole im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1991-2003

1.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Pentachlorbenzol war 2002 und 2003 im Oberflächenwasser an den sechs Messstellen (Fulda/Hann.-Münden, Lahn/Limburg-Staffel, Main/Bischofsheim, Nidda/Mündung, Schwarzbach/Mündung, Rodau/Mündung) nicht nachweisbar (BG: 0,05 µg/L; vgl. Tab. 6.03.1). Trichlorbenzole konnten 2003 ebenfalls nicht nachgewiesen werden (BG: 0,1 µg/L).

1.2 Vergleich mit den Befunden seit 1991

Oberflächenwasser wurde in der ersten Hälfte der 90er Jahre auf Chlorbenzol (1994/95), Di- und Trichlorbenzole (1991/92) sowie Chlortoluole (1991/92, 1994/95) untersucht.

Tab. 6.03.1: Chloraromaten in hessischen Oberflächengewässern 1991-1995, 2002/2003 (µg/L)

Parameter	1991-1995		2002/2003
	„Normalwert“	„Erhöhte Werte“	
Chlorbenzol (1994/95)	<BG (0,1)	Main: 0,12	-
Dichlorbenzole (1991/92)	<BG (0,02), gelegentlich 0,03	Main: <0,02-0,49; Rhein: <0,02-0,56	-
1,2,3-/1,3,5-Trichlorbenzol (1991/92; 2003)	<BG (0,01)		<BG (0,1)
1,2,4-Trichlorbenzol (1991/92; 2003)	<BG (0,01)	Main: ca. 0,1; Rhein: <0,01-0,04	<BG (0,1)
Pentachlorbenzol (2002/03)	-	-	<BG (0,05)
Chlortoluole (1991/92, 1994/95)	<BG (0,02) (1991/92) bzw. <BG (0,1) (1994/95)	Main: gelegentlich 0,02-0,03	-

-: nicht gemessen.

In den meisten Fließgewässerproben waren die Chloraromaten nicht nachweisbar oder hatten gelegentlich Werte leicht über der BG. Ausnahmen: In Rhein und Main wurden die Chloraromaten häufiger nachgewiesen, wobei die Werte für Di- und

1,2,4-Trichlorbenzol im Main z.T. das Zehnfache des „Normalwerts“ erreichen konnten (Tab. 6.03.1). 1,2,4-Trichlorbenzol lag 2002/03 im Main/Bischofsheim unter der BG von 0,1 µg/L und damit unter den erhöhten Werten von Anfang der 90er Jahre.

1.3 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Zielwertüberschreitungen: Die Zielwerte für Chlorbenzole und -toluole in der Wasserphase (Übersicht 6.03.2) wurden, soweit überprüfbar, nirgendwo überschritten.

Übersicht 6.03.2: Chloraromaten – Bewertungsgrundlagen Wasserphase			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Chlorbenzol	1 µg/L	76/464/EWG
	1,2-, 1,3-, 1,4-Dichlorbenzol	10 µg/L	76/464/EWG
	1,4-Dichlorbenzol	10 µg/L (A); 1 µg/L (T) 0,02 µg/L „Schutzgut Berufs- und Sportfischerei“	LAWA
	1,2,3-, 1,3,5-, 1,2,4-Trichlorbenzol	0,4 µg/L (Summe der drei Trichlorbenzole)	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	1,2,3-Trichlorbenzol	8 µg/L (A); 1 µg/L (F); 1 µg/L (T); 0,1 µg/L (T)	IKSE; LAWA IKSE; IKSE; LAWA IKSR
	1,3,5-Trichlorbenzol	20 µg/L (A); 0,1 µg/L (F); 0,1 (T)	IKSE; LAWA IKSE; IKSR; IKSE; LAWA
	1,2,4-Trichlorbenzol	4 µg/L (A); 1 µg/L (F); 1 µg/L (T); 0,1 µg/L (T)	IKSE; LAWA IKSE; IKSE; LAWA; IKSR
	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	1 µg/L	76/464/EWG
	Pentachlorbenzol	0,007 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	2-Chlortoluol, 4-Chlortoluol	1 µg/L	76/464/EWG
	3-Chlortoluol	10 µg/L	76/464/EWG

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

Anmerkungen: Bei Pentachlorbenzol lag die BG von 0,05 µg/L, die 2002/2003 überall unterschritten wurde, über der UQN nach WRRL von 0,007 µg/L. Für 1,4-Dichlorbenzol gibt die LAWA ein strengeres Qualitätsziel von 0,02 µg/L für das Schutzgut „Berufs- und Sportfischerei“ vor. Dieser Wert wurde bei den Messungen 1991/92 in einer Reihe hessischer Oberflächengewässer erreicht und z.T. überschritten, so z.B. im Main mit 0,14-0,17 µg/L (Eddersheim bzw. Bischofsheim).

Tab. 6.03.2: Di- und Trichlorbenzole im Oberflächenwasser des Main/ Bischofsheim 1999-2002 (µg/L; BG: 0,01 µg/L)

Parameter	Konzentration	Parameter	Konzentration
1,2-DCB	<BG-0,14	1,2,3-TriCB	<BG-0,05
1,3-DCB	<BG-0,05	1,2,4-TriCB	<BG-0,11
1,4-DCB	<BG-0,06	1,3,5-TriCB	<BG-0,15

Vergleichswerte: Tab. 6.03.2 enthält die 1999 bis 2002 im Main bei Bischofsheim im Rahmen der regelmäßigen Gewässerüberwachung gefundenen Chlorbenzol-Konzentrationen im Wasser (vgl. Tab. 6.03.2; Fleig 2002; HLUG 2003).

Die QZ nach 76/464/EWG für die Dichlorbenzole von (jeweils 10 µg/L) und für die Trichlorbenzole (0,4 µg/L, Summe) wurden stets deutlich unterschritten. Die Messwerte überstiegen aber gelegentlich die strengere Zielvorgabe „Schutzgut Fischerei“ der LAWA für 1,4-DCB von 0,02 µg/L. Bei den DCB-Werten sind die Maxima etwas niedriger als 1991-1995 (Tab. 6.03.1), bei 1,2,4-TriCB dagegen etwas erhöht.

Als *Trend* ergibt sich bei Betrachtung der Medianwerte zwischen 1993 und 2002 (Fleig 2002): Rückgang bei 1,2- und 1,3-DCB von 0,06 auf <0,01, bei 1,4-DCB von 0,05 auf <0,01 µg/L. Bei den Trichlorbenzolen lagen alle Medianwerte im gleichen Zeitraum unter 0,01 µg/L, mit Ausnahme eines Befundes für 1,2,4-TCB 1993 von 0,02 µg/L.

2-, 3- und 4-Chlortoluol lagen im Main bei Bischofsheim fast immer unter der BG von 0,02 µg/L (Fleig 2002; HLUG 2003). Die QZ nach 76/464/EWG von 1 µg/L für 2- und 4-Chlortoluol bzw. 10 µg/L für 3-Chlortoluol wurden hier ebenfalls eingehalten.

Die Wasserkonzentrationen von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol erreichten 2001 in den in Hessen beprobten Fließgewässern in keinem Fall die BG von 0,5 µg/L und blieben damit stets unter dem QZ nach 76/464/EWG von 1 µg/L (HLUG 2001).

2. Chlorbenzole und Chlortoluole im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1991-2003

2.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Für 2002/2003 liegen Messwerte von den sechs Messstellen (Fulda/Hann.-Münden, Lahn/Limburg-Staffel, Main/Bischofsheim, Nidda/Mündung, Schwarzbach/Mündung, Rodau/Mündung) vor. Die Chloraromaten-Gehalte im Schwebstoff (Tab. 6.03.3) waren meist relativ gering. Ausnahmen stellen die z.T. hohen Befunde aus dem Main/Bischofsheim dar. Erhöhte Werte wurden z.T. auch im Schwarzbach gefunden sowie 2003 in der Fulda (2- und 4-Chlortoluol sowie 1,2-Dichlorbenzol) und der Lahn (1,2-DCB).

Tab. 6.03.3: Chloraromaten im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2002/2003 (µg/kg TS)		
Parameter	„Normalwerte“	„erhöhte Werte“
1,2- Dichlorbenzol	<10-20 (Rodau, Nidda)	Fulda: <7-91; Lahn: <10-81; Main: 52-223; Schwarzbach: <10-237
1,3-Dichlorbenzol	i.d.R. <10-4	Main: <11-70
1,4-Dichlorbenzol	z.T.<9-<10 (Lahn,), z.T. <10-21 (Fulda, Nidda, Rodau)	Schwarzbach: 42-104; Main: <11-225
1,2,3-/1,3,5-Trichlorbenzol	i.d.R. <1-<2	Main: 1-5; Schwarzbach: 1-6
1,2,4-Trichlorbenzol	<1-6 (Fulda, Lahn, Rodau, Nidda)	Main: 3-39; Schwarzbach: 15-54
Tetrachlorbenzole	<1 (Fulda, Lahn, Rodau, Nidda, Main)	Schwarzbach: 1-5
Pentachlorbenzol	<1-2	
Monochlortoluole	i.d.R. <10	Main: <9-171; Fulda: <1-58
2,4-Dichlortoluol	i.d.R. <7-<12	Main: <9-19

2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1991

Der Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer wurde 1991-2003 hinsichtlich der Parameter und der Flüsse sowie der Beprobungsjahre in unterschiedlichem Umfang auf Chloraromaten untersucht (vgl. Übersicht 6.03.1). Während für Hexachlorbenzol als Leitsubstanz eine durchgehende Messreihe 1991-2003 für den Main bei Bischofsheim vorliegt (s.u.), gilt dies für die anderen Chloraromaten nicht. Die meisten Messwerte stammen aus den Jahren 1994-1996 und 2000-2003.

Parameter	1991-1996 bzw. 1994-1996	2000-2003
1,2-Dichlorbenzol (ab 1991/94)	i.d.R. <10-20; Main:<20-115	Nidda, Rodau: <10-20; Schwarzbach: <10-237; Main: <10-335; Lahn: <10-81; Fulda: <7-91
1,3-Dichlorbenzol (ab 1991/94)	i.d.R. <10; Main: <20-300	i.d.R. <10; Main: <11-78
1,4-Dichlorbenzol (ab 1991/94)	Nidda, Rodau, Lahn, Fulda: <10-56; Main: <20-160; Schwarzbach: 28-145	Nidda, Rodau, Lahn, Fulda: <10-28; Main: 10-225; Schwarzbach: 42-104
1,2,3-/1,3,5-Trichlorbenzol (ab 1991/94)	Nidda, Rodau, Lahn, Fulda: <1-<4; Main, Schwarzbach: <2-12	Nidda, Rodau, Lahn, Fulda: <1-1; Main: Schwarzbach: <1-15
1,2,4-Trichlorbenzol (ab 1991/94)	Nidda, Rodau, Lahn, Fulda: 1-11; Main, Schwarzbach: 13-86	Nidda, Rodau, Lahn, Fulda: <1-6; Main, Schwarzbach: 3-81
Tetrachlorbenzole (1991/92; 2000-2003)	i.d.R. <1; Main, Schwarzbach: <1-9	i.d.R. <1; Main, Schwarzbach: <1-4
Pentachlorbenzol (ab 1991/94)	<1-7	<1-3
Monochlortoluole (ab 1994)	i.d.R. <10; Main: <10-33	i.d.R. <10; Main: <9-171; Fulda: <1-58
2,4-Dichlortoluol (ab 1995)	i.d.R. <10; Main: 15-18	i.d.R. <7-<12; Main: <9-19

Im Schwebstoff der hessischen Fließgewässer war die Konzentration der Chloraromaten insgesamt relativ gering (vgl. Tab. 6.03.4).

Eine durchgängige Ausnahme stellen, wie auch für 2002/2003 erwähnt, die Gehalte im Main dar.² Auf die Ursachen verweist ein Vergleich von drei in der ersten Hälfte der 90er Jahre beprobten Messstellen vom Main: Während in den Schwebstoff-Proben der Jahre 1994 bis 1996 von Seligenstadt Chloraromaten entweder überhaupt nicht oder nur in sehr niedrigen Konzentrationen von 1-3 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ (Ausnahme: 14 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ 1,4-Dichlorbenzol 1994) gefunden wurden, traten bedeutend höhere Werte bei den weiter flussabwärts gelegenen Stationen Okriftel (1992 und 1994) bzw. Bischofsheim auf (z.B. Dichlorbenzole: ca. 30 – 120 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$). Diese beiden Messstellen liegen anders als Seligenstadt unterhalb der Chemiestandorte Offenbach und Frankfurt/M. Hier wurden auch zwischen 2000 und 2003 aus dem Rahmen fallende hohe Werte besonders bei Dichlorbenzolen, 1,2,4-TriCB und Chlortoluolen gemessen, den der Verwendung nach quantitativ bedeutsamsten und z.T. schwer abbaubaren Verbindungen.

² Schwebstoffproben aus dem Rhein, in dessen Wasser wie beim Main erhöhte Chloraromaten-Gehalte gefunden worden waren (vgl. Tab. 6.03.1), wurden mit Ausnahme von 1993 (nur Pentachlorbenzol) und 1994 nicht analysiert. Einige Werte lagen damals über der BG (1,4-Dichlorbenzol: 15 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$; 1,2,4-Trichlorbenzol: 10 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$; Pentachlorbenzol: <1-4 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$).

Im abwasserreichen Schwarzbach treten ebenfalls häufiger erhöhte Werte in ähnlicher Größenordnung wie beim Main auf (besonders 1,4-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol). Dem entsprachen auch die Ergebnisse der *Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung* von 1995/1996: Chlortoluole und 1,3-Dichlorbenzol waren nicht nachweisbar; die Schwebstoffgehalte von 1,4-Dichlorbenzol lagen bei 24-150 µg/kg TS, die von 1,2,4-Trichlorbenzol bei 4-86 µg/kg TS. Alle anderen Chloraromaten lagen unter oder geringfügig über der BG.

Bei der durchgehenden Beprobung der Fulda/Hann.-Münden (1995-2001, 31 Messwerte) konnten die hier besprochenen Chloraromaten i.d.R. nicht nachgewiesen werden. Jedoch gibt es Ausnahmen (wie auch in 2002/2003): In der Probe vom 1. Quartal 1996 waren alle Chloraromaten mit Werten von 2-34 µg/kg TS vertreten. Im 4. Quartal 1998 erreichten die Chlortoluole Werte zwischen 18 und 24 µg/kg TS. 1,4-Dichlorbenzol wurde 1995 in einer Probe, 1996 in allen vier Proben (10-34 µg/kg TS), 1998, 2000 und 2001 wieder in jeweils einer Probe knapp über der BG nachgewiesen. 1,2,4-Trichlorbenzol fand sich 1995 bis 1997 fast durchgängig, 1998 bis 2001 in jeweils einer Probe. Die Werte lagen zwischen 1 und 15 µg/kg TS, meist nur knapp über der BG von 1 µg/kg TS.

Trend: In den bis 1994, bei den Chlorbenzolen für die Messstation Bischofsheim bis 1991 zurückreichenden Messreihen von den genannten 6 Messstellen zeigen sich keine wesentlichen Veränderungen der Schwebstoffkonzentrationen bis 2003. Abweichungen nach oben traten bei 2- und 4-Chlortoluol 2001-2003 im Main und 2003 in der Fulda auf. Gleiches gilt für 1,2-Dichlorbenzol im Main 2001/2002 sowie in Fulda, Lahn und Schwarzbach 2003. „Auffällige“ Stoffe waren insbesondere 1,2- und 1,4-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol sowie verschiedentlich die Chlortoluole.

2.3 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Für Schwebstoff gibt es keine Zielwerte. Eine Abschätzung der Gesamtwasserkonzentration ist wegen der unterschiedlichen (und bei den niederchlorierten Aromaten z.T. hohen) Wasserlöslichkeit nicht möglich (HLfU 1999).

In HLUG 2003a wurden zum Vergleich Schwebstoffdaten aus Sachsen (Elbe, Vereinigte Mulde 1999/2000), Rheinland-Pfalz (Rhein, Mosel, Nahe, Saar und Selz) und Nordrhein-Westfalen (Rhein, Ruhr, Lippe) zusammengestellt. Verglichen mit den von dort berichteten Daten liegen die hessischen Schwebstoff-Werte für Chlorbenzole und Chlortoluole meist im Durchschnitt. Eine *Ausnahme* machen der Main bei Bischofsheim, in einzelnen Fällen auch Lahn und Fulda sowie der Schwarzbach, mit Dichlorbenzol- und, abgeschwächt, 1,2,4-Trichlorbenzol-Werten, die an hohe Werte heranreichen, wie sie in der Elbe bei Schmilka/Dommitzsch, im Fall von 1,4-Dichlorbenzol auch in der Ruhr bei Duisburg, gemessen wurden.

3. Chlorbenzole und Chlortoluole im Sediment hessischer Oberflächengewässer 1992-1998

3.1 Die Befunde 1991-2001

Sedimente des Main wurden zwischen 1991 und 1994 an acht Probenahmestellen auf Chloraromaten analysiert (vgl. Tab. 6.03.5, dabei 1991 methodenbedingte Minderbefunde). An der Messstelle Main/Eddersheim (rechts) wurde die Beprobung bis 2001 fortgeführt.

Die höchsten Belastungen wurden generell für Dichlorbenzole gemessen. Um etwa eine Zehnerpotenz niedriger lagen die Werte für 1,2,4- und 1,3,5-Trichlorbenzol sowie die Chlortoluole. Am niedrigsten waren die Befunde für Pentachlorbenzol.

In Tab. 6.03.5 wird die Größenordnung der „Normalwerte“ (Messstellen am Main ohne Main/Eddersheim rechts) angeführt und mit den Befunden der Messstelle Main/Eddersheim (rechts) verglichen. Bei den Dichlorbenzolen liegt der *Durchschnitt* der nachweisbaren Konzentrationen 1992/1994 bei den Messstationen ohne Eddersheim rechts knapp unter 200 µg/kg TS, bei Eddersheim rechts um 580 µg/kg. Für 1977-2001 ergibt sich bei Eddersheim rechts ein Durchschnittswerte von rd.1.500 µg/kg TS.

Tab. 6.03.5: Chloraromaten im Sediment des Main 1992-2001 (acht Probenahmestellen; µg/kg TS)

Parameter	1992/1994 „Normalwerte“ Main ohne Main/Eddersheim (r)	1992/1994 Main/Eddersheim (r)	1997-1999, 2001 Main/Eddersheim (r)
Dichlorbenzole	ca. 50-500	ca.190-1.500	ca. 130-4.900
1,2,4-/1,3,5-Trichlorbenzol	ca. 10-50	ca. 50-250	ca. 10-500
1,2,3-Trichlorbenzol	ca.<1-3	ca. 10-60	ca. 10-70
Tetrachlorbenzole	ca. <1-4	ca. 5-20	ca. 10-120
Pentachlorbenzol	ca. 1-10	ca. 1-10	ca. 1-67
Chlortoluole	ca. <10-30	ca. 60-780	ca. 25-1.700

Trend: Eine Belastungsverminderung ist bei der am längsten beprobten Messstelle Main/Eddersheim (rechts) nicht festzustellen. Die höchsten Werte wurden 2001 gemessen. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die Befunde am gleichen Messort von Jahr zu Jahr stark schwanken können. Im Main/Eddersheim (rechts) folgen die Probenahme-Jahre mit den niedrigsten und höchsten Befunden unmittelbar aufeinander (1999/2001).

3.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Zielwert-Vorgaben gibt es hier nicht. Im Vergleich zu den in HLUG 2003a berichteten Befunden aus Hamburg (Sedimente aus innerstädtischen Gewässern, Hafen und Elbe) sind die Dichlorbenzol-Werte im Sediment vom Main/Eddersheim hoch (z.T. höher als die Sediment-Werte aus den innerstädtischen Kanälen in Hamburg).

4. Chlorbenzole und Chlortoluole im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1991-2003

4.1 Chlorbenzole und Chlortoluole im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen

Chlorbenzol, Di- und Trichlorbenzole, Pentachlorbenzol und Chlortoluole konnten im Ablauf *kommunaler Kläranlagen* (n = 7-9; vgl. Übersicht 6.03.1) 1994/95 und 2002/2003 oberhalb der BG (0,05-0,5 µg/L) nicht nachgewiesen werden. (Ausnahme: 1,4 Dichlorbenzol im Ablauf der KA Hanau 2002, 0,38 µg/L.)

Bei den *industriellen Kläranlagenabläufen* (n = 4-7) lagen die Werte 1991/92, 1995 und 2002/03 meistens unter der BG von 0,1-0,5 µg/L (vgl. Tab. 6.03.6). Bei insgesamt vier industriellen Kläranlagen wurden erhöhte Werte ($\geq 1 - 25$ µg/L) registriert,

2002/03 im wesentlichen nur bei einer IKA (I13). „Auffällige“ Stoffe 2002/03: 2-Chlortoluol, Dichlorbenzole.

Trend: Bei den IKA waren die Werte in den Proben aus der ersten Hälfte der 90er Jahre i.d.R. höher als 2002/2003.

Tab. 6.03.6: Chloraromaten im Ablauf industrieller Kläranlagen in Hessen 1991/92, 1995 und 2002/2003 (µg/L)		
Parameter	„Normalwert“	erhöhte Werte (≥1 µg/L)
Chlorbenzol (1995)	<BG (0,2)	
1,2-Dichlorbenzol (1991/92, 2002)	<BG (0,1-0,5)	2,4-10 (I12 1991/92); 6-25 (I13 1991/92, 2003)
1,3-Dichlorbenzol (1991/92, 2002)	<BG (0,1-0,5)	1,2-5 (I11, 1991/92); 13-14 (I12 1991/92); 7-14; 2,1 (I13 1991/92; 2002)
1,4-Dichlorbenzol (1991/92, 2002)	<BG (0,1-0,5)	2-5 (I12, 1991/92); 8; 16 (I13, 2002, 1991)
1,2,3-Trichlorbenzol (1991/92, 2002/2003)	<BG (0,1-0,5)	
1,2,4-Trichlorbenzol (1991/92, 2002/2003)	<BG (0,1-0,5)	4-16 (I11 1991/92); 1 I12 1991/92; 2002); 1,5 (I13 1992); 1 (I21 2002)
1,3,5-Trichlorbenzol (1991/92, 2002/03)	<BG (0,1-0,5)	
Pentachlorbenzol (2002/2003)	<BG (0,1-0,5)	
2-Chlortoluol (1991/92, 1995, 2002)	<BG (0,1-0,5)	9-19,9 (I12 1991,1995); 21 (I13, 2002)
3-Chlortoluol (1991/92, 1995, 2002)	<BG (0,1-0,5)	
4-Chlortoluol (1991/92, 1995, 2002)	<BG (0,1-0,5)	2 (I12, 1991); 2,7 (I13, 2002)

(a) 1991/92 wurden sieben, (b) 1995 vier und (c) 2002 bzw. (d) 2003 6 IKA beprobt.

4.2 Chlorbenzole und Chlortoluole im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Bei den 9 bzw. 8 kommunalen Kläranlagen (vgl. Tab. 6.03.7) konnten Chlortoluole i.d.R. nicht nachgewiesen werden (BG 2002: 10-37; 2003: 4-9 µg/kg TS). Eine Ausnahme machten die beiden Kläranlagen (Fulda-Gläserzell, Wiesbaden) 2002 mit relativ hohen Werten zwischen 28 und 186 µg/kg TS bei 2- und 4- Chlortoluol und 2,4-Dichlortoluol.

Dichlorbenzole (BG 2002: 10; 2003: 4-9 µg/kg TS): 1,2- und 1,3-Dichlorbenzole wurden 2002 bei 3 von 9 Kläranlagen (12-245 µg/kg TS) gefunden. 1,4-Dichlorbenzol trat 2002 bei allen KKA mit 11-182 µg/kg TS auf. (Die 2003 gefundenen, höheren Werte sind wegen analytischer Probleme nicht als valide anzusehen.)

Trichlorbenzole (BG 2002: 1-11; 2003: 1 µg/kg TS): In etwa der Hälfte der Schwebstoffproben aus beiden Jahren lagen die Trichlorbenzol-Gehalte über der jeweiligen BG, im Maximum bei 280 µg/kg TS. Tetrachlorbenzole (BG 2002: 1-3; 2003: 1 µg/kg TS) wurden mit Ausnahme eines Fundes (Wiesbaden 2002, 23 µg/kg TS) nicht nachgewiesen, ebenso Pentachlorbenzol (BG 2002: 1-4; 2003 1 µg/kg TS; zweimal geringfügig mit 3 µg/kg TS gefunden).

Tab. 6.03.7: Chloraromaten im Schwebstoff kommunaler Kläranlagen in Hessen 2002/2003 (Abfluss; µg/kg TS)			
Parameter	2002		Werte 2003
	„Normalwerte“	KA mit hohen Belastungen 2002	
Dichlorbenzole	<BG (10-11)	Fulda-Gläserzell: 1,2-DCB: 207; 1,3-DCB: 49; 1,4-DCB: 166; Wiesbaden: 1,2-DCB: 41; 1,3-DCB: 245; 1,4-DCB: 182; Hanau: 1,4-DCB: 143	(Nicht auswertbar wegen analytischer Probleme)
Trichlorbenzole	<BG (1-11)	Fulda-Gläserzell: 1,2,4-TriCB: 44; Wiesbaden: 1,2,3-TriCB: 51; 1,2,4-TriCB: 280; 1,3,5-TriCB: 60; Hanau: 1,2,3-TriCB: 23; 1,2,4-TriCB: 26	<1-5
Tetrachlorbenzole	<1-<10	Wiesbaden: 23	<1-1
Pentachlorbenzol	<1-4	Fulda-Gläserzell: 3; Darmstadt: 3	<1-2
Chlortoluole	<BG (10-37)	Fulda-Gläserzell: 2-Chlortoluol: 98; 4-Chlortoluol: 78; 2,4-Dichlortoluol: 28; Wiesbaden: 2-Chlortoluol: 186; 2,4-Dichlortoluol: 113	<BG (4-9)

Fazit: 2002 sind die beiden kommunalen Kläranlagen Wiesbaden und Fulda-Gläserzell mit relativ vielen und hohen Chloraromat-Befunden auffällig. 2003 entsprechen die Werte (mit Ausnahme der wegen analytischer Probleme nicht auswertbaren Dichlorbenzole) jenen des Vorjahrs.

Der Schwebstoff der 5 (2002) bzw. 6 (2003) *industriellen Kläranlagen* ist z.T. stark mit Chloraromaten belastet: Bei den IKA I12 und I11 wurden bei Chlortoluolen, Di- und Trichlorbenzolen Werte bis zu 123.000 µg/kg TS gefunden. Der Schwebstoff im Kläranlagenabfluss der drei bzw. vier anderen Werke (I13, I21, I41 und I31) wies meist niedrige Werte auf (vgl. Tab. 6.03.8).

Tab. 6.03.8: Chloraromaten im Schwebstoff industrieller Kläranlagen in Hessen 2002/2003 (Ablauf; µg/kg TS)		
Parameter	IKA mit niedrigen Belastungen	IKA mit hohen Belastungen
Dichlorbenzole	<10-531	1.410-123.000 (I12, I11)
Trichlorbenzole	<1-634	1.280-23.500 (I12; I11)
Tetrachlorbenzole	<1-67	201-8.830 (I12; I11)
Pentachlorbenzol	<1-49	324-1.150 (I12; I11)
Chlortoluole	<5-41	149-53.600 (I12, I11, I31)

4.3 Chlorbenzole und Chlortoluole im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

4.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002 und 2003 wird in 9 *kommunalen Klärschlamm* von den Chlorbenzolen (die Dichlorbenzole sind nur 2002 auswertbar) und Chlortoluolen allein 1,4-Dichlorbenzol überall gefunden; die Werte liegen zwischen 16 und 78 µg/kg TS. Sonstige Parameter: 2,4-Dichlortoluol sowie 1,2- und 1,3-Dichlorbenzole (nur 2002) nicht nachweisbar (Ausnahmen: KA Gießen 2003 mit 2- und 3-Chlortoluol jeweils unter 10 µg/kg TS; Ffm-Niederrad 2002 mit 35 µg/kg TS 1,2-Dichlorbenzol); Trichlorbenzole: entweder nicht nachweisbar (BG <1-3) oder im Maximum 17 µg/kg TS; Tetrachlorbenzole so-

wie Pentachlorbenzol: bis auf einen Fund (KA Darmstadt 2002, 2 µg/kg TS) nicht nachweisbar (BG <1-2 µg/kg TS).

Bei den *industriellen Klärschlämmen* (n = 6 bzw. 5) zeichnet sich 2002/2003 folgendes relativ einheitliche Bild ab (vgl. Tab. 6.03.9): Die Schlämme von zwei Werken sind stets (I12/I12) bzw. bei einzelnen Chloraromaten (I11, nur 2002 beprobt) hochbelastet. Bei den anderen Werken liegen die Konzentrationen meist unter 10 µg/kg TS, bei einzelnen Stoffen auch höher bis über 400 µg/kg TS.

Tab. 6.03.9: Chloraromaten im Klärschlamm industrieller Kläranlagen in Hessen 2002/2003 (µg/kg TS)

Parameter	hochbelastete Schlämme	andere Schlämme
Dichlorbenzole (2002)	Hoechst/HW: 233-4.760 I12: 8.550-44.500 I13: 118-424	<10-48
Trichlorbenzole	I12: 6.810-50.200	<1-237
Tetrachlorbenzole	I12: 565-4.540	<1-73
Pentachlorbenzol	I12: 488-1.400	<1-8
Chlortoluole	Hoechst/HW: 897-1.280 I12: 574-46.500	<1-15
2,4-Dichlortoluol	I12: 17.400-19.500	<1-39

4.3.2 Vergleich mit den Befunden von 1996 und 2000/2001

Bei den *kommunalen Klärschlämmen* entspricht das Bild grundsätzlich den Befunden von 2002/2003. In den vorhergehenden Jahren treten jedoch einzelne positive Befunde häufiger und mit höheren Werten auf: Bei den Chlortoluolen wird z.B. 2-Chlortoluol 2001 in 5 von 9 Klärschlämmen mit Werten bis zu 36 µg/kg TS nachgewiesen, 3-Chlortoluol 2000/2001 in der KA Ffm-Sindlingen in Höhe von 119-222 µg/kg TS. 2,4-Dichlortoluol trat 2001 bei zwei KA mit 39-121 µg/kg TS auf. Die 1,4-Dichlorbenzol-Werte liegen 1996 sowie 2000/2001 zwischen 16 und 275 µg/kg TS, also höher als in den Folgejahren. 1,2,4-Trichlorbenzol wird in einigen Klärschlämmen mit max. 19 µg/kg TS nachgewiesen. Die Chloraromatgehalte im Kommunal-schlamm haben also abgenommen.

Anders bei den *industriellen Klärschlämmen*. Die für 2002/2003 berichtete Spaltung zwischen hoch- und weniger belasteten Schlämmen ist in den Beprobungen aus den 1990er Jahren ebenfalls zu beobachten. Bei den hochbelasteten Schlämmen (im wesentlichen I12) nehmen die Werte in den letzten Jahren eher noch zu als ab, wenn von einer ungewöhnlichen Spitzenbelastung 1992 bei I12 abgesehen wird (Details sh. Kasten)

Industrielle Klärschlämme: Stoffe/Stoffgruppen im Vergleich der Jahre 1992 bzw. 1994-1996 und 2000-2003 (Angabe von kleinsten und größten Einzelwerten der Stoffe/Stoffgruppen):

Chlortoluole: I12 zeigt hochbelastete Schlämme. Die 2-Chlortoluol-Gehalte liegen in der Gesamtperiode zwischen 5.545 und 46.500 µg/kg TS, 4-Chlortoluol zwischen <110 und 11.200 µg/kg TS. Bei I11 sind die Werte in den 1990er Jahren wesentlich niedriger (max. 364 µg/kg TS 4-Chlortoluol) als ab 2000 (897-4.832 µg/kg TS 2-

Chlortoluol). Bei allen anderen Schlämmen wurden Chlortoluole meist nicht gefunden oder lagen in wenigen Fällen unter 57 µg/kg TS (Ausnahme: I13 2001 mit 679 µg/kg TS 4-Chlortoluol).

2,4-Dichlortoluol: 1995-2003 fast durchgehend nicht nachweisbar mit der Ausnahme I12 (2.494-11.844 µg/kg TS).

Dichlorbenzole: 1992-1996 und 2000-2002 hohe Werte bei I12 (1.284-2.900.000 µg/kg TS), Werte bis zu 14.000 µg/kg TS bei I11, bis zu 9.500 µg/kg TS bei I13. Alle anderen mit wenigen Ausnahmen <10 µg/kg TS.

Trichlorbenzole: Durchgängig hohe Belastungen bei I12 (279-260.000 µg/kg TS), höhere Werte bis zu 11.400 µg/kg TS in den 1990er Jahren auch bei I11. In den anderen Schlämmen sind die Trichlorbenzole bei zwei Betrieben (fast) nicht nachweisbar, sonst in einzelnen Fällen bis zu 480, in Spitzen 3.400 µg/kg TS.

Tetrachlorbenzole: Hohe Belastungen bei I12 (1,2,3,4-Tetrachlorbenzol zwischen 1.100 und 6.100 µg/kg TS) sonst i.d.R. nicht nachweisbar oder geringe Belastungen (mit wenigen Ausnahmen).

Pentachlorbenzol: I12 42-2.600 µg/kg TS, I13 zwischen 3 (2002) und 631 µg/kg TS (1996), alle anderen i.d.R. nicht nachweisbar.

4.4. Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Übersicht 6.03.3 enthält Zielwerte und Normvorschläge, die für die Bewertung bei den Kläranlagen hilfsweise herangezogen werden können.

Übersicht 6.03.3: Chloraromaten – Bewertungsgrundlagen Kläranlagen			
Matrix	Parameter	Zielwerte QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Chlorbenzol	1 µg/L	76/464/EWG
	1,2-, 1,3-, 1,4-Dichlorbenzol	10 µg/L	76/464/EWG
	1,4-Dichlorbenzol	10 µg/L (A) 1 µg/L (T) 0,02 µg/L „Schutzgut Berufs- und Sportfischerei“	LAWA
	1,2,3-, 1,3,5-, 1,2,4-Trichlorbenzol	0,4 µg/L (Summe der drei Trichlorbenzole)	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	1 µg/L	76/464/EWG
	Pentachlorbenzol	0,007 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	2-Chlortoluol, 4-Chlortoluol; 3-Chlortoluol	1 µg/L; 10 µg/L	76/464/EWG
Klärschlamm	1,2-Dichlorbenzol	5 mg/kg TS	Schnaak 1995
	1,3-Dichlorbenzol	1,1 mg/kg TS	Schnaak 1995
	1,2,3-Trichlorbenzol	1,9 mg/kg TS	Schnaak 1995
	1,2,4-Trichlorbenzol	3,4 mg/kg TS	Schnaak 1995

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

Wasser (Kläranlagenabfluss): Die Zielvorgaben nach 76/464/EWG für Chlorbenzol (1 µg/L) und Dichlorbenzole (10 µg/L) wurden bei den kommunalen Kläranlagen im Ablauf durchgängig unterboten, bei einige industriellen KA dagegen überschritten (vgl. Tab. 6.03.6). Die Frage, ob der strengere LAWA-Grenzwert für das „Schutzgut Fischelei“ von 0,02 µg/L für 1,4-DCB von einigen KA ebenfalls eingehalten wurde, kann wegen der höheren BG nicht beantwortet werden. Bei den Trichlorbenzolen wurde die BG von 0,1 µg/L in den kommunalen KA-Abläufen 2002/2003 nirgendwo erreicht, mithin der Zielwert (Summenwert) von 0,4 µg/L (76/464/EWG, VO-WRRL und UQN-Vorschlag nach WRRL) eingehalten. Bei den IKA wurde dieser Summenwert 2002/2003 wenigstens bei zwei Betrieben überschritten (I12 2002, I21 2002/2003).

Zum Vergleich: Die Beprobung von zwei kommunalen Kläranlagen in NRW (MUNLV 2004) ergab für Tri- und Pentachlorbenzol durchgängig Werte <BG (0,05 µg/kg TS), was die hessischen Ergebnisse bestätigt.

Klärschlamm: Die von Schnaak (1995) vorgeschlagenen Normwerte für Di- und Trichlorbenzole wurden bei den kommunalen Klärschlämmen 2002/2003 weit unterschritten; für das stets nachgewiesene 1,4-DCB liegt allerdings kein Normvorschlag vor.

Anmerkung: Bei den industriellen KA mit hochbelasteten Klärschlämmen (I11, I12) werden seit 1996 diese (für industrielle Klärschlämme wegen des Ausbringungsverbots praktisch nicht relevanten) Norm-Werte für 1,2- und 1,4-Dichlorbenzol, bei I12 auch für die Trichlorbenzole meist stark überschritten.

IV.2 Hexachlorbenzol

1. Hexachlorbenzol im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern

Die Ergebnisse 2002/2003

HCB war 2002 und 2003 im Oberflächenwasser der sechs Messstellen an Fulda, Lahn, Main, Nidda, Schwarzbach, Rodau nicht nachweisbar (BG: 0,05 µg/L). Die BG lag allerdings über den Zielwerten von 0,03 µg/L (QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRL) und 0,01 µg/L (UQN nach WRRL). Aus vorhergehenden Jahren liegen keine vergleichbaren Messwerte im Rahmen der Orientierenden Messungen vor.

2. Hexachlorbenzol im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1991-2003

2.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002/2003 wurden an den sechs Messstellen HCB-Konzentrationen im Schwebstoff i.d.R. zwischen <1 und 4,4 µg/kg TS gefunden (vgl. Tab. 6.03.10; jeweils 2 Beprobungen/Jahr). Im Main/Bischofsheim wurde einmal (2002, 6,6 µg/kg TS), in der Rodau/Mündung dreimal ein höherer Wert gemessen (6,7; 13,1 und 12 µg/kg TS).

Tab. 6.03.10: Hexachlorbenzol im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2002/2003 (µg/kg TS)

Parameter	„Normalwerte“	„erhöhte Werte“
Hexachlorbenzol	<1-7 (Fulda, Lahn, Nidda, Main, Schwarzbach)	Rodau: 4-13

2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1991

Die längste Messreihe für HCB im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern liegt für die Jahre 1991 bis 2003 vom Main/Bischofsheim vor. Die hier gemessenen HCB-Werte (Schwebstoff) bewegten sich mit Ausnahme der Jahre 1992 und 1993 (17 bzw. 27 µg/kg TS) zwischen <1 und 6 µg/kg TS, wobei die Werte allmählich abnehmen.

In den kleineren Gewässern Nidda, Schwarzbach und Rodau wurden ähnliche, z.T. etwas höhere Werte gefunden (<1-9 µg/kg TS, mit einem extremen Ausreißer in der Rodau von 244 µg/kg TS 2001; ansonsten stagnieren die HCB-Werte in der Rodau auf erhöhtem Niveau). Die Mittelwerte der Schwarzbach-Rodau-Sonderuntersuchung (1995-2000) lagen zwischen 3 und 7 µg/kg TS. Die in Fulda und Lahn seit 1993 bestimmten Werte waren etwas niedriger (<1-4 µg/kg TS). Bei der von 1995 bis 2001 durchgehend beprobten Messstelle Fulda/Hann.-Münden (31 Messwerte) beträgt der Mittelwert 3 µg/kg TS, bei der Werra/Witzenhausen (1995-1997, 10 Messwerte) unter 2,6 µg/kg TS. Dagegen wurden im Rhein 1993/94 und 1997-2000 im Durchschnitt höhere Werte zwischen 3 (1994) und 74 (1993) µg/kg TS bestimmt, wobei kein eindeutiger Trend zu erkennen ist (MW 1997-2000 19,5 µg/kg TS).

3. Hexachlorbenzol im Sediment hessischer Oberflächengewässer 1992-2001

Sedimente des Main wurden zwischen 1991 und 1994 an acht Probenahmestellen auf Hexachlorbenzol analysiert (wegen methodenbedingter Minderbefunde werden die Werte aus 1991 hier nicht berücksichtigt). An der Messstelle Main/Eddersheim (rechts) wurde die Beprobung bis 2001 fortgeführt. Die gemessenen HCB-Gehalte variierten wie bei den anderen Chloraromaten stark sowohl zwischen den einzelnen Messorten wie auch an der gleichen Messstelle zwischen den Jahren (vgl. Tab. 6.03.11). Der mit Abstand höchste HCB-Wert wurde 2001 im Main bei Eddersheim (rechts) gemessen. Der Wert ist im Verhältnis zu den anderen Chloraromaten, insbesondere den Dichlorbenzolen, niedrig, überschreitet aber den 40 µg/kg TS-Grenzwert der IKSE (Nutzungsart „Landwirtschaftliche Verwertung von Sedimenten“; IKSE 2000) deutlich.

Tab. 6.03.11: Hexachlorbenzol im Sediment des Main 1992-2001 (acht Probenahmestellen; µg/kg TS)

Parameter	1992/1994 „Normalwerte“	1992/1994 Main/Eddersheim (r)	1997-1999, 2001 Main/Eddersheim (r)
Hexachlorbenzol	<1-24	20-70	4-382

4. Hexachlorbenzol im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1994/1995 und 2002/2003

4.1 Hexachlorbenzol im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen

Hexachlorbenzol konnte 2002/2003 im Ablaufwasser von 9 kommunalen (BG: 0,04-0,05 µg/L) und 6 industriellen Kläranlagen (BG: 0,04-0,5 µg/L) nicht nachgewiesen werden.

4.2 Hexachlorbenzol im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Der Hexachlorbenzol-Gehalt im Schwebstoff aus dem Ablauf von 9 bzw. 8 *kommunalen Kläranlagen* lag 2002/2003 in einem relativ engen Intervall von <1-12,2 µg/kg TS. Dagegen wiesen die Schwebstoffwerte der beprobten 5 (2002) bzw. 6 (2003) *industriellen Kläranlagen* eine Konzentrationsspanne von <1-196 µg/kg TS auf. Bei zwei dieser Kläranlagen wurden sehr hohe Werte zwischen 63 und 196 µg/kg TS gemessen (I13, I12), bei zwei bzw. drei anderen niedrige Werte unter 10 µg/kg TS (I21, I41 und I31). I11 nahm mit 14-63 µg/kg TS eine Mittelstellung ein.

4.3 Hexachlorbenzol im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

4.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002/2003 wurden bei 9 *kommunalen Klärschlämmen* HCB-Werte zwischen <1 und 11 µg/kg TS festgestellt (Mittelwerte: 3,5 – 6 µg/kg TS). Unter der BG von 1 µg/kg TS lagen die Werte 2002 in einem, 2003 in drei der neun Klärschlämme.

Bei *industriellen Klärschlämmen* (n = 6 bzw. 5) ergaben die Analysen zwischen <1 und 365 µg/kg TS. Die höchsten Belastungen traten bei I12 auf. Bei drei Werken wurden nur geringe Belastungen (<1-11 µg/kg TS) registriert.

4.3.2 Vergleich mit den Befunden seit 1992

Hexachlorbenzol konnte in den 8 bis 10 *kommunalen Klärschlämmen*, die 1995-1998 und 2000-2003 untersucht wurden, regelmäßig und bei allen Kläranlagen nachgewiesen werden. Die Werte lagen zwischen <1 und 47 µg/kg TS. Keine Kläranlage war – von einzelnen Ausreißern abgesehen – besonders auffällig. Die Mittelwerte aus allen Anlagen waren 1997-2001 (9-13 µg/kg TS) etwas höher als 1995/1996 bzw. 2002/2003 (3,5-6 µg/kg TS). Ein Trend ist insofern nicht festzustellen.

Bei den *industriellen Klärschlämmen* zeigen sich seit 1992 starke Unterschiede zwischen den einzelnen Kläranlagen und z.T. hohe HCB-Belastungen, wie dies auch für 2002/2003 gilt (vgl. Tab. 6.03.12).

Trend: Beim Vergleich 1992-1996 und 2000-2003 ist generell eine Reduzierung der Spannweite der HCB-Belastung festzustellen: In den 1990er Jahren traten bei 4 von 5 Kläranlagen Spitzenwerte über 100 µg/kg TS auf, nach 2000 nur noch bei einer von 6 Kläranlagen (I12).

Tab. 6.03.12: Hexachlorbenzol im Klärschlamm industrieller Kläranlagen 1992-2003 (n=3-6; µg/kg TS)

Kläranlage	1992-1996	2000-2003
I11	<2-623	5-44,8
I12	31-1.700	94-365
I13	84-131	18-63
I21	<2-333	1-5
I31		<1-11
I41	<1-<3	<1-2

5. Hexachlorbenzol: Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Für Hexachlorbenzol liegen Qualitätsziele sowie Zielvorgaben für Wasser, Schwebstoff und Lebensmittel vor, außerdem zwei Normvorschläge für Klärschlamm (vgl. Übersicht 6.03.4).

Übersicht 6.03.4: Hexachlorbenzol – Bewertungsgrundlagen		
Matrix	Zielwerte: QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	0,01 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	0,03 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
	0,01 µg/L (A) 0,001 µg/L (A)	LAWA, IKSE
	0,001 µg/L	LAWA („Schutzgut Berufs- und Sportfischerei“); IKSR (F)
	0,1 (T) 0,001 (T)	LAWA IKSE
Schwebstoff	40 µg/kg TS	LAWA („Schutzgut Berufs- und Sportfischerei“); ARGE Elbe
	4,35 µg/kg TS	EQS 2003 (Vorschlag)
Klärschlamm	1 mg/kg TS	Schnaak 1995
	0,05 mg/kg TS	LUFA Hameln 1997
Lebensmittel (Biota)	0,5 mg/kg Fett (Fisch)	RHmV 1999, Liste B
Biota	10 µg/kg Gewebe	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008

(A) Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (F) Schutzgut Fischerei; (T) Schutzgut Trinkwasserversorgung. EQS 2003: Environmental Quality Standard gem. EAF (6) v. 24.10.2003, Vorschlag.

Wasser: Bei den Orientierenden Messungen 2002/2003 konnte HCB in hessischen Oberflächengewässern nicht nachgewiesen werden. Allerdings lag, wie o.a., bei diesen Messungen die BG mit 0,05 µg/L über der Zielvorgabe von 0,03 µg/L (nach 76/464/EWG und VO-WRRL) bzw. 0,01 µg/L (UQN nach WRRL). 2001 ergab das Messprogramm zur Umsetzung der RL 76/464/EWG in Hessen für HCB durchgehend Wasserwerte unter 0,02 µg/L (vgl. HLUg 2001).

Zum Vergleich: 1999-2001 wurde die gleichfalls 0,01 µg/L betragende LAWA-Zielvorgabe für HCB (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) bei den LAWA-Messstationen in bis zu 10 Prozent der Fälle überschritten; die Trinkwasser-Zielvorgabe von 0,1 µg/L wurde dagegen generell eingehalten (UBA 2003).

Schwebstoff: Die LAWA-Zielvorgabe (Schutzgut Fischerei) von 40 µg/kg TS wurde 2002/03 und in den vorhergehenden Jahren in Hessen stets unterschritten (Ausnahmen: Rhein [km 480 rechts] 1993, 74 µg/kg TS; Rodau 2001, 244 µg/kg TS). Den früher vorgeschlagenen, in UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 nicht aufgenommenen EQS-Wert von 4,35 µg/kg TS überstiegen die Konzentrationen in Rhein, Main, Rodau, Schwarzbach und Nidda dagegen häufig.

Vergleichswerte: Von den LAWA-Messstationen wird aus der übrigen Bundesrepublik für die Jahre 1999-2001 eine häufige Überschreitung der Zielvorgabe für das „Schutzgut Fischerei“ von 0,001 µg/L bzw. 40 µg/kg TS berichtet (vgl. UBA 2003). Die in HLUg 2003a für die Jahre 1999-2001 zusammengestellten Vergleichswerte zeigen in Rhein (Bad Honnef) und Lippe (Wesel) z.T. deutliche, in der Elbe (Schmilka/Domnitzsch) sehr hohe Überschreitungen dieser Zielvorgabe.

Kläranlagenabläufe: Im Wasser der KA-Abläufe konnte HCB 2002/2003 nicht nachgewiesen werden (<BG von 0,04-0,5 µg/L). Dies entspricht den Befunden bei zwei KA in NRW (Werte <BG 0,05 µg/L; MUNLV 2004). Da die BG z.T. deutlich über den Zielwerten (UQN nach WRRL von 0,01 µg/L, QZ nach 76/464/EWG von 0,03 µg/L, zugleich QN nach VO-WRRL) lag, ist eine Bewertung nicht möglich. Beim Schwebstoff unterschritten alle kommunalen KA den 40 µg/kg TS-Wert (Zielvorgabe LAWA). Bei den industriellen KA lag etwa die Hälfte deutlich unter diesem Wert, zwei IKA lagen stets deutlich, eine zeitweilig darüber.

Klärschlamm: Der von Schnaak (1995) vorgeschlagene Normwert von 1 mg/kg TS für Hexachlorbenzol wurde von allen kommunalen Klärschlämmen (1995-1998; 2000-2003) weit unterschritten. Sie liegen auch unter dem schärferen niedersächsischen Richtwert von 50 µg/kg TS (LUFA Hameln 1997; Fünffaches der „Normalbelastung“, Median). Letzteres gilt bei den IKA 2000-2003 nur für die schwach belasteten Schlämme (4 von 6 IKA), während der 1 mg-Wert seit Mitte der 1990er Jahre von allen IKA eingehalten wird.

Vergleichswerte: Die HCB-Gehalte in den hessischen Kommunalschlämmen entsprechen Befunden aus Niedersachsen (1997, „Normalgehalte“ von ca. 10 µg/kg TS, Median; LUFA Hameln 1997) oder NRW (2002, MW von 5 Schlämmpollen 14 µg/kg TS; MUNLV 2004).

IV.3 Nichtaromatische CKW: Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan

1. Hexachlorbutadien im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern

Die Ergebnisse 2002/2003

Hexachlorbutadien war 2002 und 2003 im Oberflächenwasser an den sechs Messstellen in Fulda, Lahn, Main, Nidda, Schwarzbach und Rodau nicht nachweisbar (BG: 0,05 µg/L). Aus vorhergehenden Jahren liegen aus den Orientierenden Messungen keine Messwerte vor.

2. Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2003

2.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002/2003 waren die HCB-D-Schwebstoff-Analysen bei fünf der sechs Messstellen negativ (Tab. 6.03.13). Nur für den Main/Bischofsheim ergaben drei von vier Messungen Werte oberhalb der BG (2-8 µg/kg TS). Penta- und Hexachlorethan (2002 nur in der Fulda bei Hann.-Münden, 2003 an allen sechs Messstellen gefunden) konnten mit Ausnahme einer Probe aus dem Main (2003: Hexachlorethan, 15 µg/kg TS) nicht nachgewiesen werden.

Tab. 6.03.13: Nichtaromatische CKW im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2002/2003 (µg/kg TS)

Parameter	„Normalwerte“	„erhöhte Werte“
Hexachlorbutadien	<1 (Fulda, Lahn, Nidda, Rodau, Schwarzbach)	Main: <1-8
Penta-/Hexachlorethan	<1-<13	Main: <11-15

2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994

1994-1996 und 2000-2003 lagen die HCB-D-Befunde an fünf der sechs genannten Messstellen unter der BG. Die einzige Ausnahme war der Main bei Bischofsheim (1994-1996: 3 µg/kg TS; 2000-2003: <1-8 µg/kg TS). Durchgehende Beprobungen in der Fulda bei Hann.-Münden zwischen 1995 und 2001 (quartalsweise, z.T. häufiger; 31 Messwerte) ergaben ebenfalls nur zweimal positive Befunde von 2 bzw. 3 µg/kg TS. Bei der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau 1995 und 1996 konnte HCB-D nicht nachgewiesen werden. Auch Penta- und Hexachlorethan wurden 1999-2003 in der Fulda/Hann.-Münden nicht gefunden (BG zwischen 1 und 10 µg/kg TS). Die Befunde für 2002/03 entsprechen also jenen aus den vorhergehenden Jahren.

3. Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan im Sediment hessischer Oberflächengewässer 1991 und 1997-2001

Die drei hier behandelten Nichtaromaten wurden im Sediment des Main bei Eddersheim 1997 bis 2001 (HCB-D) bzw. 1999 (Penta- und Hexachlorethan) gemessen. Penta- und Hexachlorethan lagen unter der BG von 10 µg/kg TS. Die Werte für HCB-D bewegten sich 1997-1999 zwischen <1 und 3 µg/kg TS, 2001 wurden 41 µg/kg TS gemessen. Sie lagen damit in der gleichen Größenordnung wie die Werte für Pentachlorbenzol bzw. 1,2,3-Trichlorbenzol (vgl. Tab. 6.03.5).

4. Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1995-2003

4.1 Hexachlorbutadien und Hexachlorethan im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Im Ablauf von 9 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagen konnte weder HCB-D (2002/2003) noch Hexachlorethan (nur 2002 analysiert) oberhalb der BG von 0,1 µg/L nachgewiesen werden (Ausnahme: 0,1 µg/L Hexachlorethan im Ablauf der IKA I11).

4.2 Hexachlorbutadien und Hexachlorethan im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Der HCB-D-Gehalt im Schwebstoff aus dem Ablauf von 9 bzw. 8 kommunalen Kläranlagen lag 2002/2003 stets unter der BG (2002: 1-16, 2003 1 µg/kg TS), mit Ausnahme der KA Fulda-Gläserzell, wo 2002 8 µg/kg TS bestimmt wurden.

Bei den 5 (2002) bzw. 6 (2003) industriellen Kläranlagen zeigte sich die übliche „Spaltung“: Zwei (I11, I12) wiesen in beiden Jahren sehr hohe HCB-D-Werte im Schwebstoff auf (2002: 2.050 und 3.810 µg/kg TS, 2003: 164 bzw. 359 µg/kg TS), bei den anderen war HCB-D nicht nachweisbar (Ausnahme I31 2003 mit 11 µg/kg TS).

Penta- und Hexachlorethan (nur 2003 bestimmt) traten bei kommunalen wie industriellen Kläranlagen im Schwebstoff mit Ausnahme der IKA I11 nicht auf (BG zwischen 2 und 9 µg/kg TS). Die Werte von I11 betragen 10 µg/kg TS für Penta- und 452 µg/kg TS für Hexachlorethan.

4.3 Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

4.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

HCBD war 2002/2003 in 9 kommunalen Klärschlämmen bis auf einen Fall (2 µg/kg TS) nicht nachweisbar (BG = 1-2). Gleiches gilt für Penta- und Hexachlorethan (nur 2003 analysiert; Ausnahme: 2 µg/kg TS Hexachlorethan, KA Limburg).

In industriellen Klärschlämmen (n = 6 bzw. 5) waren Penta- und Hexachlorethan ebenfalls nicht nachweisbar (BG: 1 µg/kg TS). HCBD wurde bei fünf Kläranlagen nicht oder in nur sehr geringer Konzentration (<1-7, einmal 41 µg/kg TS) gefunden, in hohen Konzentrationen dagegen bei I12 (493-736 µg/kg TS).

4.3.2 Vergleich mit den Befunden 1995/96 und 2000/2001

HCBD wurde in den genannten Jahren in kommunalen Klärschlämmen (n = 2-9) nicht gefunden (z.T. hohe BG von 5-16 µg/kg TS).

Bei den industriellen Klärschlämmen war HCBD 1995/96 nur in Klärschlämmen von I12 mit Konzentrationen von 899-2.753 µg/kg TS nachweisbar, sonst waren die Befunde <BG. 2000-2003 fanden sich relevante Gehalte erneut bei I12 (415-736 µg/kg TS) sowie bei I11 (78-220 µg/kg TS). Bei den vier anderen Betrieben kam HCBD nur in Spuren vor (<1-7 µg/kg TS).

5. Nichtaromatische CKW: Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Für Hexachlorbutadien und Hexachlorethan bestehen QZ/QN für die Wasserphase nach 76/464/EWG und VO-WRRL bzw. UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 sowie Zielvorgaben von LAWA und Flussgebietskommissionen (vgl. Übersicht 6.03.5).

Übersicht 6.03.5: Nichtaromatische CKW – Bewertungsgrundlagen			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Hexachlorbutadien	0,1 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		0,5 µg/L (A)	LAWA, IKSR
		1 µg/L (A, F,)	IKSE
		1 µg/L (T)	IKSE, LAWA
Biota	Hexachlorbutadien	55 µg/kg	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
Wasser	Hexachlorethan	10 µg/L	76/464/EWG

(A) Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (F) Schutzgut Fischerei; (T) Schutzgut Trinkwasserversorgung.

Wasser: 2002/2003 konnte HCBD in hessischen Oberflächengewässern oberhalb der BG (0,05 µg/L) und der Zielvorgabe von 0,1 µg/L (QZ nach 76/464/EWG, QN nach VO-WRRL bzw. UQN nach WRRL) nicht nachgewiesen werden. Im Main bei Bishofsheim, wo HCBD regelmäßig gemessen wird, lagen die Wasserwerte 1999-2002 stets unter der BG von 0,01 µg/L (HLUG 2003; Fleig 2002).

Penta- und Hexachlorethan waren nicht gemessen worden.

Schwebstoff: Es gibt keine Zielvorgaben für HCB in Schwebstoff. Vergleichswerte: In Rhein (Bad Honnef) und Ruhr (Duisburg) war HCB 1999-2001 wie in den meisten hessischen Oberflächengewässern (fast) nicht nachweisbar (BG 1-1,5 µg/kg TS). In der Lippe (Wesel) wurden dagegen Werte zwischen 24 und 61 µg/kg TS gemessen, die weit über den Befunden aus dem Main liegen (seit 1994 deutlich unter 10 µg/kg TS).

Kläranlagenabläufe: HCB und Hexachlorethan waren bei einer BG von 0,1 µg/L in den kommunalen und industriellen KA-Abflüssen nicht nachweisbar (nur ein Hexachlorethan-Befund von 0,1 µg/kg TS), lagen also auch unter den (hier freilich nicht verbindlichen) Qualitätszielen für Oberflächengewässer von 0,1 (HCB) bzw. 10 (Hexachlorethan) µg/L. Vergleichbar sind die Befunde aus NRW, wo der HCB-Gehalt im Abfluss zweier kommunaler KA (n = 48) unter 0,05 µg/L lag, mit Ausnahme zweier Proben mit 0,2 bzw. 0,31 µg/L (MUNLV 2004).

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Für fast alle der hier im Rahmen der Orientierenden Messungen untersuchten Chloraromaten und nichtaromatischen CKW sind Qualitätsziele nach 76/464/EWG für die Wasserphase festgelegt (Ausnahmen: 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol, 2,4-Dichlortoluol und Pentachlorethan). Darüber hinaus liegen eine Reihe weiterer, z.T. strengerer Zielwerte und Normvorschläge vor, die für die Bewertung herangezogen werden können. Sie betreffen z.T. auch Schwebstoff (HCB) und Biota (HCB, HCB) (sh. Übersichten 6.03.2-5).

Chlorbenzole und -toluole: Geringfügige Zielwert-Überschreitungen ergaben sich bei 1,4-Dichlorbenzol durch Überschreitung der LAWA-Zielvorgabe von 0,02 µg/L („Schutzgut Fischerei“) 1991/1992 und in vergleichbaren Proben aus der regelmäßige Gewässerüberwachung des Main bei Bischofheim (1999-2002).

Hexachlorbenzol: Bei HCB ist die Einhaltung der UQN nach WRRL (0,01 µg/L) wegen zu hoher BG nicht überprüfbar. Die LAWA-Zielvorgabe für Schwebstoff von 40 µg/kg TS („Schutzgut Fischerei“) wurde in wenigen Fällen überschritten (Rhein 1993, 74 µg/kg TS; Rodau 2001, 244 µg/kg TS).³ Die im Sediment des Main/Eddersheim 1992 und 2001, bei Bischofsheim 1992, gefundenen HCB-Werte lagen z.T. deutlich über der IKSE-Sediment-Vorgabe von 40 µg/kg TS („Nutzungsart Landwirtschaftliche Verwertung von Sedimenten“).

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Chlorbenzole und -toluole (ohne HCB) waren im Rahmen der Orientierenden Messungen in der *Wasserphase* meist nicht nachweisbar, wobei längerfristige Messreihen nicht vorliegen (vgl. Tab. 6.03.1). Eine andere durchgehende Messreihe vom Main (Bischofsheim) lässt bei Dichlorbenzolen (Medianwerte) 1993-2002 einen Rückgang der Konzentrationen erkennen. Die Chloraromaten-Konzentrationen im *Schwebstoff* (Messungen ab 1991/94) waren bis auf 1,2,4-Trichlorbenzol („Normalwerte“ <1-10 µg/kg TS) in den meisten Flüssen relativ gering (< 10 µg/kg TS), lagen in Main und Schwarzbach, gelegentlich auch anderen Flüssen, aber z.T. deutlich

³ Der um fast eine Zehnerpotenz niedrigere frühere EQS-Vorschlag (nicht in UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 übernommen) von 4,35 µg/kg TS konnte in Rhein, Main, Rodau, Schwarzbach und Nidda häufig nicht eingehalten werden.

darüber (vgl. Tab. 6.03.4). Von 1991 (Main/Bischofsheim) bzw.- 1994 bis 2003 ist kein Trend zu erkennen. Dies gilt (bei starken Schwankungen) auch für die Sediment-Werte (Main/Eddersheim). Im Vergleich zu anderen Bundesländern sind die hessischen Schwebstoffwerte bei Chlorbenzolen und -toluolen i.d.R. nicht auffällig, reichen aber bei den stärker belasteten Fließgewässern an hohe Vergleichswerte (Elbe, Schmilka/Dommitzsch) heran. Bei den *Kläranlagen* ist z.T. eine längerfristige Betrachtung bei Wasser (Abfluss) und Klärschlamm möglich. Während die Chloraromaten (ohne HCB) im Abflusswasser kommunaler KA oberhalb der BG nicht gefunden wurden, waren sie in der ersten Hälfte der 1990er Jahre bei vier, 2002/2003 im wesentlichen nur noch bei einer industriellen KA nachweisbar. I.d.R. nahmen die Werte ab. In kommunalen Klärschlämmen werden die Chloraromaten in unterschiedlichen und meist niedrigen Konzentrationen gefunden, 2002/2003 in geringerem Maße als 1996 bzw. 2000/2001. Bei den industriellen Klärschlämmen, die teils gering, teils sehr hoch belastet sind, nehmen bei letzteren die Werte 2002/2003 gegenüber den Vorjahren jedoch eher noch zu.

Hexachlorbenzol: Im Main (Bischofsheim) nimmt der HCB-Gehalt im *Schwebstoff* zwischen 1994 und 2003 auf niedrigem Niveau (<1-6 µg/kg TS) allmählich ab. Im Rhein ist dagegen bei höherem Belastungsniveau (MW 1997-2000 19,5 µg/kg TS) kein Trend auszumachen. Gleiches gilt für die (stark schwankenden) HCB-Sediment-Werte vom Main bei Eddersheim. Bei den kommunalen Klärschlämmen ist ebenfalls kein eindeutiger Trend zu erkennen. Der MW der HCB-Belastung liegt 2002/2003 auf dem gleichen niedrigen Niveau wie 1995/96, war zwischenzeitlich (1997-2001) allerdings etwas höher. Bei den industriellen KA vermindern sich 2002/2003 gegenüber 1992-1996 die Belastungen, die bei der Hälfte der KA jedoch z.T. weit über den Werten der kommunalen Klärschlämme (und dem Richtwert von 50 µg/kg TS) liegen (vgl. Tab. 6.03.11).

Nichtaromatische CKW: Hexachlorbutadien, Penta- und Hexachlorethan waren im Schwebstoff nicht oder nur in geringen Konzentrationen <10 µg/kg TS nachweisbar; von einem Trend kann weder hier noch bei den Sedimentfunden gesprochen werden. In Kläranlagenabläufen (Schwebstoff) und Klärschlämmen der kommunalen und industriellen KA traten diese nichtaromatischen CKW faktisch nicht auf, mit Ausnahme von einer bzw. zwei industriellen KA, wo HCBd in hohen, 2000-2003 gegenüber 1995/96 etwas verminderten Konzentrationen gefunden wurde. Die HCBd-Befunde im Schwebstoff und Kläranlagenablauf sind gegenüber Vergleichswerten aus anderen Bundesländern nicht auffällig.

3. Zusammenfassende Bewertung

Die Belastung mit Chloraromaten bewegt sich in den hessischen Oberflächengewässern zumeist auf einem relativ niedrigen Niveau und hat sich in den zurückliegenden Jahren z.T. weiter, wenn auch nicht spektakulär, vermindert. Dies gilt im Fall von HCB für den Rhein nur mit Einschränkung (Daten bis 2000). Beim Schwebstoff treten Überschreitungen von LAWA-Zielvorgaben noch gelegentlich auf. Nachweisbare und „auffällige“ Stoffe im Schwebstoff sind, wenn auch auf niedrigem Niveau, nach wie vor 1,2- und 1,4-DCB, 1,2,4-TriCB, HCB und gelegentlich Chlortoluole. Bei den kommunalen Kläranlagen fallen 2002 erhöhte Werte im Schwebstoff bei zwei KA auf; die Belastung der Klärschlämme mit Chloraromaten und HCBd ist meist gering und in der Tendenz abnehmend. Bei den industriellen Kläranlagen zeigt sich eine Spaltung zwischen solchen, die eine geringe Belastung, z.T. noch unter dem Niveau der kommunalen KA, aufweisen, und solchen mit hohen bis sehr hohen Chloraromat-

Gehalten, die in den letzten Jahren teils rückläufig (HCB) waren, teils noch zugenommen haben. Besonders auffällig sind die beiden IKA I12 (faktisch alle Chloraromaten) und I11 (Dichlorbenzole und Chlortoluole).

VI. Lit.

- ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Die Wassergüte der Elbe im Jahre 1997, Hamburg 1997
- R. E. Bailey, Global hexachlorobenzene emissions, in: Chemosphere 43, 2001, S. 167-182
- Bayer AG, Sicherheitsdatenblatt 2,4-Dichlortoluol, Ausgabedatum 6. November 2001
- Bayer AG, B.-W. Mendel, schriftl. Mitt. zu Chloraromaten, 2003
- T. Bruhn et al., Einstufung von Schadstoffen als endokrin wirksame Substanzen, Umweltbundesamt, Texte 65/99, Berlin 1999
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), m-Dichlorbenzol, BUA-Stoffbericht 8, Weinheim [VCH] 1987
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1,3,5-Trichlorbenzol, BUA-Stoffbericht 16, Weinheim [VCH] 1988
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1,2,4-Trichlorbenzol, BUA-Stoffbericht 17, Weinheim [VCH] 1988
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Hexachlorethan, BUA-Stoffbericht 34, Weinheim [VCH] 1989
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Chlortoluole, BUA-Stoffbericht 38, Weinheim [VCH] 1989
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1,2-Dichlorbenzol, BUA-Stoffbericht 53, Weinheim [VCH] 1991
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, BUA-Stoffbericht 86, Weinheim [VCH] 1992
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Hexachlorbenzol, BUA-Stoffbericht 119, Stuttgart [Hirzel] 1994
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), m-Dichlorbenzol, BUA-Stoffbericht 133, Stuttgart [Hirzel] 1994
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, Ergänzungsbericht, BUA-Stoffbericht 210, Stuttgart [Hirzel] 1998
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Hexachlorbenzol. Ergänzungsbericht, BUA-Stoffbericht 215, Stuttgart [Hirzel] 1999
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Hexachlorethan. Ergänzungsbericht, BUA-Stoffbericht 223, Stuttgart [Hirzel] 2000
- CEPA (Canadian Environmental Protection Act), Priority Substances List, Assessment Report Hexachlorobutadiene, June 2000 (veröff. als UNEP-Dokument UNEP/OzL.Pro.12/NF/2 vom 6. November 2000)
- R. L. Deutscher/ K. J. Cathro, Organochlorine formation in magnesium electrowinning cells, in: Chemosphere 43, 2001, S. 147-155
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Weinheim [Wiley-VCH] 2002

- Ph. Egeler et al., Aufnahmepfade von POPs in Biota. Biomagnifikation von Hexachlorbenzol im Labortest, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 13, 2001, S. 284-290
- EG-Kommission 2004: Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung von Toluol und Trichlorbenzol ... v. 28.4.2004, Kom(2004)320endgültig
- ESWE (ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie, Wiesbaden), Schadstoffe in Fischen hessischer Fließgewässer, unveröff. Daten des HLUG, Wiesbaden 2003
- H. Fiedler et al., Stoffbericht Hexachlorbenzol (HCB). Hrg. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 18/95, Karlsruhe 1995
- M. Fleig, Vorkommen von organischen Mikroverunreinigungen in Rhein und Main. Untersuchungsbericht für das Jahr 2002, Karlsruhe o.J.
- Greenpeace e.V., Dauergifte – Bedrohung für das Leben in den Alpen. Die Belastung von Fischen und Gebirgsseen der Alpen mit neuen schwer abbaubaren und endokrin wirksamen organischen Schadstoffen, Hamburg 2002
- E. Heinisch et al., Auswertung der Schadstoffbelastung im hessischen Rhein und Main ermittelt durch Fischbiomonitoring, Hessische Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Kassel, Schriftenreihe Heft 7, Kassel o.J. [2000]
- 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
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. (1999)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), Jahresbericht 2001 zur Umsetzung der Richtlinie 76/464, Wiesbaden 2001
- HLUG 2003: Hessisches Programm nach §3 der Qualitätszielverordnung und Artikel 7 der Richtlinie 76/464/EWG ... Jahresbericht 2002, Wiesbaden 2003
- 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)
- IKSE (Internationale Kommission zum Schutz der Elbe), Zweiter Bericht über die Erfüllung des „Aktionsprogramms Elbe“ im Zeitraum 1998 und 1999, Magdeburg 2000
- IKSR (Internationale Kommission für den Schutz des Rheins), Vergleich des Ist-Zustandes des Rheins 1990-2000 mit den Zielvorgaben, Bericht Nr. 123, Luxemburg, 2./3. Juli 2002

- IPCS/BgVV, ICSC (International Chemical Safety Cards); sh.
<http://www.cdc.gov/niosh/ipcsngrm/nrgm...>
- R. Koch, Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, 3. A., Weinheim [VCH] 1995
- LUFA Hameln (Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Hameln), Zusammenstellung von Grenzwerten nach AbfKlärV und Medianwerte 1997, Hameln 1997
- 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
- OSPAR-List of Chemicals for Priority Action, 2002
- OSPAR (OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic), Draft Background Document on Trichlorobenzene, Arona, Oct. 2002
- RA 1999: Risk Assessment 1,4-Dichlorobenzene, CAS No. 106-46-7, Draft of March 1999
- RAR 2000, Risk Assessment Report 1,2,4-Trichlorobenzene, CAS No. 120-82-1, Danish Environmental Protection Agency
- Regierung Oberbayern, HCB in Fischen aus der Salzach und dem Inn: Fa. Wacker legt Ergebnisse aktueller Fischuntersuchungen vor, [München], Pressemitteilung 8/2002 v. 9.1.2002
- Regierung Oberpfalz, Hexachlorbenzol(HCB)-Belastung von Donaufischen in der Oberpfalz, Regensburg, Pressemitteilung 17/02 v. 23.1.2002
- RHmV (Rückstands-Höchstmengenverordnung), BGBl I, Nr. 49, S. 2083-2141 v. 5. 11. 1999
- St. Richter et al., POPs – Stand der Entwicklung zur Emissionsinventarisierung, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 13, 2001, S. 165-170
- W. Schnaak, Organische Problemstoffe im Klärschlamm und deren ökotoxikologische Bewertung bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, in: Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie: Leistungen und Ergebnisse – Jahresbericht 1995, S. 27-31
- UBA (Umweltbundesamt), Daten zur Umwelt 2000, Berlin 2001
- UBA (Umweltbundesamt), Wasser – Oberflächengewässer – Organische Umweltchemikalien, http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s4_5.htm, Stand 6.1.2003
- UNEP (United Nations Environment Programme), More Action Needed to Guarantee Recovery of Ozone Layer: New Substances May Damage Earth's Protective Shield, UNEP Press Release, September 14, 2001
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6_TC2-COD(2006)0129)
- E. van de Plassche/A. Schwegler (Royal Haskoning), Hexachlorobutadiene, Nijmegen/NL, 2002
- J. Vogelsang et al., The Origin of a contamination of fish from the river Neckar with hexachlorobenzene, octachlorostyrene and pentachlorobenzene: Formation in an industrial process. II: The formation of contaminants in the degassing of an

aluminium foundry with chlorine, in: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 182, 1986, S. 471-474

VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]

http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm

O. Witt et al., Untersuchungen zum Resuspensionsrisiko belasteter Sedimentablagerungen, in: Vom Wasser 101, 2003, S. 189-204