

6.05 Chlorpestizide

Vorhergehende Berichte: HLFU 1997 (für 1991-1996), S. 56-68; HLFU 1999 (für 1997-1998), S. 27-34; HLUg 2003a (für 1999-2001), S. 42-58
Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 27-34

I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen wurden eine Reihe von Chlorpestiziden bestimmt, nämlich

- Chlorpestizide der Hexachlorcyclohexan(HCH)-Familie: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, ϵ -HCH;
- Chlorpestizide der DDT-Familie: DDT, DDD, DDE, Methoxychlor;
- Chlorpestizide der Familie der chlorierten Cyclodiene: Drine (Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin), α -Endosulfan, β -Endosulfan, Heptachlor;
- außerdem: Bromocyclen, Dichlorbenzonnitril.

Chlor- bzw. Chlorkohlenwasserstoff-Pestizide unterteilen sich hauptsächlich in drei Gruppen, die strukturell mit Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan), mit DDT und mit Aldrin (Gruppe der chlorierten Cyclodiene) verwandt sind. Dichlorbenzonnitril gehört zur Gruppe der halogenierten Nitrile. Die Chlorpestizide sind insgesamt chemisch ausgesprochen stabil und werden in der Umwelt nur langsam abgebaut. Alle Chlorpestizide sind – in abgestufter Weise – toxisch und umweltgefährlich.

Es handelt sich bei diesen zyklischen chlorierten Kohlenwasserstoffen hauptsächlich um *Insektizide* (Lindan, DDT, Drine, Endosulfan, Methoxy- und Heptachlor). Lindan und DDT wurden während des 2. Weltkrieges als kostengünstige, hochwirksame Insektizide entdeckt und begründeten den „Aufstieg“ der chlororganischen Pestizide bis in die achtziger Jahre.

Der Absatz chlororganischer Insektizide ist in Deutschland von 220 t im Jahr 1991 bis 1997 auf 29 t zurückgegangen; seit 1998 ist diese Verbindungsgruppe ganz vom deutschen Pflanzenschutzmittel-Markt verschwunden, wobei Restbestände noch eingesetzt werden dürften (Schmidt/Gutsche 2000). Bei Dichlorbenzonnitril (Dichlobenil) handelt es sich um ein Herbizid. Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit Dichlobenil als Wirkstoff ruht derzeit (bis 2004). Bromocyclen dient zur Behandlung von Ektoparasiten, ist aber in der Bundesrepublik bereits seit 1994 nicht mehr im Handel.

Die im Rahmen dieser Chlorpestizid-Gruppe mitbestimmten Verbindungen Hexachlorbenzol (HCB), Hexachlorbutadien (HCBd) und Pentachlorphenol (PCP) werden an anderer Stelle besprochen (Kapitel 02, PCB, bzw. Kapitel 03, Aromatische CKW).

II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.05.1: Chlorpestizide – Messdaten 1991-2003			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe /Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen- Gewässer: Wasser	HCH, DDT, Drine, Endosulfan,	1992	8 Gewässer;
	HCH; Endosulfan, Drine	2001	13 Gewässer
	HCH; Endosulfan	2002/2003	6 Gewässer
Schwebstoff	HCH, DDT/DDE/DDD, Drine, Bromocyclen, Endosulfan	1994-2002	wechselnde Zahl von Gewässern (6-13)
	Methoxychlor/Heptachlor	1996-2002	wechselnde Zahl von Gewässern (6-13)
	HCH, DDT/DDE/DDD, Drine, Bromocyclen, Endosulfan, Methoxychlor/Heptachlor	1995-2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
	HCB, Dichlorbenzotrill	1999/2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
	Dichlorbenzotrill	1997-2002	Fulda; Werra (1996/1997)
2. Kommunale Kläranlagen: Ablauf (Wasser)	HCH, DDT, Drine, Endosulfan,	1992	12 KKA
	HCH; Endosulfan + Endosul- fansulfat	2002/2003	9 KKA
	p,p-DDT; Drine; Heptachlor	2002	9 KKA
Ablauf (Schwebstoff)	HCH	2002	9 KKA
	DDT/DDE/DDD; Drine; Bro- mocyclen; Methoxychlor/ Hep- tachlor, Endosulfan	2002	9 KKA
Klärschlamm	HCH, DDT/DDE/DDD, Drine, Bromocyclen, Endosulfan	1995-2002	8-10 KKA
	Methoxychlor/Heptachlor	1996-2002	9-10 KKA
3. Industrielle Kläranlagen: Ablauf (Wasser)	HCH, DDT, Drine, Endosulfan,	1992	6 IKA
	HCH; Endosulfan + Endosul- fansulfat	2002/2003	6 IKA
	p,p-DDT; Drine; Heptachlor	2002	6 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	HCH; DDT/DDE/DDD; Drine; Bromocyclen; Methoxychlor, Heptachlor, Endosulfan	2002	5 IKA
Klärschlamm	HCH; DDT/DDE/DDD; Drine; Bromocyclen; Methoxychlor/ Heptachlor, Endosulfan	2002	6 IKA

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**III.1 Hexachlorcyclohexan**

γ -HCH (Lindan) ist ein Insektizid für landwirtschaftliche (Saatgutschutz, Tierhygiene), forstwirtschaftliche und Holzschutz-Anwendung. Die übrigen HCH-Isomere entstehen bei der Produktion als Beiprodukte, haben aber keine insektiziden Eigenschaften. Das technische HCH, das ein Isomeren-Gemisch mit etwa 15% γ -HCH-Anteil und 65-70% α -HCH, 10% β -HCH und 7% δ -HCH darstellt, darf seit 1977 in der Bundesrepublik nicht mehr angewendet und seit 1988 nicht mehr hergestellt werden. Es ist Aus-

gangssubstanz für die Lindan-Herstellung und wurde früher selbst als Pflanzenschutz- bzw. Holzschutzmittel eingesetzt. In der EG ist es nach 79/117/EWG ebenfalls verboten, technisches HCH als PSM in Verkehr zu bringen und zu verwenden.

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Pflanzenschutzmittel, die das Lindan (mit 99,5% Anteil γ -HCH) als Wirkstoff enthalten, waren in Deutschland bis Ende 1997 zugelassen; die Anwendung ist nach zweijähriger Auslaufzeit seit 2000 nicht mehr erlaubt. Bereits vorher war der Lindan-Einsatz durch die Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung begrenzt (BBA 2002b). Lindan wurde auf Beschluss der EU-Kommission vom Januar 2001 in Europa für landwirtschaftliche Anwendung nicht mehr zugelassen (Verweigerung der Aufnahme in Anhang I von 91/414/EC); es kann aber nach wie vor im nichtagrarischen Bereich und für sog. „Haushaltshygiene“, Veterinärmedizin etc. als Biozid eingesetzt werden (IVA 2000).

Die bei der Lindan-Herstellung abgetrennten „Ballastisomeren“ α -, β -, δ - und ϵ -HCH sind abwasser- bzw. deponierelevant. Wo z.B. ϵ -HCH im Wasser gefunden wird, gilt dies als Hinweis auf HCH-Produktion bzw. Eintrag von einer Deponie (Heinisch et al. 2000). γ -HCH-Belastungen in Oberflächenwasser können auf aktuellen Lindan-Einsatz oder auf Einträge aus Altlasten (Holzschutzmittel aus Bauschutt, Deponieeintrag u.ä.) stammen.

Lindan wurde in der BRD und der DDR früher in großen Mengen hergestellt und im Acker-, Gemüse-, Obst und Zierpflanzenbau sowie im Forst eingesetzt. In den 80er Jahren entfiel auf die BRD ein Drittel der Lindan-Weltproduktion von 4.400 t. Die in Deutschland abgesetzte Menge an Lindan wird für 1997 – das letzte Jahr der Zulassung – auf 29 t geschätzt (Schmidt/Alisch 2001). In einer Studie des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft (IfS, Karlsruhe) wird der Lindan-Eintrag in Oberflächengewässer der Bundesrepublik für 1985 mit 1,9 Tonnen, für 1995 mit 0,7 t und für 2000 mit 0,6 t angegeben (Umwelt 2002). Der Rückgang hängt mit der starken Einschränkung der Lindan-Anwendungen seit Mitte der 80er Jahre und dem Auslaufen der Zulassung 1997 zusammen. Es finden jedoch Neueinträge statt, insbesondere von versiegelten Flächen. Auf die Möglichkeiten eines illegalen Bezugs von Lindan als PSM (Internet-Einkauf) verweist eine Studie des NABU (NABU 2002).

Aus den Angaben zum Gewässer- und Fischbiomonitoring ergibt sich im Großen und Ganzen eine deutliche Verminderung der HCH-Belastung (UBA 2001). In Hessen ging die HCH-Belastung von Aal aus dem Rhein zwischen 1983 und 1995 ebenso wie beim Aal aus dem weniger stark belasteten Main bis zur Einstellung eines Sockelniveaus in den 90er Jahren zurück (Heinisch 2000). Andererseits verminderten sich die Lindan-Jahresfrachten der Elbe zwischen 1985 und 1997 nur mäßig (ARGE Elbe 1998). In den gesamten 90er Jahren wurde im Rhein die IKSR-Zielvorgabe von 0,02 $\mu\text{g/L}$ überschritten (IKSR 2002). In Hessen lagen die Messwerte für HCH (Lindan) 2001 stets unter der BG von 0,01 $\mu\text{g/L}$ und damit auch unter dem Qualitätsziel nach 76/464/EWG von 0,1 $\mu\text{g/L}$ (HLUG 2001).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Im Vergleich zu anderen chlororganischen Insektiziden hat HCH mit ca. 8-10 mg/L eine höhere Wasserlöslichkeit (DDT: 3 $\mu\text{g/L}$; Stoffübersicht: Koch 1989). Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log K_{ow}$) für α - bis δ -HCH beträgt 3,7 - 4,1. Bioakkumulation ist zu erwarten. In Fischen wurden Biokonzentrationsfaktoren bis in Be-

reiche von 10^4 beobachtet (UBA 1986). Die Anreicherung in Schwebstoffen fällt mit Schwebstoff-Wasser-Koeffizienten¹ von 530 (α -HCH), 1.600 (β -HCH) und 180 (γ -HCH) relativ niedrig aus (Wassergütestelle Elbe 1991).

Alle fünf Isomeren sind biologisch nicht leicht abbaubar. In natürlichen Gewässern ist HCH relativ stabil gegenüber physikalisch-chemischen Abbaureaktionen. Die HCH-Isomeren sind – in abgestuftem Maße – toxisch. γ -HCH ist gegenüber Säugern akut wie auch chronisch hoch toxisch, während z.B. β -HCH nur eine insgesamt geringe Toxizität aufweist.

Lindan (γ -HCH) ist auch für aquatische Organismen hoch giftig. Es wird von der MAK-Kommission als „Stoff mit krebserzeugender Wirkung, bei dem genotoxische Effekte keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen“, eingestuft (DFG 2002). Bruhn et al. (1999) zufolge bestehen bei γ -HCH deutliche Hinweise auf endokrine Wirkungen, wobei antiöstrogene Wirkungen zu dominieren scheinen. Lindan ist in die Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) eingeordnet. Es steht auf der Liste der POPs unter dem UN-ECE-Protokoll, aber noch nicht auf der Liste der POP-Konvention (Stockholm-Konvention, 2001). Es gehört als Stoffgruppe zu den „prioritär gefährlichen Stoffen“ der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG). HCH gilt auch als prioritäre Schadstoffgruppe der OSPAR-Liste (OSPAR 2002).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Die UQN nach WRRL in Binnenoberflächengewässern für HCH (Isomerengemisch) beträgt 0,02 $\mu\text{g/L}$ und ist damit strenger als das bisherige QZ nach 76/464/EWG bzw. die QN nach VO-WRRL für die Wasserphase (Gesamt-HCH, 0,05 $\mu\text{g/L}$). Darüber hinaus gibt es eine Reihe weiterer QZ (LAWA, Flussgebietskommissionen), die sich auf die Wasserphase, Schwebstoffe und das Sediment beziehen (sh. Übersicht 6.05.2).

Übersicht 6.05.2: Hexachlorcyclohexan – Bewertungsgrundlagen			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Hexachlorcyclohexan (HCH)	0,02 $\mu\text{g/L}$	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		0,05 $\mu\text{g/L}$ *	76/464/EWG; VO-WRRL
		0,3 $\mu\text{g/L}$ (A)	LAWA
		0,1 $\mu\text{g/L}$ (T)	LAWA
		0,1 (T, F, B)	IKSE
		0,003 $\mu\text{g/L}$ (A)	IKSE
		0,002 $\mu\text{g/L}$ (A)	IKSR
Schwebstoff	Hexachlorcyclohexan (HCH)	10 $\mu\text{g/kg}$ TS	IKSE
	Hexachlorcyclohexan (HCH), je Isomer	10 $\mu\text{g/kg}$ TS	ARGE Elbe
Sediment	Lindan (γ -HCH)	10 $\mu\text{g/kg}$ TS	IKSE
Klärschlamm	Lindan (γ -HCH)	1.000 $\mu\text{g/kg}$ TS	Schnaak 1995
		50 $\mu\text{g/kg}$ TS	LUFA Hameln 1997

* HCH-Gesamt, ohne direkten Einleitereinfluß, sonst 0,1 $\mu\text{g/L}$. (A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (B) Schutzgut Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen; (F): Schutzgut Fischerei; (T) Schutzgut Trinkwasserversorgung

¹ Verhältnis von mittlerer Schwebstoff- zu mittlerer Wasserkonzentration.

III.2 DDT/DDE/DDD

1. Umwelteinträge und -vorkommen

DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan) war jahrzehntelang weltweit das wichtigste Insektizid. Seine Hauptmetabolite sind DDE (Dichlordiphenyldichlorethen) und DDD (Dichlordiphenyldichlorethan). Alle drei Substanzen sind ubiquitär verbreitet. In der BRD wurde der DDT-Einsatz 1972 untersagt. In der DDR war die Verwendung von DDT in der Forstwirtschaft noch bis 1988 gestattet, in der EU ist es seit 1988 generell verboten.

Das als Insektizid verwendete technische DDT besteht hauptsächlich aus p,p'-DDT (65-80 Prozent) und o,p'-DDT (15-21 Prozent). Die Derivate DDD und DDE sind nur in geringer Konzentration in technischem DDT enthalten (BUA 1999). Bei den Umweltfunden von DDX treten andere Mengenverhältnisse der einzelnen Verbindungen auf, was mit unterschiedlichen Abbauraten, Stoffeigenschaften (Persistenz, Dampfdruck) und (bei Biota) Ausscheidungsraten zusammenhängt (BUA 1999). Hohe Anteile der Muttersubstanz DDT deuten auf Neueinträge hin.

Als Quelle für aktuelle Funde im aquatischen Bereich von DDT wird hauptsächlich Remobilisierung aus Sediment sowie Freisetzung aus Altlasten angenommen (vgl. Heinisch 2000). In Sedimenten treten allerdings weniger DDT, sondern primär DDT-Metabolite auf. Schulze et al. (2003) wiesen in Sediment-Kernen aus Berliner Gewässern insgesamt 17 DDT-Metabolite mit hoher Cytotoxizität nach. Die alleinige Bestimmung von DDT, DDE und DDD erfasst also nicht alle gewässerrelevanten DDX-Verbindungen. Nach dem Verbot wurde DDT in der Bundesrepublik in Einrichtungen der Alliierten weiterhin verwendet; dies ist als Eintragsquelle zu berücksichtigen (BUA 1999). Das DDT-Verbot hat in der Bundesrepublik zu einer deutlichen Reduktion der inneren DDT-Belastung (stabiles Abbauprodukt beim Menschen und damit Indikator ist p,p'-DDE) geführt, wobei Frauenmilch in Ostdeutschland wegen des dort späteren Verbots und der größeren Bedeutung von DDT als Insektizid (Ausbringungsmaximum 1984; vgl. Heinisch et al. 1993) relativ stärker belastet ist. In Umweltproben ist zumindest seit Ende der 80er Jahre jedoch kein genereller Trend zu weiterer Abnahme der Belastung mit DDT- und DDT-Metaboliten festzustellen (BUA 1999). Für Aal aus dem Rhein konstatieren Heinisch et al. 2000 zwischen 1983 und 1995 beim Summen-DDT zuerst einen Anstieg, dann in den 90er Jahren wieder deutlichen Rückgang. Die durchschnittliche Belastung (Mittelwerte) liegt hier zwischen <100 und 870 µg/kg Filet. Der Anteil des DDT am Verbindungsgemisch nimmt dabei bis 1993 zu und erreicht in einzelnen Fällen eine Größenordnung um 30 Prozent, was auf damalige Neueinträge hinweist. Ähnlich beim Main (Daten für 1985-1994), wo die Mittelwerte zwischen <100 und 680 µg/kg Filet lagen und ebenfalls in Einzelfällen Anfang der 90er Jahre hohe Anteile der Muttersubstanz gefunden wurden, die auf Neueintrag verwiesen. (Die genannten Durchschnitts-Belastungen liegen unter dem Grenzwert der RHmV für fettreichen Fisch, der 5 mg/kg Filet beträgt.)

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Die sechs im Rahmen der Orientierenden Messungen untersuchten DDX-Verbindungen (p,p'- und o,p'-DDT [Dichlordiphenyltrichlorethan]-, p,p'- und o,p'-DDD [Dichlordiphenyldichlorethan]-, p,p'- und o,p'-DDE [Dichlordiphenyldichlorethen]-Isomeren) haben eine geringe Wasserlöslichkeit (3 µg/L) und sind stark lipophil. Der

$\log K_{ow}$ für p,p'-DDT liegt bei 6-6,2 (Rippen 1992).² DDT ist bekannt für seine Persistenz und sein hohes Anreicherungsvermögen in der Nahrungskette. In Gewässern adsorbiert es bevorzugt an Feststoffe. Schwebstoff-Wasser-Verteilungskoeffizienten sind für p,p'-DDE zu 18.000 und für p,p'-DDD zu 29.000 bestimmt worden (Wassergütestelle Elbe 1991).

DDT ist in der Umwelt schwer abbaubar. Es wird generell von einem aeroben Abbaupfad DDT → DDE und einem anaeroben Abbaupfad DDT → DDD ausgegangen. DDE kann aber auch unter anaeroben Bedingungen gebildet werden. Die Abbauprodukte DDE und DDD sind beständiger als die Ausgangssubstanz (vgl Klöpffer 1996; Heberer/Dünnbier 1999). Die DDT-Abbauprodukte haben allesamt eine hohe Cytotoxizität und zeigen endokrine Aktivität, die isomerenspezifisch sein kann (Schulze et al. 2003); p,p'-DDE wirkt antiandrogen durch Antagonismus am Androgenrezeptor (Gülden et al. 1997). Zu DDT und seinen Derivaten liegt ein BUA-Stoffbericht vor (BUA 1999), der sie als Modellsubstanzen zur Beschreibung endokriner Wirkungen behandelt. Bekannt ist auch die durch DDT ausgelöste Störung des Kalkstoffwechsels bei fischfressenden Vögeln, die zu Eibruch und Reproduktionsschädigung führt (Übersicht zur Toxikologie von DDT: Fent 1998).

DDT, DDE, DDD sind in die Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) eingestuft. DDT gehört zu den 12 Stoffen der POP-Konvention (Stockholm-Konvention 2001).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für p,p'-DDT bestehen QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL von 0,01 µg/L; für Gesamt-DDT von 0,025 µg/L (nach 76/464/EWG und UQN nach WRRL).

Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	p,p'-DDT	0,01 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	DDT, DDD, DDE	je 0,001 µg/L (F)	IKSR
	DDT gesamt (Summe p,p',- DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT und o,p'-DDT)	0,025 µg/L	76/464/EWG; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
Schwebstoff	DDT, DDE, DDD	je 40 µg/kg TS	ARGE Elbe
Klärschlamm	DDT	100 µg/kg TS	Schnaak 1995
	DDE	2 mg/kg TS	
	p,p'-DDE	100 µg/kg TS	LUFÄ Hameln 1997
	o,p'-DDD	150 µg/kg TS	
	p,p'-DDD	100 µg/kg TS	

(F): Schutzgut Fischerei.

² Eganhouse und Pontolillo haben die Qualität von physikochemischen Stoffdaten anhand der Angaben zur Wasserlöslichkeit und zum $\log K_{ow}$ von DDT und DDE in einer großangelegten Studie überprüft und festgestellt, dass die von ihnen nachgewiesenen Originaldaten (62 Werte zur Wasserlöslichkeit und 100 Werte zum $\log K_{ow}$, davon 64 zu DDT und 36 zu DDE), die zwischen 1944 und 2001 veröffentlicht wurden, um mehr als zwei Größenordnungen streuen (Spanne beim $\log K_{ow}$ für DDT: 4,9-6,9, für DDE: 4,3-7,0). Die Angaben sind also unsicher. (Pontolillo/Eganhouse 2001; Eganhouse/Pontolillo 2002)

Darüber hinaus gibt es eine Reihe weiterer Zielvorgaben (Flussgebietskommissionen), die sich auf die Wasserphase und Schwebstoffe beziehen (sh. Übersicht 6.05.3).

III.3 Drine

Bei den Drinen handelt es sich um Cyclodien-Pestizide, die aus Hexachlorcyclopentadien hergestellt werden.

1. Umwelteinträge und -vorkommen

Die chlorierten Cyclodiene Aldrin, Dieldrin, Endrin und Isodrin sind Insektizide in verschiedenen Einsatzbereichen. Für sie besteht seit 1988 in der BRD ein vollständiges Anwendungsverbot als Pflanzenschutzmittel. Dieldrin ist schon seit 1971 nicht mehr zugelassen, Aldrin seit 1981 nicht mehr im Handel. Die Drine spielten mengenmäßig in der Vergangenheit keine so bedeutende Rolle (wie z.B. DDT). Die Produktion in der Bundesrepublik war lt. Koch (1995) seit den 60er Jahren rückläufig und wird für 1984 auf 2.500 t (Aldrin + Dieldrin) beziffert.

Durch die Persistenz und das Akkumulationsvermögen dieser Stoffe kommt es zu Rückstandsproblemen (so konnte beispielsweise Dieldrin in der Frauenmilch nachgewiesen werden). Die 1999 und 2000 auf Schadstoffe im Fett überprüften Aale aus hessischen Gewässern zeigten für Drine jedoch fast durchgängig keine positiven Befunde. Die BG lag 1999 bei 0,04 mg/kg Fett (Isodrin: 0,01), in 2000 bei 0,01 mg/kg Fett (Isodrin 0,04). In 2000 (n=19) wurden einmal Isodrin mit 0,05 mg/kg Fett und zweimal Dieldrin gefunden (0,06 mg/kg Fett). (ESWE 2003)

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Der log K_{ow} von Aldrin, Dieldrin und Endrin wird mit 5,7-6,5, 4,3-5,4 und 4,6 angegeben. Dem entsprechen hohe Biokonzentrationsfaktoren. In vitro wurde für Dieldrin, das auch biotisches Abbauprodukt von Aldrin ist und als extrem persistent gilt, östrogene Aktivität nachgewiesen. Aldrin wird als potentiell endokrin wirksam beurteilt. Aldrin und Dieldrin sind stark toxisch für Fische und Fischnährtiere. (Angaben nach Bruhn et al. 1999, Gülden et al. 1997, Koch 1995, Perkow/Ploss 1993, Rippen 1992.) Aldrin, Dieldrin und Endrin gehören der Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) an und stehen auf der Liste der 12 POPs der Stockholm-Konvention von 2001.

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Der Zielwert für die Summe der vier Drine beträgt 0,01 µg/L (QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL). Die IKSR-Zielvorgaben sind für alle vier Drine strenger (je 0,001 µg/l; vgl. Übers. 6.05.4).

Übersicht 6.05.4: Drine – Bewertungsgrundlagen			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Summe Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin	0,01 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL; UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin	je 0,001 µg/L (A, F)	IKSR

(A): Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; (F): Schutzgut Fischerei

III.4 Bromocyclen

1. Umwelteinträge und -vorkommen

Bromocyclen ist ein bis 1994 unter dem Namen „Alugan“ in der Veterinärmedizin eingesetztes Mittel zur Bekämpfung von Ektoparasiten bei Nutz- und Haustieren. Alugan kam hauptsächlich in Form von Bädern zur Anwendung, die vermutlich nach der Nutzung über die Kanalisation entsorgt wurden. Hersteller war das in Hessen ansässige Unternehmen Hoechst Roussel Vet. Alugan wurde aus Vorsorgegründen Mitte 1994 in Deutschland aus dem Handel genommen. Dass der Eintrag von Bromocyclen in die Oberflächengewässer vorzugsweise über die kommunalen Kläranlagen erfolgte, konnte durch mehrere Beobachtungen gezeigt werden (s.u.).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log K_{ow}$) von Bromocyclen wird mit 4,5 bzw. 5,9 angegeben. Bromocyclen ist nur schwer wasserlöslich. (Hoechst Roussel Vet 1996; Bethan et al. 1997).

Geyer et al. (1994) geben als Biokonzentrationsfaktoren für Fische Werte von 3.100 (bezogen auf das Naßgewicht) bzw. 65.000 (bezogen auf Lipid) an. Die Substanz hat demnach ein hohes Bioakkumulationspotential. Bei der Untersuchung von Lebensmitteln in der Bundesrepublik 1995-1998 wurde Bromocyclen in weniger als 10 Prozent der Fleischproben, aber in 10-50 Prozent der Fisch-Proben nachgewiesen. Das weist auf die Bedeutung der Gewässereinträge und die Bioverfügbarkeit von Bromocyclen in Gewässern (UBA 2001). Bethan et al. (1997), die Bromocyclen im Fett von Brassen und Forellen in der Stör (Schleswig-Holstein) Mitte der 90er Jahre nachgewiesen hatten, betonen die Bedeutung des Sediment-Gehalts an Bromocyclen als wichtigen Faktor für dessen langfristige Anreicherung in Fisch. Die Konzentrationen lagen zwischen 0,01 und 0,24 mg/kg Fett.

Für 1999 und 2000 liegen Werte für Bromocyclen im Fett und Filet von Aalen aus Hessen vor. Die BG lag 1999 bei 0,04, 2000 bei 0,02 mg/kg Fett. 1999 (n=18) wurde Bromocyclen in 6 Fällen mit Konzentrationen von <BG-0,13 mg/kg Fett gefunden, 2000 bei niedrigerer BG (n=19) in 16 Fällen mit Konzentrationen von <BG-0,06 mg/kg Fett. Auf das Filet bezogen ergaben sich folgende Bromocyclen-Gehalte: 1999 ein Drittel der untersuchten Aale (6 von 18) mit positivem Befund, Gehalte von 11-32 µg/kg FS. 2000 16 von 19 untersuchten Aalen mit positivem Befund, Konzentrationen zwischen 5 und 21 µg/kg FS (ESWE 2003).

Im Test auf leichte biologische Abbaubarkeit erwies sich Bromocyclen als nicht abbaubar (Hoechst Roussel Vet 1996). Dies steht in Einklang mit der chemischen Verwandtschaft zu anderen Chlorpestiziden, beispielsweise Dieldrin.

Bromocyclen muß als sehr toxisch für Fische eingestuft werden; der LC_{50} -Wert beträgt 80 µg/L. In verschiedenen Mutagenitätstests konnte kein mutagenes Potential festgestellt werden (Hoechst Roussel Vet 1996).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Zielvorgaben liegen nicht vor.

III.5 Endosulfan

1. Umwelteinträge und -vorkommen

Endosulfan, ebenfalls ein chloriertes Cyclodien, ist ein breit wirksames Insektizid und Akarizid (früherer Hersteller: die Hoechst AG in Hessen). Es stellt ein Gemisch aus α - und β -Endosulfan im Verhältnis 64:36 dar. Seit 1956 als Insektizid im Obst-, Gemüse-, Hopfen-, Wein- und Ackerbau sowie im Forst eingesetzt, befindet es sich in der Bundesrepublik seit 1993 nicht mehr im Handel (Schmidt/Gutsche 2000). Koch (1989) gibt für die alte Bundesrepublik eine Jahresproduktion von 2.500 t an. Das nicht mehr zugelassene Endosulfan ist jedoch verfügbar (z.B. Internet-Handel). Auf weitere Anwendung deuten der Nachweis in Obst aus dem Alten Land (1998, 1999) ebenso wie eine weitreichende Gewässer- und Fischvergiftung mit Endosulfan in der thüringischen Ilm (1998) hin (max. Gewässerkonzentration 28 $\mu\text{g/L}$; Quelle: Einleitung von Restbeständen von einem Maschinenwaschplatz einer Agrargenossenschaft) (NABU 2002).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Der $\log K_{ow}$ für Endosulfan wird mit 4,7 (α -) bzw. 4,8 (β -Endosulfan) angegeben, was auf Bioakkumulation verweist (Nagel 1997). In Oberflächengewässern liegt Endosulfan überwiegend in der Wasserphase vor (HLfU 1997). 1999 und 2000 wurden in Hessen Aale auf Endosulfan im Fett und Filet überprüft. Bei einer BG von 0,1 mg/kg (1999) bzw. 0,04 (2000) mg/kg Fett ergaben sich keine positiven Befunde. (ESWE 2003)

Die Substanz ist mit LC_{50} -Werten von 1,2-1,5 $\mu\text{g/L}$ für verschiedene Fisch-Species und 5,8 $\mu\text{g/L}$ für Daphnien aquatisch hochtoxisch (Rippen 1992). In vitro, jedoch nicht in vivo, wurde östrogene Wirkung von Endosulfan beobachtet (Gülden et al. 1997). Pflanzliches Abbauprodukt von Endosulfan ist Endosulfansulfat.

Einstufungen: gem. GefStoffV N („umweltgefährlich“) und R50/53 („Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben“); α - und β -Endosulfan: Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend). Endosulfan steht auf der Liste der „Prioritären Stoffe“ der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG) unter „zu prüfende prioritäre Stoffe“. Endosulfan gilt auch als prioritärer Schadstoff der OSPAR-Liste (OSPAR 2002).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Die UQN nach WRRL für Endosulfan beträgt 0,005 $\mu\text{g/L}$; zu älteren Qualitätszielen von LAWA und IKSR für die Wasserphase vgl. Übers. 6.05.5.

Übersicht 6.05.5: Endosulfan – Bewertungsgrundlagen			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Endosulfan	0,005 $\mu\text{g/L}$	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
		0,005 $\mu\text{g/L}$ (A)	LAWA
		0,1 $\mu\text{g/L}$ (T)	LAWA
		0,001 $\mu\text{g/L}$ (A)	IKSR

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

III.6 Methoxychlor/Heptachlor

1. Umwelteinträge und -vorkommen

Bei *Methoxychlor* handelt es sich um einen insektiziden Wirkstoff mit breitem Wirkungsspektrum. Er besitzt eine dem DDT sehr ähnliche Struktur. Wegen seiner deutlich geringeren Persistenz fand Methoxychlor nach dem DDT-Verbot als Substitut zeitweilig verstärkte Verwendung. Zwischen 1969 und 1989 wurden mehrere insektizide Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung der Kirschfruchtfliege, von Rapsschädlingen etc. mit Methoxychlor als Wirkstoff zugelassen. Das Auslaufen der Zulassung im Pflanzenschutzbereich war nicht mit gesundheitlichen Risiken begründet; Methoxychlor ist heute noch in Schädlingsbekämpfungsmitteln im nichtagrarischen Bereich im Einsatz (BgVV 2002). Methoxychlor, das auch in Textilschutzmitteln Verwendung findet, wird in Hausstaubproben nachgewiesen (UBA 2002).

Heptachlor ist ein nicht systemisch wirkendes Insektizid mit Kontakt- und Fraßgiftwirkung gegen eine breite Palette von Insekten in kultivierten und nicht kultivierten Böden und im Haushalt. Heptachlor ist in Deutschland seit 1980 (nach 79/117/EWG) verboten und steht auf der Liste der 12 POPs der Stockholm-Konvention (2001).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Im aquatischen Milieu wird Methoxychlor hauptsächlich im Sediment biologisch abgebaut; in Säugetieren sowie Fischen wird es relativ schnell metabolisiert, weswegen hier im Vergleich zu DDT eine deutlich schwächere Neigung zur Akkumulation besteht (BgVV 2002). Der $\log K_{ow}$ wird mit 4,7-5,1 angegeben (WHO/IPCS/ILO).

Die akute Fischtoxizität ist mit LC_{50} -Werten von 50-70 $\mu\text{g/L}$ hoch (Tomlin 1994). Die endokrine (östrogene) Wirkung von Methoxychlor bzw. seinen Abbauprodukten ist belegt (vgl. Gülden et al. 1997). Einstufung als sehr toxisch für aquatische Organismen (WHO/IPCS/ILO).

Heptachlor stellt ein starkes Fischgift dar (minimale $LC_{50} = 7 \mu\text{g/L}$; Tomlin 1994). Es liegen „Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung“ vor (DFG 2002). Der $\log K_{ow}$ wird mit 5,3-5,4 angegeben, was auf ausgeprägte Bioakkumulation hindeutet. Aufgrund seiner Persistenz und Akkumulationsfähigkeit ist Heptachlor u.a. im Fettgewebe von Säugetieren nachweisbar. Zur endokrinen Wirksamkeit von Heptachlor bzw. seinem persistenten Abbauprodukt Heptachlorepoxyd liegen keine Daten vor (Bruhn et al. 1999). Einstufung: N („umweltgefährlich“) und R50/53 („Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben“) (IPCS/BgVV).

Im Aalfett konnten beide Stoffe 1999 und 2000 nicht nachgewiesen werden (BG 1999 = 0,04, 2000 = 0,01 mg/kg Fett). (ESWE 2003)

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für *Heptachlor* besteht ein QZ nach 76/464/EWG bzw. eine Qualitätsnorm gem. VO-WRRRL von 0,1 $\mu\text{g/L}$ (vgl. Übers. 6.05.6).

Übersicht 6.05.6: Heptachlor – Bewertungsgrundlagen			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Heptachlor	0,1 $\mu\text{g/L}$	76/464/EWG; VO-WRRRL

III.7 Dichlorbenzonnitril

1. Umwelteinträge und -vorkommen

2,6-Dichlorbenzonnitril (Dichlobenil) ist ein Herbizid, das selektiv im Obst- und Weinbau sowie in höheren Dosen auch als Totalherbizid z.B. im Gartenbereich eingesetzt werden kann. Das Dichlobenil-Abbauprodukt 2,6-Dichlorbenzamid (2,6-Dichloranilin) gehört zu den häufig in Grundwasser nachgewiesenen PSM-Metaboliten. Insbesondere aus Baden-Württemberg werden Überschreitungen des Trinkwassergrenzwerts von 0,1 µg/L berichtet (TZW 2000). Aus diesem Grund wurde die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit Dichlobenil als Wirkstoff im März 2001 zuerst für ein Jahr, inzwischen bis zum Auslaufen der Zulassung (Ende 2004) ausgesetzt (BBA 2002a).

Bei 3,4-Dichlorbenzonnitril handelt es sich um ein Zwischenprodukt für die Pflanzenschutzmittelindustrie (Weiterverarbeitung im Ausland). Von den Dichlorbenzonnitrilen wird in der Bundesrepublik nur 3,4-DCBN, nicht 2,6-DCBN hergestellt. Die Jahresproduktion wird mit etwa 150 t angegeben (Bayer AG 2002).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

2,6-DCNB (Dichlobenil) ist mit LC₅₀-Werten von 7,8 mg/L (Daphnia) bzw. 6,4 mg/L (Regenbogenforelle) giftig für Wasserorganismen; der log K_{ow} beträgt 2,6-2,7. Damit ist Bioakkumulation unwahrscheinlich (IPCS/BgVV 1998; Streit 1991, IVA 2000). Das Dichlobenil-Abbauprodukt 2,6-Dichlorbenzamid wird als N („umweltgefährlich“) sowie R50/53 („Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben“) eingestuft. WGK: 3 (IPCS/BgVV 1998).

3,4-DCBN wird als R52/53 („Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben“) und als N („umweltgefährlich“) eingestuft. Bei einem logK_{ow} von 2,8 ist auch hier Bioakkumulation unwahrscheinlich. 3,4-DCNB ist nicht leicht abbaubar. Einstufung in WGK 2 (Bayer AG 2002).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Zielvorgaben liegen nicht vor.

IV.1 Hexachlorcyclohexan: Hessische Werte – Einzeldaten und Trends

IV.1.1 Hexachlorcyclohexan im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 2001-2003

1.1.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002/2003 konnte HCH in den sechs beprobten hessischen Gewässern (Main, Fulda, Lahn, Nidda, Rodau und Schwarzbach) nicht nachgewiesen werden (<BG 0,01 µg/L) mit Ausnahme einzelner Nachweise im Schwarzbach 2003 (α-, β- und γ-HCH: 0,01, einmal 0,02 µg/L).

1.1.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Die Vorgabe nach 76/464/EWG und VO-WRRL von 0,05 µg/L bzw. von 0,02 µg/L (UQN nach WRRL) ist damit eingehalten. Da die BG über den strengeren Zielvorgaben von IKSE und IKSR von 0,002 bzw. 0,003 µg/L (Schutzgut Aquatische Lebens-

gemeinschaften) liegt, ist die Einhaltung dieser Grenzwerte nicht zu beurteilen. Im Schwarzbach werden sie 2003 durch α -, β - und γ -HCH verletzt.

Vergleichswerte: 2001 lagen sämtliche Messwerte in Hessen (Gewässerüberwachung nach 76/464/EWG) unter der BG und den Zielvorgaben. 1992 hatte HCH in acht hessischen Oberflächengewässern oberhalb der BG von 0,01 $\mu\text{g/L}$ nur im Schwarzbach (α -, β - und γ -HCH, 0,01-0,04 $\mu\text{g/L}$), einmal im Main/Bischofsheim (0,01 $\mu\text{g/L}$, δ -HCH) und einmal in der Rodau (0,02 $\mu\text{g/L}$, γ -HCH) nachgewiesen werden können.

IV.1.2. Hexachlorcyclohexan im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2002

1.2.1 Die Ergebnisse 2002

HCH wurde im Schwebstoff 1994-2002 analysiert. Die Werte lagen 2002 mit wenigen Ausnahmen unterhalb der BG (vgl. Tab. 6.05.1). Die Ausnahmen betreffen einmal generell den (abwasserreichen) Schwarzbach, der für die einzelnen Isomere HCH-Gehalte zwischen 4 und 194 $\mu\text{g/kg TS}$ aufwies, sowie γ -HCH, das sich in vier der sechs Gewässer oberhalb der BG mit Werten zwischen 2 und 22 $\mu\text{g/kg TS}$ nachweisen ließ, wobei auch hier das Maximum im Schwarzbach gemessen wurde.

Tab. 6.05.1: Hexachlorcyclohexan im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2002 ($\mu\text{g/kg TS}$) (n=6)		
Parameter	„Normalwerte“	„erhöhte Werte“
α -HCH	<BG (1-2)	Schwarzbach: 16,6; 6,6
β -HCH	<BG (1-3)	Schwarzbach: 10,7; 28,3
γ -HCH	<BG (1-2)	Main/Bischofsheim: 3,47 Rodau/Mündung: 3,2; 3,7 Schwarzbach: 22,2; 6,2 Nidda: 1,6
δ -HCH	<BG (1-3)	Schwarzbach: 194,3; 15,4
ϵ -HCH	<BG (1-5)	Schwarzbach: 27,2; 4,1

1.2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994

1999 und 2000 wurden in Hessen 13 bzw. 14 Flüsse, 2001 die o.a. sechs Flüsse auf HCH beprobt. Die BG lag zwischen 0,5 und 5 $\mu\text{g/kg TS}$. HCH war nur im Schwarzbach nachweisbar (zwischen 7 und 27 $\mu\text{g/kg TS}$ für die einzelnen Isomere) sowie 1999 einmalig in der Dill (Mündung) mit Werten zwischen 16 und 115 $\mu\text{g/kg TS}$ für die einzelnen Isomere.

Seit 1994 liegt HCH generell unter der Nachweisgrenze (Ausnahmen: durchgehend der Schwarzbach sowie 1994 Rodau/Mündung). Die Sonderuntersuchung im Bereich Schwarzbach/Rodau für die Jahre 1995-2000 bestätigt das Ergebnis (generell n.n.; positive Befunde für alle Isomeren in Landgraben und Schwarzbach sowie dem Darmbach 1997/1998, γ -HCH auch in der Rodau, die nur 1995/1996 beprobt wurde). In den zurückliegenden Untersuchungen konnten die z.T. sehr hohen HCH-Schwebstoffwerte in Darmbach, Landgraben und Schwarzbach auf die HCH-Altlasten der Fa. I21 zurückgeführt werden (HLfU 1997 und 1999). Die IKA von I21 ist die einzige Kläranlage, in deren Abflusswasser 2003 sämtliche HCH-Isomeren gemessen werden konnten; sie wies sehr hohe HCH-Gehalte im Schwebstoff und Klär-

schlamm auf (Tab. 6.05.2 und 3). Bei der Quartalsbeprobung der Fulda (Hann. Münden) wurde HCH 1995 – 2001 nicht nachgewiesen, ebenso wenig in der Werra (Witzenhausen) 1995-1997.

1.2.3 Vergleichswerte und Trend

Bei den sechs seit 1994 durchgehend beprobten Oberflächengewässern lagen die HCH-Werte bis auf den Schwarzbach (fast) immer unter der BG. 2002 wurden in Main, Rodau und Nidda leicht erhöhte Werte oberhalb der BG von 2-4 µg/kg TS gemessen. Im Schwarzbach/Mündung – einziger Messort mit durchgehend positiven Befunden, der für eine Trendbewertung herangezogen werden kann – zeichnet sich seit 1994 eine sukzessive Minderung der HCH-Belastung im Schwebstoff für alle Isomeren ab, die mit einem allmählichen Ausbluten der verursachenden Altlast erklärt werden könnte. Zumeist liegen die Werte seit 1998 unter dem langjährigen MW. Aber auch im Schwarzbach waren die Werte 2002 gegenüber den Vorjahren wieder leicht erhöht (Extremwert bei δ-HCH 2002 von 194 bzw. 15 µg/kg TS; der MW 1994-2001 für δ-HCH betrug 30 µg/kg TS).

In den vorhergehenden Berichten angeführte Vergleichswerte aus anderen Bundesländern für 1994/1995 und 1999/2000 ergaben, dass die in hessischen Oberflächengewässern gemessenen HCH-Gehalte im Schwebstoff im gleichen Bereich liegen oder eher niedriger sind (HLfU 1997; HLUG 2003a).

1.2.4 Zielwertüberschreitungen

Die IKSE-Zielvorgabe von 10 µg/kg TS für HCH im Schwebstoff wurde 2002 generell eingehalten mit Ausnahme des Schwarzbachs, wo häufig Werte oberhalb der Zielvorgabe (bis zum 20-fachen) gemessen wurden. Dies galt in den zurückliegenden Jahren, soweit Messwerte vorliegen, generell für das Darmbach-Landgraben-Schwarzbach-Gewässersystem.

IV.1.3. Hexachlorcyclohexan im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1996-2003

1.3.1 HCH im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

2002 und 2003 war HCH im Abfluss von 9 KKA und 6 IKA mit zwei Ausnahmen oberhalb der BG von 0,01 µg/L nicht nachweisbar. Bei der KA Limburg wurde 2002 0,01 µg/L gemessen. Bei der IKA I21 (Altlastenstandort) traten 2003 im Abwasser sämtliche HCH-Isomeren auf: α-HCH mit 0,14, β-HCH mit 0,48, γ-HCH mit 0,19, δ-HCH mit 0,12 und ε-HCH mit 0,08 µg/L.

Vergleichswerte: In den Abwässern des kommunalen GW Köln-Stammheim wurde Lindan im Jahr 2002 in 2/3 der Ablauf-Proben nachgewiesen. Die BG lag bei 0,005 bzw. 0,05 µg/L. Die Maximalwerte im Ablauf betragen 0,018-0,13 µg/L, waren also höher als in den hessischen KKA und niedriger als bei der IKA I21 (MUNLV 2004).

1.3.2 HCH im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002

Bei den Kläranlagen beziehen sich die Schwebstoffanalysen nur auf das Jahr 2002. Bei den *kommunalen* KA war HCH (BG je nach Isomer zwischen 2 und 14 µg/kg TS) nur einmal nachweisbar (KA Ffm-Niederrad: α-HCH 4,2 µg/kg TS). Bei den *fünf* IKA lagen die Befunde für drei Betriebe stets unter der BG (2-10 µg/kg TS), bei zwei Be-

trieben dagegen regelmäßig oberhalb (sh. Tab. 6.05.2) mit Werten pro Isomer von 37 – 380 µg/kg TS.

Parameter	IKA mit niedrigen Belastungen	IKA mit hohen Belastungen
α-HCH	<BG (2-4)	I12: 226,5
β-HCH	<BG (2-7)	I12: 43,0; I21: 380,0
γ-HCH	<BG (2-6)	I12: 37,1; I21: 104,0
δ-HCH	<BG (2-10)	I12: 71,2; I21: 246,0
ε-HCH	<BG (3-10)	I12: 128,7; I21: 85,3

1.3.3 HCH im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

Die Ergebnisse 2002

Die Klärschlammanalysen auf HCH aus dem Jahr 2002 ergaben bei den *kommunalen* KA keine positiven Befunde (BG je nach Isomer 2-11 µg/kg TS). Bei den *industriellen* Schlämmen waren auch hier drei der fünf Betriebe ohne positiven Befund, bei zweien (I21 und I12) lagen die Werte dagegen bei einigen hundert µg/kg TS, im Extrem (δ-HCH, I21) im mg/kg TS-Bereich (vgl. Tab. 6.05.3).

Parameter	IKA mit niedrigen Belastungen	IKA mit hohen Belastungen
α-HCH	<BG (2-4)	I12: 172,6; 124-257
β-HCH	<BG (2-7)	I12: 41; I21: 582; 195-433*
γ-HCH	<BG (2-6)	I12: 21; I21: 438; 112- 221*
δ-HCH	<BG (2-10)	I12: 107; I21: 3.208; 1.678-5.670*
ε-HCH	<BG (3-10)	I12: 124,8; I21: 405; 158-400*

* Spanne der Ergebnisse einer 4-fach-Bestimmung (Quantifizierung nur unzureichend reproduzierbar)

Vergleich mit den Befunden von 1995-2001 bei kommunalen Klärschlämmen: In hessischen kommunalen Klärschlämmen trat HCH in den vorhergehenden Jahren fast nie auf. Die BG schwankte allerdings je nach Isomer und Jahr zwischen 1 und im Maximum 62 µg/kg TS (δ-HCH, 1998). Nur γ-HCH wurde in Schlämmen zweier KA (Ffm-Niederrad 1995, 1997; Ffm-Sindlingen 1995, 1997 und 1998) mit 16-71 µg/kg TS nachgewiesen.

1.3.4 Zielwertüberschreitungen

Der von Schnaak (1995) vorgeschlagene Normwert von 1.000 µg/kg TS wurde von den kommunalen Klärschlämmen ebenso eingehalten wie der niedersächsische Richtwert von 50 µg/kg TS (fünffacher Medianwert). Der letztgenannte Wert war auch Mitte der 90er Jahre nur ein einziges Mal überschritten worden (Ffm-Sindlingen, 1995).

IV.2 DDX (DDT, DDD, DDE): Hessische Werte – Einzeldaten und Trends

IV.2.1 DDT im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1992

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurde DDT 1992 im Oberflächenwasser gemessen. Die Konzentrationen von o,p'- und p,p'-DDT betragen an allen Probenahmestellen <BG (0,01 µg/L), lagen also unter den entsprechenden Qualitätsanforderungen (QZ nach 76/464/EWG, QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL von 0,01 µg/L für p,p'-DDT und 0,025 µg/L für DDT gesamt; vgl. Übers. 6.05.3). Ob auch die IKSR-Vorgabe von 0,001 µg/L eingehalten wurde, kann wegen der höheren BG nicht beantwortet werden.

IV.2.2 DDX im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2002

2.2.1 Die Ergebnisse 2002

p,p'-DDT, p,p'-DDE und p,p'-DDD wurden 2002 in allen sechs beprobten Gewässern nachgewiesen. Die Konzentrationen lagen i.d.R. unter 10 µg/kg TS; nur im Schwarzbach wurden fast immer erhöhte Konzentrationen um 20 µg/kg TS gemessen (vgl. Tab. 6.05.4). Werte zwischen 10 und 15 µg/kg TS traten gelegentlich in Rodau und Nidda auf. Die o,p'-DDX-Verbindungen waren oberhalb der BG mit Ausnahme von o,p'-DDD im Schwarzbach (7,5 bzw. 8,1 µg/kg TS) nicht nachweisbar. Die Dominanz der p,p'- gegenüber den o,p'-Isomeren im Schwebstoff hängt mit dem hohen Anteil der p,p'-Isomeren im technischen DDT und dem größeren Dampfdruck der o,p'-Isomeren zusammen. Bei den p,p'-Isomeren sind, gemessen an den Mittelwerten, DDE und DDD jeweils etwas stärker vertreten als DDT, was angesichts ihres geringen Ausgangsgehalts im technischen DDT darauf hinweist, dass es sich um Abbauprodukte handelt. DDT als Ausgangssubstanz bleibt aber in beachtlichem Anteil nachweisbar, wenn man die Schwebstoffproben z.B. mit Sedimentfunden vergleicht, bei denen DDE und DDD gegenüber dem meist nicht mehr nachweisbaren DDT dominieren (Schulze et al. 2003).

Tab. 6.05.4: DDX im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern 2002 (µg/kg TS) (n=14)

Parameter	BG	Werte <BG	Messwerte	Gewässer mit Messwerten >10 µg/kg TS
p,p'-DDT	1-3	2	<2-17,6; MW: 5,9	Rodau: 12,5/15,1; Schwarzbach: 17,6
o,p'-DDT	1-5	14	<BG	
p,p'-DDE	1	-	2-18,6; MW: 6,4	Nidda: 10,1; Schwarzbach: 18,6; 17,9
o,p'-DDE	1	14	<BG	
p,p'-DDD	1-2	2	<1-23; MW: 6,1	Schwarzbach: 23; 22,3
o,p'-DDD	1-2	12	<BG-8,1	

2.2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994 und Trend

Die Werte für 2002 liegen in der gleichen Größenordnung wie die Befunde aus den Vorjahren seit 1994. Bei allen Parametern und Gewässern mit positiven Befunden (p,p'-DDX sowie o,p'-DDD; bei p,p'-DDE alle sechs Gewässer) lässt sich im Zeitvergleich kein Trend ablesen.

Die Sonderuntersuchung im Bereich Schwarzbach/Rodau für 1995 bis 2001 ergab für alle Verbindungen positive, deutlich höhere Befunde:

- DDT: o,p'-DDT wurde gelegentlich nachgewiesen mit Werten <BG-13 (Maximum 1999); p,p'-DDT war fast überall nachweisbar, Werte zwischen <BG und 112 (1999) µg/kg TS (Extremwert 312 µg/kg TS 1996 im Ablauf der Air Base);
- DDE: o,p'-DDE <BG-5,5 µg/kg TS (Rodau 1998); p,p'-DDE überall nachweisbar, Werte bis zu 82 µg/kg TS (Ablauf Air-Base 1996);
- DDD: beide Isomere überall nachweisbar, Werte für o,p'-DDD von <BG-85, für p,p'-DDD bis max. 213 µg/kg TS.

Sieht man von einzelnen Extremwerten im Ablauf der Air-Base 1996 ab, so ist auch im Rahmen der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchungen keine wesentliche Veränderung in den DDX-Konzentrationen im Schwebstoff festzustellen. Die höheren p,p'-DDT-Werte im Vergleich zu p,p'-DDE und p,p'-DDD im Hengstbach und bei der Air-Base verweisen auf Neueinträge von DDT (vgl. HLfU 1999), während z.B. in zwei weiteren stark DDX-belasteten Gewässern, dem Gundbach und dem Geräthsbach (Mündung), die Abbauprodukte jeweils bereits über die p,p'-DDT-Gehalte dominieren.

Bei der Quartalsbeprobung der Fulda (Hann. Münden) 1995 – 2001 wurde p,p'-DDE fast immer nachgewiesen (Konzentrationen <1,6-3,6 µg/kg TS), p,p'-DDD nur in wenigen Fällen (1,4-2,7 µg/kg TS). Die anderen DDX-Verbindungen wurden nicht gefunden.

2.2.3 Vergleichswerte

Schwebstoff-Vergleichswerte aus den Jahren 1998 bis 2000 (Elbe, Vereinigte Mulde, zusammengestellt in HLUG 2003a) lagen z.T. in der Größenordnung der in der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung gefundenen Werte und damit i.d.R. deutlich höher als die Befunde in den anderen hier angeführten hessischen Oberflächengewässern.

2.2.4 Zielwertüberschreitungen

Die Zielvorgabe von 40 µg/kg TS für DDT, DDE und DDD im Schwebstoff (ARGE Elbe) wurde 2002 in den sechs beprobten Gewässern in keinem Fall überschritten. 1999-2001 ergaben die Beprobungen im Rahmen der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung in den dortigen Gewässern z.T. Werte deutlich über der Zielvorgabe:

- im Hengstbach bei Zeppelinheim (p,p'-DDT und p,p'-DDE) um das 1,5 - 3-fache erhöht,
- im Ablauf der Air-Base (alle drei p,p'-DDX) bis zum 2-fachen und
- im Gundbach oberh. Geräthsbach (alle drei p,p'-DDX sowie o,p'-DDD) um das 1,5 - 3,5-fache.
- Im Sediment des Geräthsbachs (p,p'-DDT, p,p'-DDD) wurde die 40 µg-Zielvorgabe leicht überschritten.

Im längerfristigen Vergleich seit 1995 haben sich hier keine grundsätzlichen Veränderungen ergeben.

IV.2.3 DDX im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1992-2002

2.3.1 DDT im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002

Das Ablaufwasser von neun kommunalen und sechs industriellen Kläranlagen wurde 2002 auf p,p-DDT untersucht. Sämtliche Wasserproben waren negativ (BG: 0,01 µg/L).

Vergleichswerte: 1992 war p,p'-DDT im Ablauf von 12 kommunalen und sechs industriellen KA ebenfalls nicht gefunden worden (BG wie 2002 0,01 µg/L). Nur in einem Fall hatte o,p'-DDT mit 0,02 µg/L bestimmt werden können (KA Fulda-Gläserzell 1992).

2.3.2 DDX im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002

Bei den neun kommunalen KA traten die DDT-Verbindungen im Schwebstoff nicht oder nur in relativ wenigen Fällen auf (vgl. Tab. 6.05.5). Wesentliche Ausnahme: p,p'-DDE als Hauptabbauprodukt von DDT war stets nachweisbar (MW: 17 µg/kg TS bei einer Spanne von 6,8-37,8 µg/kg TS). Insgesamt war ein knappes Drittel aller Proben positiv. Dies verweist darauf, dass im kommunalen Bereich nach wie vor DDT bzw. DDT-Abbauprodukte in KA und aus ihnen in Gewässer eingetragen werden. Dabei reichen Einzelwerte an die Größenordnung der 40 µg-Zielvorgabe der IKSR heran, was bei kleinen, zeitweilig in hohem Maße aus Abwässern gespeisten Gewässern nicht ohne Belang ist. (Der 40 µg/kg TS-Wert wurde in der Summe der p,p'- und o,p'-Isomeren von DDD nicht erreicht, da die in Tab. 6.05.5 angeführten Spitzenwerte in verschiedenen KKA auftraten.)

Im Schwebstoff der sechs IKA waren DDT-Verbindungen nicht nachweisbar (Ausnahme: I13 mit 7,1 µg/kg TS o,p'-DDE).

Tab. 6.05.5: DDX im Schwebstoff kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 2002 (Abfluss; µg/kg TS)

Parameter	Kommunale KA (n=9)			Industrielle KA (n=6)
	BG	Anzahl Werte >BG	Messwerte	
p,p'-DDT	3-12	3	6,5-9,4	<BG (3-17)
o,p'-DDT	3-7	-		<BG (1-5)
p,p'-DDE	1-3	9	9,4-37,8 (MW: 17,4)	<BG (1-3)
o,p'-DDE	1-3	-		<BG (2-5); I13: 7,1
p,p'-DDD	3-15	3	5,9-11,4	<BG (2-40)
o,p'-DDD	3-7	2	15,4-30,8	<BG (2-9)

2.3.3 DDX im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

Die Ergebnisse 2002

Die DDT-Verbindungen traten im Klärschlamm der kommunalen KA nach gleichem Verteilungsmuster auf wie im Schwebstoff: p,p'-DDE war stets nachweisbar in Konzentrationen zwischen 6,8 und 25,4 µg/kg TS (MW: 12 µg/kg TS). Die übrigen DDT-Verbindungen konnten nur in vier Fällen (p,p'-DDT, p,p'-DDD und zweimal o,p'-DDD) mit Werten von 8-10 µg/kg TS bestimmt werden (BG zwischen 2 und 13 µg/kg TS).

Bei den industriellen Klärschlamm (BG 1-11 µg/kg TS) wurde nur einmal p,p'-DDE (I31) gefunden.

Parameter	Kommunale KA (n=9)			Industrielle KA (n=6)
	BG	Anzahl Werte >BG	Messwerte	
p,p'-DDT	2-13	1	9,8	<BG (3-11)
o,p'-DDT	2-10	-		<BG (2-12)
p,p'-DDE	1-2	9	6,8-25,4 (MW: 12,4)	<BG (1-5); I31: 5,7
o,p'-DDE	1-2	-		<BG (2-5);
p,p'-DDD	2-8	1	9,4	<BG (3-10)
o,p'-DDD	2-6	2	7,9-10,4	<BG (3-7)

MW: Mittelwert

Vergleich mit den Befunden von 1995-2001 bei kommunalen Klärschlamm:

Die Befunde entsprechen hinsichtlich Verteilungsmuster und Konzentrationen den Ergebnissen der Klärschlammbehebungen seit 1995. Die p,p'-DDE-MW bewegten sich 1995 bis 2001 zwischen 14 (1999) und 32 (1998) µg/kg TS, ohne dass ein Trend erkennbar wäre.

2.3.4 Zielwertüberschreitungen, Vergleichswerte

In kommunalen Klärschlamm aus Sachsen-Anhalt (23 Proben, ohne Angabe des Probenahmejahres) fanden sich bei einer z.T. recht hohen BG (BG 1-103 µg/kg TS) in der Hälfte der Proben DDX-Verbindungen. Daran gemessen sind die hessischen Werte nicht auffällig – ähnlich wie bei den Schwebstoffwerten aus Oberflächengewässern.

Die von Schnaak (1995) und Niedersachsen (LUFH Hameln 1997) vorgeschlagenen Normwerte bzw. Richtwerte für eine „wesentliche Überschreitung“ (zwischen 100 und 2.000 µg/kg TS für DDT, DDE und DDD, vgl. Übers. 6.05.3) wurden in keiner KA erreicht bzw. überschritten.

IV.3 Drine: Hessische Werte – Einzeldaten und Trends

IV.3.1 Drine im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1992

Im Rahmen der orientierenden Messungen wurden Aldrin, Dieldrin, Endrin und Isodrin 1992 im Oberflächenwasser gemessen. Die Konzentrationen aller vier Drine waren an allen Probenahmestellen jeweils <BG (0,01 µg/L). Da die BG für die Einzelverbindungen hier gerade so groß ist wie die Qualitätsanforderung für die Summe der vier Drine, kann anhand dieser Messdaten allerdings nicht sicher gesagt werden, ob die Vorgabe von 0,01 µg/L (QZ nach 76/464/EWG, QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL) oder die strengere IKSR-Vorgabe von 0,001 µg/L eingehalten wurden. Aber: Bei der Beprobung hessischer Fließgewässer 2001 (Hess. Gewässerschutzprogramm gefährliche Stoffe) lagen die Werte für die *Einzelsubstanzen* jeweils unter der BG von 0,01 µg/L (HLUG 2001).

Zum Vergleich: Im Rhein wurde die IKSR-Zielvorgabe von 0,001 µg/L (Schutzgut Fischerei) in den Jahren 1990-2000 regelmäßig eingehalten (IKSR 2002).

IV.3.2 Drine im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2002

3.2.1 Die Ergebnisse 2002

Alle vier Drine konnten 2002 im Schwebstoff der sechs beprobten Oberflächengewässer nicht nachgewiesen werden. Die BG betrug für Aldrin, Dieldrin und Isodrin 1-2 bzw. 3 µg/kg TS; für Endrin war sie mit 6-158 µg/kg TS dagegen sehr viel höher.

3.2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994

Die vier Drine konnten bei den Schwebstoffuntersuchungen 1994 bis 2001 einschl. Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau ebenfalls nicht nachgewiesen werden (mit Ausnahme eines positiven Werts für Dieldrin von 5,5 µg/kg TS 1998 im Sediment des Ablaufs der Air Base). Auch hier lag für Endrin die BG mit 10-284 µg/kg TS (Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau: bis zu 411 µg/kg TS) sehr hoch. Für die anderen Drine betrug sie in diesen Jahren 0,5-5 bzw. 6 (Aldrin, Dieldrin) und 0,6-9 (Isodrin) µg/kg TS.

3.2.3 Zielwertüberschreitungen; Vergleichswerte

Es liegt keine Zielwerte für Drine im Schwebstoff vor.

Zur Bewertung wird hilfsweise die IKSZ-Zielvorgabe von 0,001 µg/L für die Einzelverbindungen im Wasser herangezogen. Diese Zielvorgabe wird bei den in Gewässern überwiegend schwebstoffgebundenen Drinen eingehalten, wenn der Drine-Gehalt im Schwebstoff unter 40 µg/kg TS liegt (Annahme: 25 mg/L Schwebstoffgehalt; vgl. HlfU 1999). Die vier Drine konnten 2002 und in den Vorjahren wie o.a. in keinem Fall nachgewiesen werden, wobei die BG für Aldrin, Dieldrin und Isodrin bei max. 9 µg/kg TS lag, im Fall von Endrin aber bei bis zu 284 µg/kg TS (in der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau bei bis zu 411 µg/kg TS). Insofern ist eine definitive Aussage über Einhaltung der Zielvorgabe nicht möglich. Die in einigen Fällen beobachtete leichte Anreicherung von Isodrin bzw. Dieldrin in Aalfett (vgl. HLUG 2003a) verweist auf die Bioverfügbarkeit dieser Drine in einzelnen hessischen Gewässern. Der Grenzwert der RHmV für die Summe von Aldrin und Dieldrin von 0,2 mg/kg Fett wurde deutlich unterschritten.

Die in HlfU 1997 angeführten Vergleichswerte aus Donau, Rhein und Neckar für 1994 und die Weser 1995 ergaben i.d.R. Befunde unterhalb der jeweiligen BG (meist 2-5 µg/kg TS); nur in wenigen Proben war Aldrin bis zu 9 µg/kg TS nachweisbar.

IV.3.3 Drine im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1996-2003

3.3.1 Drine im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002 und 1992

Alle vier Drine waren 2002 bei einer BG von 0,01 µg/L (Aldrin, Dieldrin) bzw. 0,005 µg/L (Endrin, Isodrin) im Ablaufwasser der neun kommunalen und sechs industriellen KA nicht nachweisbar. 1992 wurden die Drine im Ablauf von 12 kommunalen KA und sechs industriellen KA bei einer BG von 0,01 µg/L ebenfalls nicht gefunden, mit Ausnahme eines Betriebes (Hoechst Hauptwerk: Dieldrin 0,09, Endrin 0,2 und Isodrin 0,04 µg/L).

3.3.2 Drine im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002

Ebensowenig nachweisbar waren die Drine 2002 im Schwebstoff aus dem Kläranlagenablauf der kommunalen und industriellen KA. Dabei bleibt allerdings die hohe BG für Endrin zu beachten (KKA: 54-398 µg/kg TS; IKA: 66-239 µg/kg TS). Bei den anderen Drinen lag die BG zwischen 2 und 8 µg/kg TS.

3.3.3 Drine im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen 1995-2002

Die Ergebnisse 2002 und 1995-2001

Alle vier Drine waren gleichfalls 2002 und in den Vorjahren (1995-2001) in den Klärschlämmen der KKA und IKA nicht nachweisbar. Die Bestimmungsgrenzen können nachstehender Tab. 6.05.7 entnommen werden.

Parameter	Kommunale KA 2002	Industrielle KA 2002	Kommunale KA 1995-2001
Aldrin	<1-4	<1-4	<1-37
Dieldrin	<2-7	<1-10	<1-54
Endrin	<43-211	<5-181	<2-335
Isodrin	<2-8	<1-7	<1-42

IV.4 Bromocyclen: Hessische Werte – Einzeldaten und Trends

IV.4.1 Bromocyclen im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2002

4.1.1 Die Ergebnisse 2002

Im Schwebstoff der sechs zweifach beprobten Oberflächengewässer (Main, Nidda, Rodau, Schwarzbach, Fulda und Lahn) wurde Bromocyclen bei einer BG von 1 µg/kg TS i.d.R. nicht mehr nachgewiesen, mit Ausnahme von Schwarzbach (1,2/1,2 µg/kg TS) und Rodau (-/1,1 µg/kg TS).

4.1.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994 und Trend

In den Schwebstoffproben hessischer Oberflächengewässer wurde 1994-96 an fast allen der 10 bis 13 Probenahmestellen Bromocyclen nachgewiesen (unter 1 µg/kg TS lag lediglich der Schwebstoffwert von Rhein und Main/Seligenstadt). In den meisten Gewässern wurden Werte von 1-14 µg/kg TS gemessen. Konzentrationen von 20-35 µg/kg TS kamen teilweise in den Flüssen mit hohem Abwasseranteil vor (Schwarzbach, Rodau, Nidda und Lahn).

Mit Bromocyclen haben wir das Beispiel einer deutlich abklingenden Belastung. 1994-1996 lag lagen die Mediane bzw. Mittelwerte zwischen 16 und 2 µg/kg TS, seitdem unter der BG. Die Werte im am stärksten belasteten Schwarzbach verminderten sich von 35 µg/kg TS (1994) auf 1,2 µg/kg TS (2002). 1999-2001 war Bromocyclen im Schwebstoff noch gelegentlich im Bereich von <BG – 4,2 µg/kg TS aufgetreten (Funde u.a. in Main, Schwarzbach, Rodau), bei der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau bis zu 5,2 µg/kg TS.

4.1.3 Vergleichswerte

Schwebstoff-Vergleichswerte liegen nicht vor. Das Fischmonitoring hatte, wie oben dargelegt, auch für 1999 und 2000 Bromocyclen im Fett und Filet von Aalen nachgewiesen (ESWE 2003). Der Bromocyclen-Grenzwerte der RHmV von 0,01 mg/kg FS wurde 1999 bei 33 Prozent, 2000 bei 19 Prozent der untersuchten Aale aus hessischen Oberflächengewässern überschritten. (Ältere Vergleichswerte: Rhein-Aale 1995, 11 Prozent mit Überschreitung des Grenzwertes; Main-Aale 1996, 63 Prozent, Aale aus der unterfränkischen Sinn 1996: 23 Prozent; Aale aus der unterfränkischen Baunach: 80 Prozent – Daten nach HLFU 1997). Bromocyclen ist insofern, trotz der abnehmenden Konzentrationen im Schwebstoff, weiter bioverfügbar. Die Schwebstoffgehalte liegen um mehrere Zehnerpotenzen unter den Fischtoxizitätswerten.

IV.4.2 Bromocyclen im Ablauf (Schwebstoff) und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1996-2003

4.2.1 Bromocyclen im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002

In acht von neun kommunalen und zwei von fünf industriellen Kläranlagen wurde Bromocyclen im Schwebstoff (Abfluss) gefunden (BG: 1 µg/kg TS). Die Werte lagen bei den KKA zwischen <BG und 13,8 µg/kg TS, der MW betrug 7,2 µg/kg TS. Bei den industriellen KA wurden einmal 4,3 µg/kg TS (I11) und einmal 52,7 µg/kg TS (I12) gemessen. Diese Befunde zeigen, dass insbesondere kommunale sowie einzelne industrielle Kläranlagen nach wie vor Eintragsquellen von Bromocyclen in Oberflächengewässer sind.

4.2.2 Bromocyclen im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

Die Ergebnisse 2002

Bromocyclen fand sich, wie beim Schwebstoff, auch im Klärschlamm bei acht von neun KKA und bei zwei von sechs IKA. Bei den KKA reichten die positiven Befunde von 2,2 bis 16 µg/kg TS (MW: 6,6 µg/kg TS); bei den IKA betrug sie 1,1 (I11) bzw. 61 µg/kg TS (I12). I12 ist, wie sich schon beim Schwebstoff gezeigt hatte, die größte Punktquelle für Bromocyclen.

Vergleich mit den Befunden von 1995-2001 bei kommunalen Klärschlämmen:

Den abklingenden Bromocyclen-Gehalt im kommunalen Klärschlamm dokumentiert anhand der Mittelwerte die Tab. 6.05.8. Seit 1999 treten nur noch geringe Konzentrationen auf. Die Tab. lässt aber auch erkennen, dass neun Jahre, nachdem Bromocyclen aus dem Handel genommen wurde, immer noch Einträge in Kläranlagen (und aus diesen in die Oberflächengewässer, wie die Schwebstoffdaten zeigten) erfolgen.

Tab. 6.05.8 Bromocyclen im Klärschlamm hessischer kommunaler Kläranlagen 1995-2002 (Mittelwerte, µg/kg TS)

Jahr	1995	7/1996	9-10/1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Mittelwert	168	66	113	87	61	18	17	17	7
Anzahl der Messwerte	8	8	10	9	9	9	9	9	9

IV.5 Endosulfan: Hessische Werte – Einzeldaten und Trends

IV.5.1 Endosulfan im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1992 und 2002/2003

Wasserproben hessischer Oberflächengewässer wurden 1992 und 2002/2003 im Rahmen der Orientierenden Messungen auf Endosulfan überprüft. Bei einer BG von 0,01 µg/L waren beide Isomere dieses Insektizids nicht nachweisbar.

Diese BG liegt oberhalb der UQN nach WRRL von 0,005 µg/L sowie der Schutzwerte für Aquatische Lebensgemeinschaften von 0,001 (IKSR) bzw. 0,005 µg/L (LAWA). Insofern bleibt offen, ob diese Zielwerte eingehalten wurden.

Zum Vergleich: Bei den Messstellen der LAWA wurde bundesweit im Zeitraum 1996-1998 die Zielvorgabe von 0,005 µg/L bei β-Endosulfan in 10-25 Prozent der Fälle, bei α-Endosulfan in mehr als 25 Prozent der Fälle überschritten.

IV.5.2. Endosulfan im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2001

5.2.1 Schwebstoffwerte 1994-2001

α- und β-Endosulfan wurden im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer von 1994 bis 2001 regelmäßig überprüft, konnten aber nie oberhalb der BG nachgewiesen werden (mit Ausnahme eines Falles: Hengstbach 1999, 24 µg/kg TS). Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die BG bis 1999 Werte zwischen 1 und im Maximum 48 µg/kg TS erreichte, also hoch lag. 2000/2001 war sie etwas niedriger (max. 11 µg/kg TS).

5.2.2 Vergleichswerte

Einer Aufstellung von Vergleichswerten in HLFU 1997 zufolge wurde Endosulfan schwebstoffgebunden in Donau, Rhein, Neckar, Weser und Werra 1994/95 fast nie nachgewiesen; vereinzelt traten Gehalte bis zu 10 µg/kg TS auf.

IV.5.3 Endosulfan im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1995-2003

5.3.1 Endosulfan und Endosulfansulfat im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 1992 und 2002/2003

Im Ablaufwasser der untersuchten neun kommunalen und sechs industriellen Kläranlagen traten beide Endosulfan-Isomere 2002/2003 nicht oberhalb der BG von 0,01 µg/L auf. Gleiches gilt für das pflanzliche Endosulfan-Abbauprodukt Endosulfansulfat (BG: 0,05 µg/L). 1992 hatte Endosulfan im Ablauf von zwölf kommunalen und sechs IKA ebenfalls nicht oberhalb der BG von 0,01 µg/L nachgewiesen werden können.

5.3.2 Endosulfan im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 2002

Bei neun *kommunalen Kläranlagen* konnte Endosulfan 2002 im Schwebstoff des KA-Ablaufs nicht nachgewiesen werden (BG: 5-15 µg/kg TS). Bei vier von fünf untersuchten *industriellen Kläranlagen* war dies ebenso (BG: 4-11 µg/kg TS), während bei einer (I12) 334,5 µg Endosulfan pro kg TS gemessen wurden.

5.3.3 Endosulfan im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen 1995-2002

1995-2002 wurde Endosulfan im Klärschlamm von acht bis zehn kommunalen KA nicht gefunden. Auch hier ist allerdings die teilweise sehr hohe BG (meist bis ca. 30, im Maximum bis 86 µg/kg TS) zu berücksichtigen. In zwei von sechs untersuchten Industrieschlämmen wurde Endosulfan 2002 dagegen gefunden (I12: α-Endosulfan mit 743, β-Endosulfan mit 424 µg/kg TS; I11: α-Endosulfan mit 96, β-Endosulfan mit 52 µg/kg TS).

IV.6 Methoxychlor/Heptachlor: Hessische Werte – Einzeldaten und Trends

IV.6.1 Methoxychlor/Heptachlor im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1996-2002

6.1.1 Die Ergebnisse 2002

In den sechs jährlich zweimal beprobten Gewässern war *Methoxychlor* nicht nachweisbar, wobei allerdings eine störungsbedingt hohe BG von 2-28, in drei Fällen bis 99 µg/kg TS zu berücksichtigen ist. *Heptachlor* überschritt normalerweise die BG von 1 µg/kg TS nicht und war nur im Schwarzbach mit 1,4/1,1 µg/kg TS geringfügig nachweisbar.

6.1.2 Vergleich mit den Befunden seit 1996

Beide Verbindungen traten im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer seit Beginn der Messungen 1996 faktisch nicht auf (12-13 beprobte Oberflächengewässer, vierteljährliche Proben aus Werra [1996-1997] und Fulda [1996-2001], Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau). Heptachlor wurde einmal 1998 mit 12,6 µg/kg TS im schwebstoffbürtigen Sediment des Ablaufs der Air Base und Methoxychlor einmal im Schwebstoff der Fulda gefunden (32,2 µg/kg TS, 1999). Auch hier muss einschränkend auf eine z.T. sehr hohe BG für Methoxychlor von bis zu 213 µg/kg TS hingewiesen werden, die die Aussagekraft der Messbefunde einschränkt.

6.1.3 Vergleichswerte

In HLFU 1997 werden einige wenige Vergleichswerte (Schwebstoff-Gehalte) von Mitte der 90er Jahre berichtet. Maximalwerte in der Werra betragen 1995 0,2 µg/kg TS für Methoxychlor und 3,4 µg/kg TS für Heptachlor. In Baden-Württemberg wurde bei 12 Proben von 6 Probenahmeorten 1994/95 in zwei Fällen 2 bzw. 6 µg/kg TS Heptachlor nachgewiesen. Die hessischen Werte sind vergleichbar und nicht auffällig.

IV.6.2 Methoxychlor/Heptachlor im Ablauf (Schwebstoff) und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1996-2002

6.2.1 Methoxychlor/Heptachlor im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002

Beide Verbindungen waren im Schwebstoff von neun kommunalen (BG: Methoxychlor 2-29 µg/kg TS, Heptachlor 1-3 µg/kg TS) und vier industriellen KA (BG: Methoxychlor 4-38 µg/kg TS, Heptachlor 1-3 µg/kg TS) nicht nachweisbar (Ausnahme: Heptachlor bei Clariant, 14,3 µg/kg TS).

6.2.2 Methoxychlor/Heptachlor im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen 1996-2002

Ebenfalls nicht nachweisbar oberhalb der BG waren beide Verbindungen in Klärschlammproben aus dem Jahre 2002. Die BGs betragen bei den KKA 4-35, bei den IKA 3-43 µg/kg TS. 1996-2001 zeigte sich das gleiche Bild, wobei die BG z.T. noch höher waren. Bei Methoxychlor lagen sie i.d.R. zwischen 1 und 100 µg/kg TS, in einigen Fällen deutlich darüber (bis 215 µg/kg TS). Für Heptachlor galt als BG 1-9 µg/kg TS, ausnahmsweise auch bis 29 µg/kg TS.

IV.7 Dichlorbenzonnitril: Hessische Werte – Einzeldaten und Trends

IV.7.1 Dichlorbenzonnitril im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1997-2002

Die Quartalsbeprobung der Fulda bei Hann. Münden 1997-2002 ergab für Dichlorbenzonnitril keine positiven Befunde (BG 0,2-2, meist 1). Auch im Rahmen der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung wurde Dichlorbenzonnitril in den Jahren 1999 und 2000 oberhalb der BG von 0,5 bzw. 0,6 µg/kg TS nicht gefunden.

Vergleichsdaten aus anderen Bundesländern (HLfU 1999; HLUG 2003a): In Werra (Gerstungen) und Weser (Porta und Hemelingen) war Dichlorbenzonnitril 1998 im Schwebstoff nicht nachweisbar. Im Wasser der Nidda (Frühjahr, Spritzperiode) und des Main (ganzjährig) lagen die Konzentrationen 1997/1998 immer unter 0,03 µg/L, im Wasser des Rhein (Köln) wurde es bei einer BG von 0,05 µg/L 1999 und 2000 nicht gefunden.

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Für Hexachlorcyclohexan (Lindan), DDT/DDD/DDE, die Drine sowie Endosulfan liegen Zielwerte vor (vgl. die Übersichten 6.05.2-5). Für Bromocyclen, Methoxychlor und Dichlorbenzonnitril gibt es keine entsprechenden Vorgaben, für Heptachlor nur eine Vorgabe für die Wasserphase, in der der Stoff im Rahmen der Orientierenden Messungen jedoch nicht analysiert wurde.

Hexachlorcyclohexan-Isomere (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, ε -HCH; Zielwerte sh. Übers. 6.05.2): Die Zielvorgaben (QZ nach 76/464/EWG und QN nach VO-WRRL) von 0,05 µg/L bzw. 0,02 µg/L (UQN nach WRRL) werden eingehalten. Da die BG mit 0,01 µg/L oberhalb der strengeren Zielvorgaben von IKSR und IKSE (0,003 bzw. 0,002 µg/L (Schutzziel Aquatische Lebensgemeinschaften) liegt, ist deren Einhaltung nicht zu beurteilen; beide Zielvorgaben werden 2003 im Schwarzbach durch α -, β - und γ -HCH um den Faktor 10 überschritten. Im *Schwebstoff* wird 2002 die Zielvorgabe der IKSE (10 µg/kg TS) generell eingehalten, im Schwarzbach jedoch häufig und bis zum 20-fachen überschritten; dies gilt in der Vergangenheit generell für das Darmbach-Landgraben-Schwarzbach-Gewässersystem. *Kläranlagen:* Im Kläranlagenabfluss (Wasser) werden die Zielwerte von 0,05 (QZ nach 76/464/EWG, QN nach VO-WRRL) bzw. 0,02 µg/L (UQN nach WRRL) generell nicht überschritten (wobei zu beachten ist, dass sie nur für Oberflächengewässer verbindlich sind) mit Ausnahme der IKA I21, wo die Summe der HCH-Isomere 2003 1,03 µg/L und damit das 20-50-fache der Zielwerte ausmachte. Im *Schwebstoff* der KKA wird der 10 µg/kg TS-Wert (IKSE; ARGE Elbe) eingehalten, ebenso bei drei der fünf IKA. Bei zwei IKA (I12, I21) traten 2002 erhebliche Überschreitungen dieses Wertes auf (um das 3- bis 38-fache).

Die vorgeschlagenen Klärschlamm-Normen von 1.000 µg/kg TS bzw. 50 µg/kg TS werden von den KKA eingehalten. (Die gilt auch für drei der fünf IKA, für die diese Normen jedoch nicht konzipiert sind; die Schlämme der beiden IKA I12 und I21 liegen mit Werten 100 und 5.700 µg/kg TS bei einzelnen Isomeren weit über den genannten Vorgaben.)

Insgesamt betrachtet ist die Grenzwertüberschreitung offenbar ein Problem der kleineren abwasserreichen Gewässer im Einzugsbereich der Altlasten von I21, ferner der Emissionen von I12.

DDT/DDD/DDE (Zielvorgaben sh. Übers. 6.05.3): Der Zielwert von 0,01 µg/L für p,p'-DDT (QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL) wurde 1992 eingehalten. Ob dies auch für die anderen Zielwerte (Summenwert von 0,025 µg/L nach 76/464/EWG bzw. UQN nach WRRL; 0,001 µg/L, Schutzgut Fischerei, nach IKSR) gilt, kann wegen fehlender Daten bzw. zu hoher BG von 0,01 µg/L nicht gesagt werden. Im *Schwebstoff* lagen die Messwerte 2002 in den sechs beprobten Gewässern mit MW um 6 µg/kg TS wie in den Vorjahren seit 1994 unter der Zielvorgabe der ARGE Elbe von 40 µg/kg TS für DDT, DDE und DDT. Anders im Einzugsbereich Schwarzbach/Rodau, wo 1995-2001 zahlreiche Überschreitungen der 40 µg-Vorgabe für die p,p'-Isomeren von DDT, DDE und DDD sowie für o,p'-DDD nachgewiesen wurden.

Kläranlagen: p,p'-DDT lag im Ablauf (Wasser) 2002 und 1992 unter dem Zielwert von 0,01 µg/L. Die (für Oberflächenwasser gedachte) 40 µg/kg TS-Zielvorgabe der ARGE Elbe für Schwebstoff wurde 2002 von den KKA nicht überschritten, aber in mehreren Fällen bei p,p'-DDE und o,p'-DDD weitgehend ausgeschöpft. Der MW für p,p'-DDE als überall nachweisbare Verbindung lag bei 17 µg/kg TS. Im *Klärschlamm* wurden die (nicht verbindlichen) Richtvorgaben für die einzelnen DDX-Verbindungen bzw. Isomere nirgendwo überschritten; der MW für p,p'-DDE als der am stärksten auftretenden DDX-Verbindung lag mit 12,4 µg/kg TS in der Größenordnung des von LUFA Hameln (1997) angegebenen Normalwerts.

DDT im Schwebstoff ist nach wie vor in Einzelfällen ein Problem bei kleinen, abwasserreichen Gewässern. KKA sind ein Eintragspfad, während die IKA hier keine Bedeutung haben.

Drine (Zielwerte sh. Übers. 6.05.4): Die Zielvorgabe von 0,01 µg/L in der Wasserphase (QZ nach 76/464/EWG, QN nach VO-WRRL und UQN nach WRRL) gilt für die Summe der vier Drine. Da die von den Einzelverbindungen bei den Messungen 1992 (und 2001) nicht überschrittene BG bei 0,01 µg/L lag, ist eine sichere Einhaltung dieses Zielwertes nicht zu belegen. Für *Schwebstoff* liegen keine Zielwerte vor. Eine Abschätzung bei Umrechnung der Schwebstoffwerte auf Wasserkonzentrationen legt nahe, dass auch die strenge IKSR-Zielvorgabe von 0,001 µg/L (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften/Fischerei) normalerweise eingehalten wird. Da die BG für Endrin aber z.T. sehr hoch ist, ist auch hier keine definitive Aussage möglich. *Kläranlagen:* Im Ablauf der KKA und IKA lagen die Drine 2002 unter den o.a. Zielvorgaben. 1992 war bei einer industriellen Kläranlage (I11) eine deutliche Überschreitung des Summenwerts von 0,01 µg/L zu konstatieren. In Klärschlämmen waren die Drine nicht nachweisbar. Die BG lag bei den KKA mit Ausnahme von Endrin bei max. 10 µg/kg TS („Normalwert“ für CKW nach LUFA Hameln 1997)

Endosulfan (Zielwerte sh. Übers. 6.05.5): Bei einer BG von 0,01 µg/L ist die Einhaltung der strengeren Zielvorgaben von 0,005 µg/L (UQN nach WRRL; LAWA-Zielvorgabe) bzw. 0,001 µg/L (IKSR) in den Gewässerproben der Jahre 2002/2003 (und 1992) nicht entscheidbar. Gleiches gilt für die Kläranlagenabläufe (Wasser) 1992 und 2002/2003. Zielwerte für Schwebstoff liegen nicht vor.

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Hexachlorcyclohexan-Isomere (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, ϵ -HCH): Für die Trendbewertung wird auf die Schwebstoffwerte Bezug genommen. Wie dargelegt wurde die Nachweisgrenze in den seit 1994 beprobten Gewässern normalerweise nicht überschritten. Positive Befunde traten hauptsächlich im Bereich Darmbach-Landgraben-Schwarzbach auf (Hinweis auf die Altlast I21). An der Messstelle Schwarzbach/Mündung ist von 1994 bis 2001 eine mehr oder weniger kontinuierliche Minderung der HCH-Belastung auf etwa ein Fünftel des Ursprungswertes feststellbar. Die Minderung bei ϵ -HCH ist nicht so ausgeprägt. Die 2002 gemessenen Werte waren gegenüber 2001 wieder (bei δ -HCH stark) erhöht. Insgesamt sind die hessischen Schwebstoff-Werte im Vergleich zu anderen Bundesländern nicht auffällig.

DDT/DDD/DDE: Bei den DDT-Verbindungen ist von 1994 bis 2002 keine Belastungsveränderung festzustellen. Dies gilt sowohl für die Gewässer mit niedrigen Belastungen im µg/kg TS-Bereich wie für die deutlich stärker belasteten kleineren Gewässer im Bereich Schwarzbach/Rodau. Im kommunalen Klärschlamm bewegen sich die pp'-DDE-MW 1995 bis 2001 im gleichen Korridor (14-32 µg/kg TS). Im Vergleich zu anderen Bundesländern sind die hessischen Schwebstoff-Werte nicht auffällig.

Drine: Die Drine waren im Schwebstoff 1994-2002 sowie im Klärschlamm 1995-2002 generell nicht nachweisbar. Sie traten im Ablauf der einen IKA, bei der sie 1992 gefunden worden waren, 2002 nicht mehr auf.

Bromocyclen: Der Bromocyclen-Gehalt im Schwebstoff ist seit 1994 deutlich zurückgegangen. Im am stärksten belasteten Gewässer (Schwarzbach) verminderte sich der Schwebstoffgehalt zwischen 1994 und 2002 von 35 auf etwas über 1 µg/kg TS. Eine ebenso ausgeprägte Minderung zeigt sich im Klärschlamm der KKA (Rückgang von 168 auf 7 µg/kg TS zwischen 1995 und 2002).

Endosulfan: α - und β -Endosulfan waren weder im Wasser (1992; 2002/2003) noch im Schwebstoff (1994-2001) noch bei kommunalen Kläranlagen (1995-2002) nachweisbar. 2002 wurde Endosulfan bei zwei industriellen Kläranlagen im Schlamm und einmal im Schwebstoff nachgewiesen.

Methoxychlor, Heptachlor: Beide Verbindungen waren im Schwebstoff von 1996 bis 2002 fast nie nachweisbar (Einschränkung: hohe BG für Methoxychlor). Bei Kläranlagen wurden sie 1996-2002 fast nie gefunden (auch hier mit der Einschränkung einer hohen BG bei Methoxychlor sowie eines Heptachlor-Fundes).

Dichlorbenzonnitril: 1997-2002 in der Fulda sowie 1999/2000 bei der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung keine Nachweise im Schwebstoff.

3. Zusammenfassende Bewertung

Bei den Chlorpestiziden zeichnen sich unterschiedliche Trends ab.

1.) Eine Reihe von Verbindungen waren im Rahmen der Orientierenden Messungen oberhalb der allerdings in Einzelfällen (zu) hohen BG nicht oder fast nicht nachweisbar. Dies gilt für die Drine, Endosulfan, Methoxychlor, Heptachlor und Dichlorbenzotrifluorid.

2.) Ein deutlicher Belastungsrückgang ist für die HCH-Isomere incl. γ -HCH (Lindan) sowie für Bromocyclen zu konstatieren.

HCH ist im Schwebstoff der Gewässer normalerweise nicht nachweisbar, trat und tritt jedoch vermutlich altlastbedingt im Bereich Darmbach/Landgraben/Schwarzbach und bei I21 sowie bei I12 auf. Das QZ nach 76/464/EWG (zugleich QN nach VO-WRRL) bzw. die niedrigere UQN nach WRRL für die Wasserphase werden eingehalten. Das Schwebstoff-QZ der IKSE wird im Schwarzbach und zugehörigen Gewässersystem häufig und z.T. deutlich überschritten. Hier scheint es sich um ein regional eingegrenztes Problem (Punktquellen) zu handeln.

Beim Bromocyclen ist der Belastungsrückgang im Schwebstoff und Klärschlamm, seitdem das Präparat nicht mehr angeboten wird, deutlich. Aber: Bromocyclen wird nach wie vor über kommunale und auch industrielle KA in Oberflächengewässer eingetragen. Es ist, wie die Fischanalysen von 1999 und 2000 zeigen, in beachtlichem Maße noch bioverfügbar. Dies könnte auch über das Sediment erfolgen.

3.) Bei den DDX-Verbindungen (p,p'-Isomere von DDT, DDE und DDD sowie o,p'-DDD) ist nach wie vor eine sich nicht verändernde Grundbelastung des Schwebstoffs im $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS-Bereich in den größeren Gewässern sowie mit zahlreichen Überschreitungen der $40 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS-Zielvorgabe der ARGE Elbe in kleineren, abwasserreichen Gewässern zu konstatieren. Die kommunalen Kläranlagen sind ausweislich ihrer Schwebstoff- und Klärschlamm-Eintragspfade. Für die Gesamtbeurteilung der DDX-Gewässertoxizität müssten vermutlich auch die sonstigen DDT-Abbauprodukte berücksichtigt werden.

VI. Lit.

ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Die Wassergüte der Elbe im Jahre 1997, Hamburg 1998

Bayer AG, Leverkusen, Bayer Basic and Fine Chemicals, pers. Mitt.; Sicherheitsdatenblatt 3,4-Dichlorbenzotrifluorid, 2002

BBA 2002a, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig, Pressemitteilung vom 16.5.2002 „Dichlobenilhaltige Pflanzenschutzmittel ruhen bis Ende 2004“

BBA 2002b, G. Joermann, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig, schriftl. Mitt. v. 23. 12. 2002

B. Bethan et al., Bromocyclen contamination of surface water, waste water and fish from northern Germany, and gas chromatographic chiral separation, in: Chemosphere 34, 1997, S. 2271-2280

BgVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin), DDT-, Lindan-, Methoxychlor- und Simazin-Rückstände in Futtermitteln. Stellungnahme des BgVV vom 06. Juni 2002

T. Bruhn et al., Einstufung von Schadstoffen als endokrin wirksame Substanzen, Umweltbundesamt, Texte 65/99, Berlin 1999

- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), DDT und Derivate: Modellstoffe zur Beschreibung endokriner Wirkungen mit Relevanz für die Reproduktion, BUA-Stoffbericht 216, Stuttgart [Hirzel] 1999
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Weinheim [Wiley-VCH] 2002
- R. P. Eganhouse/J. Pontolillo, Assessing the Reliability of Physico-Chemical Property Data (K_{ow} , S_w) for Hydrophobic Organic Compounds: DDT and DDE as a Case Study, in: SETAC Globe 3, July-August 2002, S. 34-35
- ESWE (ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie, Wiesbaden), Schadstoffe in Fischen hessischer Fließgewässer, unveröff. Daten des HLUg, Wiesbaden 2003
- K. Fent, Ökotoxikologie. Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie, Stuttgart/New York [Thieme] 1998
- H. J. Geyer et al., Synthetische Nitromoschus-Duftstoffe und Bromocyclen, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox 6, 1994, S. 9-17
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- Th. Heberer, U. Dünnbier, DDT metabolite bis(chlorophenyl)acetic acid: the neglected environmental contaminant, in: Environ. Sci. Technol. 33, 1999, S. 2346-2351
- E. Heinisch/R. Koch, Verteilungsmuster von HCH-Isomeren und Begleitsubstanzen in Oberflächengewässern als Hinweis auf Kontaminationsursachen, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 2, 1990, S. 3-5
- 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]
- E. Heinisch et al., DDT/Lindan-Masseneinsätze in der DDR – Ökochemisch-ökotoxikologische Folgen, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 5, 1993, S. 277-280
- 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 (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)
- Hoechst Roussel Vet, pers. Mitt. (Wiesbaden) 1996
- 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...>
- IVA (Industrieverband Agrar e.V.), Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische Daten, München [BLV] 2000
- W. Klöpffer, Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Grundlagen, Landsberg [Ecomed] 1996
- R. Koch unter Mitarbeit von B. O. Wagner, Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, Weinheim [VCH] 1989
- R. Koch, Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, 3. A., Weinheim [VCH] 1995
- LUFÄ 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
- NABU (Naturschutzbund Deutschland e.V.), Giftspritze außer Kontrolle. Fehlentwicklungen und Verflechtungen im Pflanzenschutz, Bonn 2002
- R. Nagel, Bioakkumulation und Verteilung von Umweltchemikalien in aquatischen Laborsystemen zur realitätsnahen Prognose der Umweltgefährlichkeit, UBA FE-Vorhaben 10603106/01, Berlin 1997
- OSPAR-List of Chemicals for Priority Action, 2002
- W. Perkow/H. Ploss, Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. A., Berlin/Hamburg [Paul Parey] 1993
- J. Pontolillo/R. P. Eganhouse, The search for reliable aqueous solubility (S_w) and octanol-water-partition coefficient (K_{ow}) data for hydrophobic organic compounds: DDT and DDE as a case study. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 01-4201, Reston, VA/USA
- Rippen, Handbuch Umweltchemikalien. Stoffdaten – Prüfverfahren – Vorschriften, Landsberg [Ecomed], 14. Erg. Liefer. 3/1992
- H.-H. Schmidt/E. Alisch, Ergebnisse der Wirkstoffmeldungen für Pflanzenschutzmittel nach § 19 des Pflanzenschutzgesetzes für die Jahre 1997 bis 1999 im Vergleich zu den Vorjahren, in: Nachrichtenblatt für den deutschen Pflanzenschutzdienst, 53, 2001, S. 81-90
- H.-H. Schmidt/V. Gutsche, Analyse der Entwicklung des Pflanzenschutzmittel-Absatzes in der Bundesrepublik Deutschland im Zeitraum 1980 bis 1998, in: Gesunde Pflanzen, 52, 2000, S. 172-182
- 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

- Th. Schulze et al., DDT und Metaboliten in Sedimenten Berliner Gewässer. Vorkommen, Analytik und Schädigungspotenzial, in: UWSF – Z Umweltchem. Ökotox. 15, 2003, S. 71-77
- B. Streit, Lexikon Ökotoxikologie, Weinheim [VCH] 1991
- C. Tomlin (Ed.), The Pesticide Manual Incorporating The Agrochemicals Handbook (10th ed.), 1994
- TZW (Technologiezentrum Wasser), Karlsruhe, TZW aktuell, Ausgabe 2, April 2000
Karlsruhe 2000
- UBA (Umweltbundesamt), Daten zur Umwelt. Der Zustand der Umwelt in Deutschland 2000, Berlin [Erich Schmidt Verlag] 2001
- UBA (Umweltbundesamt), Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft für den Zeitraum 1996-1998, Berlin o.J. (2001)
- UBA (Umweltbundesamt), Umwelt-Survey 1998, Stand: 27.8.2002, Biozide und andere Schadstoffe im Hausstaub;
<http://www.umweltbundesamt.de/survey/us/98/biozide.htm>
- Umwelt (Hrg. BMU), Schwermetall- und Lindaneinträge in die deutschen Oberflächengewässer [Vorbericht zu: IfS (Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe), Quantifizierung der Schwermetalleinträge aus Deutschland zur Umsetzung der Internationalen Nordseeschutzkonferenz (INK), Karlsruhe 2002], H. 11/2002, S. 734-737
- 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
- Wassergütestelle Elbe, Biologisches Effektmonitoring mit der Dreikantmuschel Dreisena polymorpha in der Messstation Schnackenburg, Hamburg 1991
- WHO/IPCS/ILO, International Chemical Safety Cards (<http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng1306.html>)