

6.04 Chlorphenole

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 52-55; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 26; HLUg 2003a (für 1999-2001), S. 37-41
 Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 22-26

I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen 1995/1996 und 2001-2003 wurden in wechselndem Umfang drei Monochlorphenole sowie zehn tri- bis pentasubstituierte Chlorphenole bestimmt, nämlich

- 2-, 3- und 4-Chlorphenol,
- 2,3,4-Trichlorphenol, 2,3,5-Trichlorphenol, 2,3,6-Trichlorphenol,
 2,4,5-Trichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, 3,4,5-Trichlorphenol,
 2,3,4,5-Tetrachlorphenol, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol, 2,3,5,6-Tetrachlorphenol

sowie

- Pentachlorphenol (PCP) als Hauptvertreter der Gruppe.

Bei den hier untersuchten Chlorphenolen handelt es sich um ein- oder mehrfach substituierte einwertige Phenole. Bei diesen aromatischen Verbindungen ist die Hydroxy-Gruppe direkt an den Benzolkern gebunden, was sich auf die Umwelteigenschaften u.a. in einer im Vergleich zu Chlorbenzolen höheren, wenn auch geringen Wasserlöslichkeit auswirkt. Chlorphenole haben in der Vergangenheit auf Grund ihrer mikrobiziden Wirkung ein breites Anwendungsspektrum als fungizide Holz-, Leder und Textilschutzmittel u.a. gefunden. Sie stellen zudem Zwischenprodukte der chemischen und pharmazeutischen Industrie dar. Alle Chlorphenole sind in verschiedenem Maße schädlich bis sehr giftig für Wasserorganismen. Für alle untersuchten Chlorphenole bestehen Qualitätsziele für die Wasserphase.

II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.04.1: Chlorphenole – Messdaten 1995-2003			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe /Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen- Gewässer: Wasser	Pentachlorphenol	2002-2003	6 Gewässer
Schwebstoff	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	1995/1996, 2001-2003	Wechselnde Zahl von Gewässern (2-12)
	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	1995-2003	Quartalsbeprobung Fulda
	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	1995-1997; 2001	Quartalsbeprobung Werra
	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	1996	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau
Sediment	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	2001	Main/Eddersheim (r)

2. Kommunale Kläranlagen: Ablauf (Wasser)	2-, 3-, 4-Chlorphenol; Trichlorphenole Pentachlorphenol	2002	9 KA
		2003	9 KA
Ablauf (Schwebstoff)	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	2002, 2003	9 bzw. 8 KA
Klärschlamm	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	1996, 2001-2003	1996: 2 KA 2001-2003: 9 KA
3. Industrielle Kläranlagen: Ablauf (Wasser)	2-, 3-, 4-Chlorphenol; Trichlorphenole	2002	6 IKA
	Pentachlorphenol	2003	6 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	2002, 2003	5 bzw. 4 IKA
Klärschlamm	Trichlorphenole, Tetrachlorphenole, Pentachlorphenol	1995/1996, 2002/2003	1995: 4 IKA; 1996: 6 IKA, 2002: 6 IKA; 2003: 2 IKA

Im Wasser von Oberflächengewässern wurde im Rahmen der orientierenden Messungen nur Pentachlorphenol 2003 bestimmt. Zu allen Stoffen bis auf die Tetrachlorphenole liegen bis zu 4 Messdaten/Jahr für 2001 aus 13 Gewässern vor, die im Rahmen des hessischen Gewässerschutzprogramms gefährliche Stoffe entspr. 76/464/EWG gewonnen wurden.

Die zehn tri- und pentasubstituierten Chlorphenole wurden 1995/1996 sowie 2001-2003 im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer gemessen; dazu kommen Messreihen aus der Quartalsbeprobung von Fulda und Werra von 1995 bis 2003 bzw. 2001 sowie Daten aus der Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau-Einzugsgebiet. Für 2001 liegt eine Sedimentbeprobung vom Main (Eddersheim, rechts) vor.

Klärschlämme kommunaler und industrieller KA wurden 1995/96 sowie 2001-2003 (kommunale) bzw. 2002/2003 (industrielle KA) untersucht. In 2002 und 2003 kamen Wasser- und Schwebstoffanalysen (Kläranlagenablauf) hinzu.

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

III.1 Chlorphenole

Die folgenden Angaben beziehen sich in der Hauptsache auf Pentachlorphenol (PCP), das als einziges der Chlorphenole regelmäßig in den Orientierenden Messungen nachgewiesen werden konnte (Übersichten: BUA 1986; Korte 1992; UBA 1996; Landesanstalt für Umweltschutz BaWü 1996).

1. Umwelteinträge und Vorkommen

In der Vergangenheit hatten nach Angaben von Koch (1995) kommerzielle Bedeutung neben dem hier nicht untersuchten 2,4-Dichlorphenol nur

- 2,4,5-Trichlorphenol,
- 2,4,6-Trichlorphenol,
- 2,3,4,6-Tetrachlorphenol und
- Pentachlorphenol.

Bis zur PCP-Verbotsverordnung von 1989 war Pentachlorphenol in der Bundesrepublik die mengenmäßig mit Abstand wichtigste Chlorphenol-Verbindung. PCP wurde hauptsächlich als Fungizid und Bakterizid verwendet; es diente vornehmlich als Holzschutzmittel (1983: 72 Prozent) und außerdem als Textil- und Lederkonservierungsmittel (1983: 22 Prozent; ifeu 1998). Seit 1986 wird es in Deutschland nicht mehr produziert. Seine Verwendung als Holzschutzmittel stellte eine entscheidende Eintragsquelle von Chlorphenol in die Umwelt dar. Diffuse Einträge erfolgten aus der Anwendung von PCP u.a. in der Farbstoff-, Klebstoff- und Mineralölindustrie sowie im Sanitärbereich. In Altpapier wurden bis zu 0,2 ppm PCP nachgewiesen. In der Verwendung als Holzschutzmittel liegt trotz der PCP-Verbotsverordnung von 1989 nach wie vor eine, wenn auch an Bedeutung abnehmende, Kontaminationsquelle, da PCP noch in Altbauten und in Abrißmaterial enthalten ist. PCP wurde auch verboten, weil es eine der Haupteintragsquellen von Dioxinen aus der Chemikalienproduktion war (UBA 1992).

Die Einträge in Oberflächengewässer erfolgen zur Hälfte über kommunale und diffuse Einleitungen (Rheineinzugsgebiet im Jahr 1985, nach Haberer 1991). Aufgrund seiner Stoffeigenschaften (s.u.) hat PCP eine ubiquitäre Verbreitung erfahren.

Die Wirksamkeit der PCP-Verbotsverordnung ist verschiedentlich dokumentiert worden (vgl. Behling/Koller 2001). Sie zeigt sich in einer zurückgehenden Belastung von Gewässern (UBA 1996), Raumluft und Hausstaubproben sowie der Abnahme der PCP-Belastung der Allgemeinbevölkerung. Die Blutplasma-Werte, die in der Umweltprobenbank des Bundes dokumentiert werden, haben sich zwischen 1989 und 1998 von über 20 µg/L auf ca. 3 µg/L reduziert (UBA 2001).

Chlorphenole entstanden in der Vergangenheit auch bei der abwasserrelevanten Chlorbleiche von Zellstoff, die heute in der Bundesrepublik jedoch keine Bedeutung mehr hat (vgl. Gupta et al. 2002).

Die übrigen Chlorphenole werden ebenfalls als Biozide und Leder-/Holzschutzmittel eingesetzt; daneben können sie als Zwischenprodukte in der chemischen Industrie auftreten (Koch 1995; Kollotzek et al. 1998). Nach Kenntnis des Umweltbundesamts fand 1995 in Deutschland keine Produktion und Anwendung von Tri- und Tetrachlorphenolen mehr statt. Anders als bei PCP gibt es noch kein Verwendungsverbot für diese Chlorphenole (BgVV/UBA 1995).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Die folgenden Angaben stützen sich auf die o.a. Übersichtsdarstellungen von BUA (1986) sowie UBA (1996).

Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient von PCP beträgt für umweltrelevante pH-Bereiche (pH 6-8) etwa 3-3,7 (dissoziiertes PCP). In Fischen wurden Biokonzentrationsfaktoren von 1.000-10.000 gemessen. Der Bodensorptionskoeffizient K_{oc} und Anreicherungsfaktoren im Sediment besitzen Werte in der Größenordnung von 500-2.000. Für den PCP-Verteilungskoeffizienten im System Tonmineral-Wasser wurde ein K-Wert unter 100 erhalten (Hellmann 1996).

Chlorphenole liegen offenbar zum größten Teil in der Wasserphase vor (Knauth et al. 1993). Für PCP wurde die Verteilung zwischen Schwebstoff- und Wasserphase experimentell in einer Elbe-Probe aus dem Ästuarbereich bestimmt; dabei wurde ein K-

Wert von 34 erhalten, d.h. weniger als 1 Prozent des PCPs liegt schwebstoffgebunden vor.

Ein hydrolytischer Abbau von PCP findet nicht statt; photochemischer Abbau im Wasser (Halbwertszeit: 2-5 d) erfolgt unter Umweltbedingungen nur in den oberen Gewässerschichten. Unter aeroben Bedingungen ist PCP nicht leicht abbaubar; ein nennenswerter anaerober Abbau findet ebenfalls nicht statt. In den üblichen Kläranlagen ist kein nennenswerter Abbau zu erwarten. Das UBA stuft PCP unter Berücksichtigung von Persistenz im Sediment und hoher Toxizität gegenüber Mikroorganismen als biologisch nicht abbaubar ein.

PCP ist hochgradig fungizid und bakterizid. Es wirkt auf Algen stark toxisch mit Effektkonzentrationen von bis zu 1 µg/L. Es ist ebenfalls hochtoxisch für Fische (akute und chronische Wirkung). Subletale Effekte bei Fischen können bereits im µg/L-Bereich auftreten, bei Fischlarven bei noch geringeren Konzentrationen. Aus den vorliegenden Daten leitet das UBA für PCP im aquatischen Bereich einen PNEC-Wert (Predicted No Effect Concentration) von 0,1 µg/L ab (UBA 1996).

PCP zeigt sich als mutagen in Tests mit Säugetiersystemen und ist als krebserzeugend für den Menschen anzusehen (DFG 2002). Nach Bruhn et al. (1999) ist es gerechtfertigt, PCP als endokrin wirksam (Möglichkeit einer Beeinflussung des Reproduktions- und des endokrinen Systems) zu bezeichnen.

PCP und 2,4,5-TriCP sowie 2,3,4,6-TetraCP sind in die Wassergefährdungsklasse 3 eingeordnet (stark wassergefährdend). Die beiden erstgenannten Stoffe sind nach der EG-Richtlinie von 1991 als „gefährlich für die Umwelt“ (N) eingestuft. Die tri- und tetrasubstituierten Chlorphenole sind in verschiedenem Ausmaß schädlich bis sehr giftig für Wasserorganismen. Ihre log K_{ow} -Werte liegen zwischen 3,6 und 4,6 und damit z.T. nur wenig unter dem für Pentachlorphenol (5,0), was auf Bioakkumulation hinweist (vgl. IPCS/BgVV; Ohlenbusch/Frimmel 2001). PCP ist prioritärer Stoff der WRRL.

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für alle hier untersuchten Chlorphenole gibt es Zielwerte für die Wasserphase. Sie betragen für 2-, 3- und 4-Chlorphenol 10 µg/L, für die Trichlorphenole 1 µg/L je Verbindung und für Pentachlorphenol 0,4 µg/L (UQN nach WRRL). Das Qualitätsziel nach 76/464/EWG für PCP lag bisher bei 2 µg/L (zugleich QN nach VO-WRRL; Übersicht 6.04.2).

Übersicht 6.04.2: Chlorphenole – Bewertungsgrundlagen			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	2-Chlorphenol, 3-Chlorphenol, 4-Chlorphenol	10 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
	2,4,5-, 2,4,6-, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 3,4,5-Trichlorphenol	je 1 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
	Pentachlorphenol	2 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
		0,4 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		0,1 µg/L (T)	IKSR

(T) Schutzgut Trinkwasserversorgung

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

1. Chlorphenole im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 2001-2003

1.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Im Wasser von Main, Fulda, Lahn, Nidda, Rodau und Schwarzbach konnte Pentachlorphenol 2002/2003 oberhalb der BG von 0,1 µg/L nicht nachgewiesen werden.

1.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Die Trichlorphenole und Pentachlorphenol wurden im Rahmen des hessischen Gewässerschutzprogramms gefährliche Stoffe (HGSPGS) im Wasser bestimmt. In 2001 lagen die Werte stets unter der BG von 0,5 µg/L und damit unter den Qualitätszielen nach 76/464/EWG (HLUG 2001). Dies entspricht früheren Befunden. Bei den 1992er PCP-Messungen von wäßrigen Proben (Oberflächenwasser) waren alle Werte <0,1 µg/L (HLfU 1997), lagen also auch wie 2002/2003 unterhalb der UQN nach WRRL von 0,4 µg/L.

Vergleichswerte: In der ersten Hälfte der 90er Jahre waren die PCP-Durchschnittskonzentrationen in Oberflächengewässern der Bundesrepublik als Folge der PCP-Verbotsverordnung deutlich zurückgegangen (von 0,15 µg/L 1989 auf 0,04-0,06 µg/L 1995; vgl. HLfU 1997). Für die Jahre 1998, 2000 und 2001 liegen einige Messwerte (n=55) für PCP aus Gewässern in Sachsen vor (Schwarze Elster, Lausitzer Neiße, Elbe bei Schmilka bzw. Domnitz). PCP war hier im Wasser nicht nachweisbar (Messwerte <BG von 0,007 µg/L). Chlorphenole einschließlich PCP konnten im Rhein bei Lobith 1997-2000 i.d.R. ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Ausnahmen: 1997 wurde 2,4,5-Trichlorphenol bei zwölf Messungen zweimal mit 0,02 µg/L nachgewiesen. 2,4,6-Trichlorphenol lag 1997 und 1998 zwischen <0,01 und 0,05 µg/L (Monatsmittelwerte; RIWA 1998, 2000, 2002). Die genannten Konzentrationen liegen unter den o.a. QZ für PCP im Wasser.

2. Chlorphenole im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1995-2003

2.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Trichlorphenole: In den sechs beprobten Oberflächengewässern (Main, Fulda, Lahn, Nidda, Rodau und Schwarzbach) konnten Trichlorphenole i.d.R. nicht oberhalb der BG von 5-7 µg/kg TS nachgewiesen werden (vgl. Tab. 6.04.1).

Tab. 6.04.1: Chlorphenole im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2002/2003 (µg/kg TS)

Parameter	„Normalwerte“	„erhöhte Werte“
Trichlorphenole	<BG (5-7)	Fulda/Hann.-Münden (2002): 2,4,6-TriCP: 5/14; Rodau (2002): 2,4,6-TriCP: 10/11; Schwarzbach (2002): 2,4,5-TriCP: 9/5; 2,4,6-TriCP: 33/24; 3,4,5-TriCP: 8/7; Rodau (2003): 2,4,6-TriCP: 8; Schwarzbach (2003): 2,4,6-TriCP: 20/23; Main/Bischofsheim (2002); 2,3,6-TriCP: <10
Tetrachlorphenole	<BG (5-6)	Fulda/Hann.-Mü. (2002): 2,3,5,6-TCP: 7; Rodau (2002/2003) 2,3,4,6-TCP: 7, 6; Schwarzbach (2003): 2,3,4,6-TCP: 7/6
Pentachlorphenol	<BG-(5-9) - 21	Rodau: 29-44; Schwarzbach: 19-29

Konzentrationen unter 10 µg/kg TS fanden sich in der Fulda/Hann.-Münden sowie im Schwarzbach und der Rodau. Nur für 2,4,6-TriCP wurden gelegentlich Werte >10 µg/kg TS gemessen, im Maximum 33 µg/kg TS im Schwarzbach/Mündung (MW im Schwarzbach 2002/2003: 25 µg/kg TS).

Tetrachlorphenole: Die Tetrachlorphenole sind entweder nicht nachweisbar oder erreichen in Fulda, Schwarzbach und Rodau maximal 7 µg/kg TS.

Pentachlorphenol: Allein PCP ist regelmäßig nachweisbar. Der Median der PCP-Schwebstoff-Konzentration aus jeweils 14 Messwerten liegt bei 14,5 (2002) bzw. 10 (2003) µg/kg TS. Erhöhte Werte sind wie bei den anderen Chlorphenolen auch in Rodau (36 µg/kg TS) und Schwarzbach (24 µg/kg TS) (MW aus beiden Jahren) anzutreffen. Der MW für die Fulda (Hann.-Münden) aus 8 Messwerten in beiden Jahren beträgt 14 µg/kg TS, weicht also vom „Normalwert“ nur wenig ab.

2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1995

Im Schwebstoff der 12 bzw. 13 ausgewählten hessischen Oberflächengewässer konnten 1995/96 die meisten der untersuchten Chlorphenole nicht nachgewiesen werden (Werte unter ca. 6 µg/kg TS). Von den Tri- und Tetrachlorphenolen gab es nur im Schwarzbach und in der Rodau (letztere auch 2001 beprobt) Befunde: 2,4,6-TriCP und 2,3,4,6-TetraCP kamen mit Werten von 20 bis über 60 µg/kg TS vor. In der Fulda (Hann.-Münden), die ebenfalls 2001 auf Chlorphenole untersucht wurde, lagen alle Tri- und TetraCP-Werte unter 5 µg/kg TS bis auf 2,4,6-TriCP (9 µg/kg TS 2001).

Die PCP-Werte im Schwebstoff lagen teilweise unter 6 µg/kg TS und teilweise bei ca. 15 µg/kg TS; in Schwarzbach und Rodau wurden auch hier die höchsten Werte mit 46-118 µg/kg TS erhalten. 2001 wurden in Rodau 45, in der Fulda 15 µg/kg TS gemessen. Die Flüsse, in denen PCP im Schwebstoff überhaupt gefunden wurde, gehören zu den Gewässern mit den höchsten gemessenen Borgehalten, also hohem (häuslichem und gewerblichem) Abwasseranteil.

Im Schwebstoff der Fulda waren die Tri- und Tetrachlorphenole 1995-2000 mit wenigen Ausnahmen nicht nachweisbar (BG <4-<9 µg/kg TS); nur 2,4,6-TriCP trat mit drei Werten zwischen 5 und 9 µg/kg TS 1998, 1999 und 2000 auf (n=27). In der Werra (1996-1997; 2001; n=14) wurde ebenfalls nur 2,4,6-TriCP in fünf Proben (davon vier in 2001) mit Werten zwischen 6 und 12 µg/kg TS bestimmt. Die PCP-Konzentrationen betragen in beiden Flüssen 8-24 µg/kg TS (3/4 der Proben positiv).

Bei den 1996er Schwarzbach-/Rodau-Sonderuntersuchungen konnten die Tri- und Tetrachlorphenole (fast) nirgends nachgewiesen werden; jedoch lagen die PCP-Gehalte im Schwebstoff mit Werten von 20-140 µg/kg TS höher verglichen mit den übrigen hessischen Gewässern.

2.3 Vergleichswerte und Trend

Ein Trend ist bei den Schwebstoffgehalten nicht erkennbar, wobei die Werte Mitte der 90er Jahre meist etwas höher lagen als 2001-2003.

Vergleichsdaten aus anderen Bundesländern (HLfU 1997; HLUg 2003a) ergaben für 1994/95 für PCP im Schwebstoff Mittelwerte aus verschiedenen größeren Flüssen

zwischen 2 und 14 µg/kg TS. Der Median für PCP im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässer lag 1995 bei 15 µg/kg TS, wobei in der hessischen Gewässer-auswahl kleine, abwasserreiche und damit stärker PCP-haltige Flüsse öfter vertreten waren. Die Median-Werte 2002/2003 sind mit 14,5 bzw. 10 µg/kg TS ähnlich hoch, ebenso die Mittelwerte der PCP-Konzentrationen in Fulda (1995-2003, MW 13,5 µg/kg TS) und Werra (1995-1997 und 2001, MW 13 µg/kg TS). All diese Werte liegen etwas über der Elbe-Belastung bei Hamburg 1998 (Bunthaus, schwebstoffbürtiges Sediment, 5-13 µg/kg TS, höchster Vergleichswert). In der Lausitzer Neiße, der Elbe bei Schmilka/Dommitzsch und bei Schnackenburg konnte PCP 1999/2000 nicht nachgewiesen werden (BG bis zu 5 µg/kg TS), in der Weser bei Bremen wurde der 90 Perzentil-Wert mit 2,9 µg/kg TS bestimmt. Die angeführten Vergleichswerte legen trotz der genannten, auswahlbedingten Einschränkungen nahe, dass die PCP-Gehalte im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer eher an der oberen Grenze liegen.

3. Chlorphenole im Sediment des Main bei Eddersheim 2001

In 2001 wurde das Sediment des Main bei Eddersheim (rechts) auf Chlorphenole untersucht. Dabei fanden sich alle hier untersuchten kommerziell relevanten Chlorphenole: Die Werte für 2,4,6- und 2,4,5-TriCP sowie für 2,3,4,6-TetraCP lagen zwischen 61 und 76 µg/kg TS, für PCP bei 229 µg/kg TS. Vergleichswerte aus der Vergangenheit vom gleichen Probenahmeort liegen nicht vor. Die 90-Perzentil-Werte des PCP-Sedimentgehalts in der Elbe bei Schnackenburg betragen zwischen 1987 und 1992 7-51 µg/kg TS (UBA 1996).

4. Chlorphenole im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1996-2003

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

Mono- und Trichlorphenole konnten 2002 im Ablaufwasser von 9 kommunalen und 6 industriellen KA oberhalb der BG von 1 µg/L nicht nachgewiesen werden. Gleiches gilt für Pentachlorphenol 2003 (BG bei kommunalen KA 0,1 µg/L, bei industriellen KA 0,1-1 µg/L). 1992 traten bei PCP-Messungen von kommunalem und industriellem Abwasser keine Befunde auf (alle Werte <0,1 µg/L bzw. im Abwasser gelegentlich 0,1 µg/L; HLFU 1997). Zum Vergleich: Bei den KA Köln und Düsseldorf-Süd wurden ebenfalls PCP-Konzentrationen <0,1 µg/L (Median: 0,03 µg/L) bestimmt (MUNLV 2004).

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

Bei den 9 bzw. 8 *kommunalen Kläranlagen* konnten neben Pentachlorphenol nur 2,4,6- und 3,4,5-TriCP sowie 2,3,4,6-TetraCP oberhalb der BG nachgewiesen werden (BG i.d.R. 7-15, bei TetraCP 7-28 µg/kg TS).

2,4,6-TriCP trat in fast allen Kläranlagen (Ausnahmen: 2 von 17 Proben) mit Werten von 7-82 µg/kg TS auf (höchste Werte KA Limburg und Gießen). 3,4,5-TriCP war in einem Drittel der Proben positiv (6, 14 und 92 µg/kg TS, der letzte Wert von KA Limburg) und 2,3,4,6-TetraCP konnte ebenfalls in einem Drittel der Proben aus beiden Jahren nachgewiesen werden (14-31 µg/kg TS).

Die PCP-Werte lagen 2002 zwischen 62 und 109 µg/kg TS bei einem Ausreißer von 554 µg/kg TS (KA Gießen). 2003 zwischen 15 und 146 µg/kg TS (höchster Wert ebenfalls KA Gießen). Die MW ohne KA Gießen betragen 82 bzw. 60 µg/kg TS, mit Gießen 134 und 71 µg/kg TS.

Industrielle Kläranlagen: 2002 wurden fünf, 2003 vier industrielle KA auf Chlorphenole im Schwebstoff untersucht. Die Tri- und Tetrachlorphenole waren i. d. R. nur bei drei bzw. 2003 zwei IKA nachweisbar, mit Ausnahme von 2,4,6-TriCP, das wie PCP fast stets nachgewiesen werden konnte (vgl. Tab. 6.04.2). Durchgängig höhere Werte wiesen die KA-Abflüsse von I12 (Angaben nur für 2002), I11 und I13 auf. Spitzenbelastungen ergaben sich für 2,3,6-TriCP (280 µg/kg TS, I12, 2002), 2,4,5-TriCP (1.170 µg/kg TS, I12, 2002), 2,4,6-TriCP (703 µg/kg TS, I11, 2003) und 3,4,5-TriCP (126 µg/kg TS, I12, 2002) sowie für 2,3,4,6-TetraCP (275 µg/kg TS, I13, 2003) und 2,3,5,6-TetraCP (731 µg/kg TS, I13 2003). Für PCP wurde eine Höchstbelastung im Schwebstoff von 507 µg/kg TS bei I13 gemessen.

Tab. 6.04.2: Chlorphenole im Ablauf (Schwebstoff) industrieller Kläranlagen in Hessen 2002/2003 (µg/kg TS) (2002: n=5; 2003: n=4)

Parameter	IKA mit niedrigen Belastungen		IKA mit hohen Belastungen	
	Anzahl 2002/2003	Werte 2002/2003	Anzahl 2002/2003	Werte 2002/2003
2,3,4-TriCP	2/2	<BG (5-11)	3/2	7-48
2,3,5-TriCP	2/2	<BG (5-7)	3/2	6-98
2,3,6-TriCP	2/2	<BG (5-7)	3/2	20-280
2,4,5-TriCP	1/1	<BG (5-7)	4/3	13-1.170
2,4,6-TriCP	-/1	<BG (5)	5/3	33-703
3,4,5-TriCP	3/3	<BG (5-11)	2/1	38-126
2,3,4,5-Tetra-CP	2/2	<BG (5-9)	3/2	15-77
2,3,4,6-Tetra-CP	2/2	<BG (5-9)	3/2	100-275
2,3,5,6-Tetra-CP	2/2	<BG (6-13)	3/2	26-731
Pentachlorphenol	1/2	<BG (7-10)	4/2	87-507

Vergleich kommunale/industrielle Kläranlagen: Die meisten Tri- und TetraCP sind nur im Schwebstoff einiger industrieller KA nachweisbar. Bei 3,4,5-TriCP liegen die Schwebstoffgehalte im Abfluss kommunaler und industrieller KA in gleicher Größenordnung; ebenso bei PCP, wenn der hohe Wert von Gießen mitberücksichtigt wird, wobei die MW der belasteten IKA (2002: 204, 2003: 274 µg/kg TS) um das Andert- bis Dreifache über jenen der kommunalen KA liegen. Bei 2,4,6-TriCP und 2,3,4,6-TetraCP können, gemessen an den jeweiligen Spitzenwerte, die Konzentrationen der IKA etwa das Achtfache der KKA betragen.

4.3 Chlorphenole im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

4.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002 und 2003 enthalten die 9 kommunalen Klärschlämme mit geringfügigen Ausnahmen keine nachweisbaren Tri- bzw. Tetrachlorphenole (BG 20-25 µg/kg TS). Ausnahmen: 2,3,5-TriCP (30 µg/kg TS, KA Gießen); 3,4,5-TriCP (34-44 µg/kg TS, KA Gießen, Kassel und Limburg).

Pentachlorphenol liegt in beiden Jahren bei 2/3 der kommunalen KA unter der BG (20-27 µg/kg TS) und wird bei insgesamt vier KA mit Werten zwischen 24 und 58 µg/kg TS festgestellt. (Zum Vergleich: Im Faulschlamm der KA Köln-Stammheim und

Düsseldorf-Süd war PCP oberhalb der BG von 10 µg/kg TS nicht nachweisbar; MUNLV 2004.)

Beim Vergleich der Schwebstoff- und Klärschlammgehalte der KKA fällt auf, dass 2,4,6-TriCP und 2,3,4,6-TetraCP im Schwebstoff, aber nicht im Schlamm nachgewiesen wurden. PCP trat 2002/2003 häufiger im Schwebstoff (9 bzw. 8 KKA) als im Klärschlamm (jeweils 3 KKA) oberhalb der BG auf, ähnlich 3,4,5-TriCP.

Bei den *industriellen Klärschlämmen* (2002 sechs, 2003 zwei IKA) wurden bei verschiedener Verteilung alle Chlorphenole gefunden. Spannbreiten und Maximalbelastungen können Tab. 6.04.3 entnommen werden. Im Klärschlamm zweier Betriebe (I41, I31) lassen sich Chlorphenole nicht nachweisen. Bei den restlichen Kläranlagen treten nur 2,4,6-Trichlorphenol 2002 und 2003 sowie Pentachlorphenol 2002 (nicht 2003) regelmäßig auf. Die Spitzenwerte bei diesen beiden Kontaminanten sind im Vergleich zu anderen mit 77 µg/kg TS (2,4,6-TriCP, I12, 2002) bzw. 122 µg/kg TS (I11, 2002) nicht besonders hoch. Die TriCP-Gehalte bewegen sich generell zwischen 20 und über 1.000 µg/kg TS, die der TetraCP zwischen 25 und 800 µg/kg TS. Stark belastet ist der Klärschlamm bei I12 (2002), wo sich die Höchstwerte für 2,3,4-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6-TriCP und 2,3,4,6-TetraCP finden. Auffällig ist ferner I13 (Höchstwerte 2,3,5-TriCP und 2,3,5,6-TetraCP).

Tab. 6.04.3: Chlorphenole im Klärschlamm industrieller Kläranlagen in Hessen 2002/2003 (µg/kg TS) (2002: n=6; 2003: n=2)

Parameter	IKA mit niedrigen Belastungen		IKA mit hohen Belastungen	
	Anzahl 2002/2003	Werte 2002/2003	Anzahl 2002/2003	Werte 2002/2003
2,3,4-TriCP	4/2	<BG (20-23)	2/-	30-93
2,3,5-TriCP	4/1	<BG (20-52)	2/1	22-145
2,3,6-TriCP	4/1	<BG (20-28)	2/1	37-495
2,4,5-TriCP	3/1	<BG (20)	3/1	40-1.090
2,4,6-TriCP	2/-	<BG (20-24)	4/2	23-77
3,4,5-TriCP	5/2	<BG (20-23)	1/-	199
2,3,4,5-Tetra-CP	5/2	<BG (20-25)	1/-	25
2,3,4,6-Tetra-CP	3/2	<BG (20)	3/-	27-93
2,3,5,6-Tetra-CP	3/1	<BG (20-33)	3/1	73-805
Pentachlorphenol	2/2	<BG (46-133)	4/-	30-122

Vergleicht man wie bei den KKA auch hier die Schwebstoff- und die Klärschlammdata, so fällt folgendes auf: Alle Chlorphenole wurden sowohl im Schwebstoff wie im Klärschlamm der IKA mehr oder weniger häufig gefunden. Sie treten im Schwebstoff jedoch häufiger als im Klärschlamm auf: So sind im Schwebstoff die CP mit Ausnahme von 3,4,5-TriCP öfter oberhalb der BG nachweisbar als nicht nachweisbar. Bei den Klärschlämmen ist es umgekehrt (Ausnahmen: 2,4,5-, 2,4,6-TriCP, 2,3,5,6-Tetra-CP und Pentachlorphenol).

4.3.2 Vergleich mit den Befunden von 1996 und 2000/2001

Bei den *kommunalen Klärschlämmen* (n: 1996 = 2, 2001 = 9) entsprechen die Befunde 2002/2003 jenen von 1996 und 2001, wo die Chlorphenole bei z.T. etwas höherer BG nicht nachgewiesen werden konnten. Die wenigen positiven Befunde 2002/2003 liegen im Rahmen der damaligen BG.

Im *industriellen Klärschlamm* (n = 4-6) wurden 1995/96 PCP-Gehalte von teilweise <20 µg/kg TS und teilweise 100-300 µg/kg TS gemessen. Die Tri- und Tetrachlorphenole traten unterschiedlich verteilt auf. 2,3,6- und 2,3,4-TriCP kamen gar nicht vor. Der Klärschlamm zweier Betriebe wies keinerlei Chlorphenole auf, bei drei Betrieben wurden 3 und bei einem Betrieb 6 Tri-/Tetrachlorphenole im Bereich von 100-1500 µg/kg TS festgestellt. Nimmt man nur die Spitzenwerte, so liegen sie 2002/2003 im Vergleich zu 1995/96 bei 2,3,5-, 2,4,6- und 3,4,5-TriCP sowie bei 2,3,4,5- und 2,3,4,6-TetraCP niedriger, sonst etwa gleich und nur im Fall von 2,3,6-TriCP höher. 1995/96 traten die meisten Spitzenwerte im Klärschlamm bei I11 auf, wo die Werte 2002 wesentlich niedriger ausfielen (u.a. 2,4,6-TriCP: 1995/96 850/1.026 µg/kg TS, 2002: 36 µg/kgTS; 2,3,4,6-TetraCP: 1995/96 546/1.292 µg/kg TS, 2002: 27 µg/kg TS).

Vergleich kommunale/industrielle Kläranlagen (2002/2003): Auch bei den Klärschlämmen bestehen Unterschiede zwischen kommunalen und industriellen KA hinsichtlich Häufigkeit und Konzentrationshöhe der nachweisbaren Chlorphenole. Bei den KKA traten fast nur 2,3,5- und 3,4,5-TriCP sowie PCP auf, bei den IKA grundsätzlich alle Chlorphenole (bei unterschiedlicher Verteilung). Bei den nachweisbaren Chlorphenolen betragen die Konzentrationen im industriellen Klärschlamm etwa das 1-5fache im Vergleich zu den kommunalen Schlämmen.

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Bei den in der *Wasserphase* der hessischen Oberflächengewässer untersuchten Tri-, Tetra- und Pentachlorphenolen liegen Zielwerte für die Trichlorphenole und Pentachlorphenol vor. Überschreitungen der entsprechenden Zielwerte für die Wasserphase (Trichlorphenole: 1 µg/L nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL; PCP: 0,4 µg/L UQN nach WRRL resp. 2 µg/L nach 76/464/EWG bzw. VO-WRRL) bzw. der IKSZ-Zielvorgabe für PCP (0,1 µg/L, Schutzgut Trinkwasserversorgung; sh. Übersicht 6.04.2) kamen nicht vor. Auch im Ablauf kommunaler und industrieller KA ergaben sich keine Befunde für Mono- und Trichlorphenole oberhalb 1 µg/L bzw. PCP oberhalb 0,1 µg/L.

Schwebstoffbezogene Zielwerte liegen für Chlorphenole nicht vor.

Aus dem Sedimentbefund im Main bei Eddersheim (2001) von 229 µg/kg TS lässt sich unter Zugrundelegung eines K_{oc} von 500-2000 eine Porenwasserkonzentration von 5,8-22 µg/L errechnen (vgl. UBA 1996). Eine Schädigung sedimentbewohnender Organismen ist damit unter Berücksichtigung des PNEC-Werts von 0,1 µg/L nicht auszuschließen. Dies gilt auch (unter Berücksichtigung des Umstands, dass die Sedimentwerte stark schwanken können) bei Annahme, dass der Sedimentwert zehnfach überhöht ist.

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Die Befunde 2002/2003 entsprechen im wesentlichen jenen der Vorjahre. Dies gilt für die Wasserphase und auch für den Schwebstoff, wenn auch die Werte Mitte der 1990er Jahre meist etwas höher lagen als 2002/2003. Die hessischen PCP-Gehalte im Schwebstoff liegen an der oberen Grenze der verfügbaren Vergleichswerte aus anderen Bundesländern.

3. Zusammenfassende Bewertung

Chlorphenole treten hauptsächlich in der *Wasserphase* auf. Die entsprechenden Zielwerte (QZ nach 76/464/EWG für Trichlorphenole; PCP: UQN nach WRRL und Zielvorgabe der IKSR: vgl. Übers. 6.04.2) wurden eingehalten.

Im *Schwebstoff der Oberflächengewässer* sind die Chlorphenole mit Ausnahme von PCP normalerweise nicht oberhalb der BG nachweisbar. In stark abwasserführenden Gewässern erreichen 2,4,6-TriCP und PCP Konzentrationen im Schwebstoff zwischen 10 und unter 50 µg/kg TS. Die Gehalte anderer Tri- (2,4,5-, 3,4,5- und 2,3,6-) sowie TetraCP (2,3,5,6- und 2,3,4,6-) sind hier mit 5 und 10 µg/kg TS gering. Bei den Messungen im Rahmen von 76/464/EWG konnten in den unfiltrierten Wasserproben Triphenole und Pentachlorphenol auch in den stark abwasserführenden Gewässern nicht oberhalb der BG von 0,5 µg/L nachgewiesen werden. Insofern dürften die genannten Schwebstoffkonzentrationen die Einhaltung der Zielwerte nicht berühren. (Die UQN nach WRRL für PCP liegt allerdings mit 0,4 µg/L unter der o.a. BG.)

Die Beprobung der *Kläranlagen* zeigt, dass über den Chlorphenol-Gehalt im *Schwebstoff* entsprechende Eintragspfade in Oberflächengewässer bestehen. Während im Schwebstoff der KKA nur 2,4,6- und 3,4,5-TriCP sowie 2,3,4,6-TetraCP und PCP gelegentlich oder häufig nachweisbar sind, gilt dies bei den CP-belasteten IKA grundsätzlich für alle Chlorphenole mit z.T. hohen Konzentrationen. Bei den kommerziell relevanten Chlorphenolen sind die Gehalte im Schwebstoff industrieller KA bis zum Achtfachen so hoch wie bei kommunalen KA.

Im kommunalen *Klärschlamm* traten oberhalb der BG nur relativ selten 2,3,5- und 3,4,5-TriCP sowie PCP auf. Die PCP-Gehalte sind bei einem angenommenen „Normalwert“ von 10 µg/kg TS (LUFÄ Hameln 1997) unauffällig und erreichten im Maximum 2002/2003 jeweils einmal den fünffachen Wert („Richtwert“). Im Klärschlamm der IKA sind grundsätzlich alle Chlorphenole nachweisbar. Die Gehalte der IKA können, wo nachgewiesen, bis zum Fünffachen jener der KKA betragen.

VI. Lit.

- G. Behling/M. Koller, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Fachinformation „Umwelt und Gesundheit“: Pentachlorphenol (PCP).
Sh.: <http://www.umweltministerium.bayern.de/service/umwberat/ubbpcp.htm>
(Stand: August 2001)
- BgVV/UBA (Umweltbundesamt), Bewertung der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch ausgewählte Altstoffe, Teil I, UBA-Texte 38/95, Berlin 1995
- 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), Pentachlorphenol, BUA-Stoffbericht 3, Weinheim [VCH] 1986
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Weinheim [Wiley-VCH] 2002
- S. S. Gupta et al., Rapid Total Destruction of Chlorophenols by Activated Hydrogen Peroxide, in: Science 296, 2002, S. 326-328
- K. Haberer, Über die Herkunft verbreitet auftretender organischer Stoffe im Rhein, in: gfw Wasser Abwasser 132, 1991, S. 480-487

- H. Hellmann, Adsorption und Remobilisierung von organischen Schadstoffen in Gewässern – Modelluntersuchungen, Ergebnisse aus der Praxis, Analytik, in: Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 40, 1996, S. 125-132
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooken, 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. Fooken, 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 (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. Fooken, 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)
- ifeu (Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH), Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland, Stoffband C, UBA-FE-Vorhaben 10402365, 1998
- 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
- D. Kollotzek et al., Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffe, Bd. 1, Umweltbundesamt, Texte 35/98, Berlin 1998
- F. Korte, Lehrbuch der ökologischen Chemie, 3. A., Stuttgart/New York 1992
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Stoffbericht Pentachlorphenol (PCP). Verhalten von Pentachlorphenol in der Umwelt unter besonderer Berücksichtigung der Altlastenproblematik, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung Bd. 25/96, Karlsruhe 1996
- 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
- G. Ohlenbusch/F. H. Frimmel, Investigations on the sorption of phenols to dissolved organic matter by a QSAR study, in: Chemosphere 45, 2001, S. 323-327

- RIWA. Arbeitsgemeinschaft der Rhein- und Maaswasserwerke, Jahresbericht 1997, Amsterdam 1998
- RIWA. Arbeitsgemeinschaft der Rhein- und Maaswasserwerke, Jahresbericht 1998, Amsterdam 2000
- RIWA. Arbeitsgemeinschaft der Rhein- und Maaswasserwerke, Jahresbericht 1999-200, Nieuwegein 2002
- UBA (Umweltbundesamt), Handbuch Chlorchemie I, UBA Texte 55/91, Berlin 1992
- UBA (Umweltbundesamt), Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt, Teil II, UBA-Texte 38/96, Berlin 1996
- UBA (Umweltbundesamt), Schwerpunkte der Umweltprobenbank – Ausgewählte Ergebnisse, 2. Chemikalien-Verbotsverordnung; Pentachlorphenol im Blutplasma 1985-1998, 2001. Sh. <http://www.umweltbundesamt.de/umweltprobe/upb62.htm>.
- 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)
- 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