

6.07 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 84-88; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 38/39; HLUG 2003a (für 1999-2001), S. 63-69
Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 42-47

I. Allgemeine Angaben

In den orientierenden Messungen der Jahren 1991-2003 wurden bei den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK oder PAH) folgende Stoffe gemessen:

- die sechs PAK der Trinkwasserverordnung von 1990 (TVO-PAK)

Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren;

- die zehn weiteren PAK, die zusammen mit den TVO-PAK auf der sog. EPA-Liste (EPA-PAK) stehen

Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benz(a)anthracen, Naphthalin, Acenaphthylen, Dibenz(a,h)anthracen, Acenaphthen, Fluoren.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind reine Kohlenwasserstoffverbindungen, die aus zwei oder mehr kondensierten Benzolringen bestehen. Die Gruppe umfasst mehrere hundert Einzelverbindungen (allgemeine Übersicht zu Chemie und Nomenklatur: Harvey 1997). PAK treten i.d.R. als Gemisch mehrerer Einzelkomponenten auf. Besonders die höhermolekularen PAK mit vier und mehr Benzol-Ringen sind in Wasser praktisch unlöslich. PAK haben hohe Feststoffaffinität und sind z.T. hochtoxisch (karzinogen, mutagen).

Die Trinkwasserverordnung von 1990 legte einen Grenzwert für die o.a. sechs PAK (sog. TVO-PAK) fest; die EPA-Liste für Priority Pollutants führt 16 PAK (s.o.) auf. Bewertungen beziehen sich daher i.d.R. auf die sechs TVO-PAK bzw. die EPA-PAK. Die Gruppe der TVO-PAK besteht aus Vier- (Fluoranthen), Fünf- (Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren) und Sechsring-Verbindungen (Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren). Zu den 16 EPA-PAK gehören auch niedrigmolekulare Zwei- und Dreiring-Verbindungen mit etwas höherer Wasserlöslichkeit (zusammen sechs) sowie drei weitere Vierring- und eine weitere Fünfring-Verbindung.

Benzo(a)pyren und Fluoranthen werden üblicherweise als Leitparameter herangezogen.

Acht PAK (die sechs TVO-PAK sowie Naphthalin und Anthracen) stehen auf der Liste der prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL).

II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.07.1: PAK – Messdaten 1991-2003			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe /Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen- Gewässer: Wasser	6 TVO PAK, Naphthalin, Anthracen	2002	11 Gewässer, 13 Messstellen mit 2-4 Messwerten/Einzelstoff
		2003	6 Gewässer, 6 Messstellen mit 2-3 Messwerten/Einzelstoff
Schwebstoff	6 TVO PAK; Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benz(a)anthracen	1991-2001	11-21 Gewässer (1999 nur Main/Bischofsheim) mit 13-28 Messwerten
		1995-2001	Main/Bischofsheim, Monatswerte
		1995, 2001	Quartalswerte Fulda/Hann.Mün. sowie Werra, Witzenhausen (nur 1995)
		1995-1998, 2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau, 6-13 Messwerte incl. Sediment-Werte
	Dibenz(a,h)anthracen, Acenaphthylen	1995-2001	11-17 Gewässer (1999 nur Main/Bischofsheim) mit 13-19 Messwerten
		1995-2001	Main/Bischofsheim, Monatswerte
		1995, 2001	Quartalswerte Fulda/Hann.Mün. sowie Werra, Witzenhausen (nur 1995)
		1995-1998, 2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau, 6-13 Messwerte incl. Sediment-Werte
	Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren; 16 EPA-PAK	1996-2001	11-17 Gewässer (1999 nur Main/Bischofsheim) mit 13-19 Messwerten
		1996-2001	Main/Bischofsheim, Monatswerte
		2001	Quartalswerte Fulda/Hann.Mün.
		1996-1998, 2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau, 6-13 Messwerte incl. Sediment-Werte
	16 EPA-PAK	2002	11 Gewässer, 13 Messstellen mit 2-12 Messwerten
		2003	6 Gewässer, 6 Messstellen
Sediment	6 TVO PAK Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benz(a)anthracen	1991, 1992, 1994, 1997, 1998, 2001	Main/Eddersheim (rechts)
		1991, 1992, 1994	Main/Eddersheim (Mitte); Main/Bischofsheim
		1991	Rodau/Mündung; Lahn/Wetzlar-Altenberg (rechts/Mitte/links), Dill/Mündung
	Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Dibenz(a,h)anthracen, Acenaphthylen	1997, 1998, 2001	Main/Eddersheim (rechts)
2. Kommunale Kläranlagen: Ablauf (Wasser)	6 TVO PAK, Naphthalin, Anthracen	2002; 2003	9 KKA
		Ablauf (Schwebstoff)	16 EPA-PAK

Klärschlamm	6 TVO PAK ; Anthracen, Phe- nanthren, Pyren, Chrysen, Benz(a)anthracen	1994- 1997/1998, 2001	6-9 KKA (1997/98 nur KA Limburg)
	Dibenz(a,h)anthracen, Acenaphthylen	1995- 1997/1998, 2001	8-9 KKA (1997/98 nur KA Limburg)
	Naphthalin, Ace- naphthen, Fluoren; 16 EPA-PAK	1996- 1997/1998, 2001	9 KKA (1997/98 nur KA Limburg)
	16 EPA-PAK	2002; 2003	8 KKA (10 Werte); 9 KKA
3. Industrielle Kläranlagen:			
Ablauf (Wasser)	6 TVO PAK, Naphtha- lin, Anthracen	2002; 2003	6 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	16 EPA-PAK	2002; 2003	6 IKA
Klärschlamm	16 EPA-PAK	2002; 2003	6 IKA

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Die PAK haben natürliche (Pflanzen, Bakterien; Vorkommen in fossilen Brennstoffen; Waldbrände, Vulkanismus u.ä.), in der Hauptsache aber anthropogene Quellen. Soweit sie umweltrelevant sind, stammen sie vorwiegend als unerwünschte Nebenprodukte aus Verbrennungsvorgängen, so in der Hüttenindustrie, bei Müllverbrennung, Hausbrand, der unvollständigen Verbrennung organischer Stoffgemische sowie fossiler Brennstoffe in Heizungen, Kraftwerken, Kraftfahrzeug- und anderen Verbrennungsmotoren. Sie werden dabei in die Atmosphäre freigesetzt. Teer- und Teeröl-Anwendungen und –Altlasten (z.B. Gaswerksgelände) sind ebenfalls umweltrelevante PAK-Quellen. In die Gewässer gelangen sie insbesondere durch die trockene und nasse Deposition aus der Luft, aber auch über das Abwasser bzw. Regenab-schwemmungen (z.B. Straßenabfluss). Die PAK sind ubiquitär in Wasser, Boden und Luft verteilt.

Herstellung/Anwendung: Eine Reihe von PAK werden (mit abnehmender Tendenz) gezielt als Zwischenprodukte für die Erzeugung von Farbstoffen, Gerbstoffen, Insektiziden, Pharmaka oder Kunststoffen hergestellt. Anthracen, Fluoranthen, Perylen und Naphthalin sind Zwischenprodukte für die Farbstoffherstellung; Pyren dient als Zwischenprodukt bei der Kunstharzherstellung, Fluoranthen bei der Herstellung von Pharmazeutika. Von industrieller Bedeutung sind allerdings nur Naphthalin und Anthracen (Kollotzek et al. 1998; Rütgers Chemicals 2004). Naphthalin wird seit den achtziger Jahren in einer Größenordnung von 70-80.000 t/a gewonnen (Anteil im Teerdestillat bis zu 10 Prozent); es findet Verwendung als Zwischenprodukt für Farbstoffchemie, Erzeugung von Phthalsäureanhydrid, Betonverflüssigern, Diisopropyl-naphthalin (DIPN) u.a.. DIPN, das in WGK 1 (schwach wassergefährdend) eingeordnet ist, findet breite Anwendung als PCB-Ersatzstoff, so als Lösungsmittel für Farbstoffe bei Spezialpapieren (kohlefreie Durchschreibpapiere), als Wärmeträgeröl u.ä.. Es tritt in Altpapier auf und wird in Oberflächengewässern, Sedimenten, Fisch sowie Lebensmitteln nachgewiesen. Die Anthracen-Gewinnung für die Farbstoffherstellung ist rückläufig (1989: 7.500 t/a, 2003 ca. 2-3.000 t).

Emissionen: Abschätzungen der PAK-Emissionen für die Bundesrepublik sind insbesondere auf Basis der Leitkomponente Benzo(a)pyren vorgenommen worden. Beim Benzo(a)pyren sind mit zusammen über 95 Prozent wesentliche Emissionsquellen Kleinf Feuerungsanlagen (68 Prozent) und die Metallherzeugung (Stahl-, Aluminiumverhüttung u.a., 29 Prozent). 1994 sollen in der Bundesrepublik etwa 13,8 t Benzo(a)pyren bei thermischen Prozessen freigesetzt worden sein (Richter et al. 2001). Die Luftbelastung durch PAK hat in der Bundesrepublik nach einer neueren Untersuchung an allen Messstationen von 1996 bis 2001 stark abgenommen (Ihle/Fritsche 2003). Die Jahresmittelwerte für Benzo(a)pyren verminderten sich in hoch- wie niedrigbelasteten Regionen um bis zu 70 Prozent (sowohl bei städtischen wie bei ländlichen Messstationen). Ein entsprechender abnehmender Trend kann für alle zehn untersuchten PAK konstatiert werden, wobei der Luft-Zielwert von 1 ng/m^3 für Benz(a)pyren nach wie vor insbesondere an städtischen, verkehrsbeeinflussten Messstationen überschritten wird. Als Ursachen für den Rückgang der Immissionen werden u.a. die Umsetzung der Wärmeschutzverordnung, strengere EU-Abgasnormen und Änderungen der Brennstoffstruktur angenommen.

Bei den Eintragsquellen in die Umwelt – via trockene bzw. feuchte Deposition, Abwasser- und diffuse Einträge – sind auch industrielle Altlasten in Rechnung zu stellen sowie die Verwendung von Kohleteerprodukten für Rußherstellung, Straßenbau, zur Imprägnierung von Holz u.ä. Von Bedeutung ist schließlich Reifenabrieb. Die bei konventionellen Reifen für Kfz als Weichmacher verwendeten hocharomatischen Extender-Öle enthalten hohe PAK-Konzentrationen, darunter Benzo(a)pyren. Neuere Untersuchungen zufolge sind ca. 3-5 Prozent der PAK-Belastungen in Städten auf Reifenabrieb zurückzuführen. Für 2003 wird die PAK-Freisetzung aus Reifenabrieb auf 10 Tonnen geschätzt, was etwa dem Dreifachen der rückläufigen PAK-Emissionen aus Dieselruß für 2003 entspricht (Rauterberg-Wulff o.J [2003]). PAK-haltige Extender-Öle sollen durch eine als Vorschlag bereits vorliegende EU-Richtlinie verboten werden (CEC 2004).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Stoffübersichten zum Gesamtgebiet bieten u.a. Koch/Wagner 1989, Harvey 1997, LfU BaWü 1997, ATV-DVWK 2003, Hellmann 2004. Man kann die PAK grob in drei Gruppen unterteilen: Die *niedrigmolekularen* Zwei- und Dreiring-Verbindungen (Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen) haben eine Wasserlöslichkeit im mg/L-Bereich (Ausnahme Anthracen). Ihre Flüchtigkeit ist deutlich größer als die der *höhermolekularen* Vierring-Verbindungen (Fluoranthren, Pyren, Benzo[a]anthracen, Chrysen), deren Wasserlöslichkeit im $\mu\text{g/L}$ -Bereich liegt. Die Wasserlöslichkeit der übrigen *hochmolekularen* Verbindungen (5-6 Ringe) ist noch geringer. Insgesamt haben die PAK eine ausgeprägte Lipophilie und eine hohe Persistenz. Die $\log K_{ow}$ -Werte der sechs TVO-PAK liegen zwischen 4,2 (Indeno[1,2,3-cd]pyren) und 7,2 (Benzo[ghi]perylen), die der anderen 10 zu den EPA-PAK gehörenden Verbindungen zwischen 3,3 (Naphthalin) und 6,4 (Dibenz[a,h]anthracen).

Die PAK zeigen eine sehr starke Adsorptionstendenz an Feststoffe. Nach Brauch/Jülich (1996) werden sie praktisch zu 100 Prozent an Trüb- und Schwebstoffe adsorbiert bzw. liegen wegen ihrer hohen Adsorptionskoeffizienten von 10^3 - 10^6 in Gewässern überwiegend in der partikulären Phase vor (Breitung et al. 1994). Broman et al. (1992) nennen für die PAK $\log K_{oc}$ -Werte (auf organischen Kohlenstoff bezogene Schwebstoff-Wasser-Verteilungskoeffizienten) von 6,3-8,3. Unterschiede in Was-

serlöslichkeit, Flüchtigkeit und Feststoffaffinität bedingen auch eine unterschiedlichen Verteilung der PAK in den Umweltkompartimenten. Der Fluoranthen-Anteil an den 6 TVO-PAK beträgt im Luftstaub 30-50 Prozent, in der Wasserphase von Fließgewässern ca. 80-90 Prozent, in Grundwasser/aufbereitetem Uferfiltrat rd. 70 Prozent, im Schwebstoff 25-40 Prozent, in Böden und aquatischem Sediment 30-40 Prozent (vgl. Hellmann 2004).

Toxizität: Die Schädlichkeit der PAK beruht hauptsächlich auf ihren genotoxischen (karzinogenen und mutagenen) Eigenschaften u.a. gegenüber aquatischen Organismen (vgl. Götz 1993, van Genderen et al. 1994). Von 40 unter öko- und humantoxikologischen Aspekten maßgeblichen PAK sind 11 als starke und weitere 10 als schwache Karzinogene bzw. Mutagene bekannt (Koch/Wagner 1989). Nachweislich karzinogen beim Menschen sind Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(j)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyren, Chrysen, Dibenz(a,h)anthracen, Indeno(1,2,3-cd)pyren. Vermutlich krebserzeugend sind Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoranthene, Phenantren und Pyren. Anthracen, Benzo(ghi)perylene und Fluoren wurden als nicht krebserzeugend eingestuft. Bei Naphthalin, das bisher ebenfalls als nicht krebserzeugend geführt wurde, ist karzinogene Wirkung bei Ratten und Mäusen inzwischen nachgewiesen worden (Übersicht des wissenschaftlichen Komitees für Toxikologie der EU-Kommission, CSTE 2003).¹

PAK werden als Bestandteile von Pyrolyseprodukten aus organischem Material in der MAK-Liste als krebserzeugend aufgeführt (DFG 2002). Die aquatische Toxizität von Benzo(a)pyren ist mit einem LC₅₀-Wert von 2 µg/L (Mückenlarven) bzw. 5 µg/L (Daphnie) recht hoch (ATV-DVWK 2003).

Da die PAK sich hinsichtlich ihrer Toxizität deutlich unterscheiden, wurden relative Toxizitätsäquivalente aufgestellt, die sich auf Benzo(a)pyren mit dem Faktor 1 als den toxischsten Vertreter der Gruppe beziehen (vgl. Petry et al. 1996). Die anderen PAK werden folgendermaßen abgestuft:

- Dibenz(a,h)anthracen ebenfalls Faktor 1;
- Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Indeno(1,2,3-cd)pyren: jeweils Faktor 0,1;
- Anthracen und Benzo(ghi)perylene: Faktor 0,01;
- Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Fluoranthene und Pyren: jeweils Faktor 0,001.

Für eine Reihe von PAK und PAK-Derivaten ist eine endokrine (östrogene bzw. anti-östrogene) Wirkung nachgewiesen. Verschiedene PAK, z.B. Benzo(a)pyren, binden wie Dioxine/Furane und coplanare PCB an den zytosolischen Ah-Rezeptor und lösen vergleichbare Effekte aus. Dies dürfte vor allem für die höheren PAK (4-6 Ringe) gelten (vgl. Gülden u.a. 1997; Behnisch 1997). Streng genommen müssten sie damit auch neben PCDD/F und coplanaren PCB beim TEQ berücksichtigt werden.

Abbauverhalten: Biotischer und abiotischer Abbau der PAK sind stark strukturabhängig. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit (und ihrer Persistenz) deutlich voneinander (vgl. Yuan et al. 2000; 2001). Dies gilt auch für den

¹ Die genannten Stoffe werden vom CSTE und dem IARC nur als „vermutlich krebserzeugend beim Menschen“ eingestuft, weil zu keinem Einzel-PAK epidemiologische Studien vorliegen, in denen der Einfluss eines anderen PAK ausgeschlossen werden kann. Dies gilt auch für Benzo(a)pyren.

photolytischen Abbau; so ist z.B. Fluoranthen photolysestabil, Benzo(a)pyren dagegen nicht (Koch/Wagner 1989).

Für Kläranlagen wird neben der Anreicherung vor allem der höher kondensierten Aromaten im Klärschlamm unterschiedliches Abbauverhalten berichtet. Bei Molekülen mit zwei oder drei aromatischen Ringen (wie Naphthalin, Anthracen, Phenantren) erfolgt unter aeroben Bedingungen ein merklicher Abbau. Dazu gehören mit Naphthalin und Anthracen gerade die in größerem Umfang industriell hergestellten und verwendeten PAK. Benzo(a)pyren weist die geringsten Abbauraten auf (ca. 5 Prozent lt. ATV-DVWK 2003). PAK-Abbau unter anaeroben Bedingungen wurde bisher nicht nachgewiesen. Durch Abbau der organischen Substanz bei der anaeroben Klärschlammbehandlung nimmt die PAK-Konzentration im Faulschlamm gegenüber dem Rohschlamm noch zu (ATV-DVWK 2003).²

Im Zusammenhang mit der Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie (86/278/EWG) wird ein Grenzwert von 6 mg/kg TS (9 bzw. 11 PAK³) für die Klärschlammverwertung diskutiert (EU 2000, Annex IV). Dieser Grenzwert wurde von rd. der Hälfte entsprechender untersuchter Klärschlämme der Ruhrverbandskläranlagen überschritten. Fluoranthen und Pyren hatten die höchsten Anteile; der Benzo(a)pyren-Anteil lag bei ca. 10 Prozent. Dabei waren die Belastungen bei großen (städtischen) Kläranlagen mit hohem Schlammaufkommen meist größer als bei kleineren (ländlichen) Kläranlagen. Legt man diese Werte zu Grunde, könnte die PAK-Belastung zukünftig ein Haupthindernis für die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen darstellen (Klopp/Eschke 2003). Der erste Richtlinien-Vorschlag wurde für 2004 angekündigt.

Einstufungen: Anthracen, Fluoranthen und Naphthalin sind in die WGK 2 (wassergefährdend), Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen in die WGK 3 (stark wassergefährdend) eingestuft.

Die PAK gehören als Gruppe zu den 12 Stoffen der POP-Konvention (Stockholm-Konvention 2001). Sie gehören zur Liste der prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL): Fluoranthen wird als prioritärer Stoff aufgeführt, Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Benzo(k)fluoranthen sowie Indeno(1,2,3-cd)pyren als prioritär gefährliche Stoffe; Anthracen und Naphthalin als prioritäre Stoffe zur Prüfung. Zu den entspr. QZ und QN siehe unten.

Die neue Trinkwasserverordnung, die zum 1.1.2003 die Ende 1998 geänderte EG-Trinkwasserrichtlinie (98/83/EG) umsetzt, betrifft nicht mehr sechs („TVO-PAK“), sondern nur noch fünf PAK, und zwar einmal die Summe aus Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren mit einem Grenzwert von 0,1 µg/L sowie Benzo(a)pyren mit einem Grenzwert von 0,01 µg/L. Fluoranthen wird nicht mehr berücksichtigt. Gegenüber der Trinkwasserverordnung

² Bei den Orientierenden Messungen wurden aus kommunalen Kläranlagen i.d.R. Faulschlämme beprobt, nur bei den Frankfurter Kläranlagen Niederrad und Sindlingen handelte es sich um Rohschlamm. Da für diese beiden KA keine Vergleichsdaten zum PAK-Gehalt von Roh- und Faulschlämmen vorliegen, kann diese These auch nicht überprüft werden. Allerdings waren die PAK-Gehalte (Summe der 16 EPA-PAK) im Rohschlamm der beiden KA 2002/2003 im Vergleich zum Faulschlamm der anderen KKA am niedrigsten (Frankfurt/M.-Sindlingen) bzw. drittniedrigsten (Frankfurt/M.-Niederrad).

³ Die 6 PAK der TVO plus Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Pyren und Benzo(j)fluoranthen. Werden Benzo[b+j+k]fluoranthen als eine Komponente gerechnet, wird von 9 PAK gesprochen. Bis auf Benzo(j)fluoranthen gehören diese PAK auch zu den 16 EPA-PAK.

von 1990 ist der Grenzwert damit nahezu halbiert worden (0,11 µg/L gegenüber 0,2 µg/L) (Castell-Exner/Seeliger 2001).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für verschiedene PAK bestehen Qualitätsziele nach 76/464/EWG für die Wasserphase, die zugleich Qualitätsnormen nach VO-WRRL darstellen. Die 2008 beschlossenen Umweltqualitätsnormen (UQN) nach WRRL für prioritäre Stoffe sind durchgängig höher (bei den Einzelstoffen um den Faktor 2,4 bis 10). Für Fluoranthen wurde eine Qualitätsnorm für die Feststoffphase vorgeschlagen, die jedoch nicht in UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 übernommen wurde. Darüber hinaus gibt es eine Reihe weiterer Normvorschläge für Klärschlamm (sh. Übersicht 6.07.2).

Übersicht 6.07.2: PAK – Bewertungsgrundlagen			
Matrix	Parameter	Zielwerte : QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Benzo(a)pyren	0,01 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL; IKSR (T)
		0,05 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	Benzo(b)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Benzo(k)fluoranthen, Fluoranthen, Indeno(1,2,3-cd)pyren	je 0,025 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
	Naphthalin	1 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
		2,4 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	Anthracen	0,01 µg/L	76/464/EWG; VO-WRRL
		0,1 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	Fluoranthen	0,1 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
	Summe Benzo(b)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Benzo(k)fluoranthen, Fluoranthen	0,1 µg/L	76/464/EWG
	Summe Benzo(b)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Benzo(k)fluoranthen, Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,1 µg/L (T)	IKSR
	Summe Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen	0,03 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008
Summe Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,002 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008	
Schwebstoff	Fluoranthen	1.069 µg/kg TS	EQS 2003 (Vorschlag)
Klärschlamm	PAK gem. EPA	20 mg/kg TS	Schnaak 1995
	Fluoranthen	3 mg/kg TS	LUFÄ Hameln 1997
	Benzo(b)fluoranthen	1,5 mg/kg TS	
	Benzo(a)pyren, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren	je 1 mg/kg TS	
	Summe 9 bzw. 11 PAK	6 mg/kg TS	EU 2000*

(T): Schutzgut Trinkwasserversorgung; EQS 2003: Environmental Quality Standard gem. EAF (6) v. 24.10.2003, Vorschlag; * 3. Entwurf zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie (EU 2000, Annex IV)

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

1. PAK im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 2002-2003

1.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Im Rahmen der Orientierenden Messungen wurden 2002 und 2003 Wasserwerte für die acht prioritären PAK der WRRL (sechs TVO-PAK sowie Naphthalin und Anthracen) bestimmt (vgl. Tab. 6.07.1).

PAK sind im Wasser mit Konzentrationen, die i.d.R. unter 10 ng/L (BG) liegen, kaum nachweisbar. 2002 lagen von 344 Messwerten 25 (7,3 Prozent) über der BG, 2003 waren es drei von 104 (2,9 Prozent). Am häufigsten wurde erwartungsgemäß Fluoranthen nachgewiesen, für das auch der höchste Messwert mit 0,072 µg/L bestimmt wurde. Auffällige Gewässer sind der Schwarzbach, in dem fast immer die Höchstwerte gemessen wurden, sowie Lahn und Weschnitz.

PAK	BG 2002/2003	Messwerte >BG 2002/2003	Spanne der Messwerte	Gewässer mit Messwerten >BG
Benzo(a)pyren	0,01/0,005	1/1	0,005-0,012	Schwarzbach
Benzo(b)fluoranthen	0,01	6/1	0,010-0,028	Schwarzbach, Werra, Schwalm, Lahn, Fulda
Benzo(ghi)perylen	0,01	-/-		
Benzo(k)fluoranthen	0,01	-/-		
Fluoranthen	0,01	11/1	0,011-0,076	Fulda, Lahn, Main, Nidda, Rodau, Schwalm, Schwarz- bach, Werra, Weschnitz
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,01	2/-	0,01-0,016	Schwarzbach, Weschnitz
Anthracen	0,01	-/-		
Naphthalin	0,02	5/-	0,020-0,034	Diemel, Lahn, Weschnitz

1.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Die Zielwerte für die in der Übersicht 6.07.2 aufgeführten PAK wurden generell eingehalten. Nur bei vier von insgesamt 448 Messwerten traten 2002/2003 Werte oberhalb der Zielwerte auf, wobei die gegenüber den QZ nach 76/464/EWG (zugleich QN nach VO-WRRL) höheren UQN nach WRRL nicht verletzt wurden: zweimal im Fall von Fluoranthen, einmal bei Benzo(b)fluoranthen und einmal bei Benzo(a)pyren. 14 Messwerte lagen 2002 oberhalb des halben QZ, davon neun bei Fluoranthen (Hauptbestandteil des PAK-Gemisches). 2003 wurde nur bei Fluoranthen in einem Fall das halbe QZ überschritten.

Vergleichswerte: Im Bericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe (2003) werden für Benz(a)pyren Wasserwerte aus den 80er und 90er Jahren zwischen 1 und 100 ng genannt. Mit <5-12 ng/L liegen die hessischen Benz(a)pyren-Werte in der gleichen Größenordnung.

2. PAK im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1991-2003

2.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Für 2002/2003 betrachten wir die Summe der 16 EPA-PAK. Aus dem Jahr 2002 liegen insgesamt 55 Messwerte von 13 Messstellen (11 Flüsse) vor, aus 2003 27 Messwerte von 6 Messstellen (6 Flüsse).

Die Schwebstoffgehalte der 16 EPA-PAK liegen bei Betrachtung der einzelnen Messwerte über beide Jahre und alle Flüsse (vgl. Tab. 6.07.3) zwischen 1,55 und 9,97 mg/kg TS.

Bei den sechs in beiden Jahren beprobten Gewässern (Fulda, Lahn, Main, Nidda, Schwarzbach, Rodau) bewegte sich der *Mittelwert* des EPA-PAK-Gehalts im Schwebstoff 2002 zwischen 3.145 µg/kg TS (Main/Bischofsheim) und 7.318 µg/kg TS (Schwarzbach). 2003 reichte die Spanne der Mittelwerte von 3.412 µg/kg TS (Main/Bischofsheim) bis 9.446 µg/kg TS (Schwarzbach). Die PAK-Mittelwerte für die anderen 2002 beprobten Gewässer (Weschnitz, Werra, Schwalm, Eder, Diemel) waren alle niedriger oder in der gleichen Größenordnung wie der für den Main/Bischofsheim bestimmte Wert.

Die Flüsse mit den höchsten Mittelwerten sind Schwarzbach, Lahn (Limburg-Staffel), die Nidda bei Frankfurt/M.-Nied sowie die Rodau.

Tab. 6.07.3: PAK im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 2002/2003 (Summe der 16 EPA-PAK, µg/kg TS)

Gewässer	Spanne der Messwerte		Mittelwerte 2002/2003
	2002	2003	
Weschnitz/Biblis-Wattenheim	1.600-4.915	-	3.379/-
Werra/Letzter Heller	1.550-4.783	-	3.021/-
Schwarzbach/Mündung	6.490-8.380	8.845-9.970	7.318/9.446
Schwalm/Felsberg-Altenburg	2.060-2.830	-	2.395/-
Rodau/Mündung	3.970-5.090	4.720-5.470	4.530/5.095
Nidda/Ffm-Nied	2.730-9.085	4.680-5.140	5.166/4.910
Main/Bischofsheim	2.180-4.400	1.263-5.190	3.145/3.412
Lahn/Limburg-Staffel	3.730-4.460	3.670-9.970	4.140/6.820
Lahn/Heuchelheim	2.090-4.390	-	3.550/-
Fulda/Hann.Münden	2.620-4.430	2.291-5.630	3.323/3.465
Fulda/Rotenburg	1.610-2.500	-	2.123/-
Eder/Edersee	1.555-2.490	-	1.908/-
Diemel/Helmarshausen	1.780-7.063	-	3.403/-

2.2 Zielwertüberschreitungen

Für Fluoranthen im Schwebstoff (Leitparameter) liegt nur ein nicht in UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008 übernommer, d.h. nicht verbindlicher EQS-Vorschlag von 1.069 µg/kg TS vor (vgl. Übers. 6.07.2), der hier hilfswise zur Charakterisierung der Konzentrationen herangezogen wird. Die Einzelmesswerte der Fluoranthen-Konzentration im Schwebstoff der sechs in beiden Jahren beprobten Gewässer reichten 2002 von 322 bis 1.160 µg/kg TS, 2003 von 207 bis 1.430 µg/kg TS. Fünf von 83 Messwerten überschritten den EQS-Vorschlag (stets im Schwarzbach). Der *halbe* EQS-Vorschlag wurde 2002 und 2003 in allen Gewässern bei rd. der Hälfte der Einzel-Messwerte überschritten. Bei den *Mittelwerten* wurde der EQS-Vorschlag nur 2003 im Schwarzbach verletzt. Die Mit-

telwerte der Fluoranthen-Konzentration überstiegen aber in beiden Jahren in allen Flüssen den *halben* EQS-Vorschlag, mit Ausnahme von Main und Fulda 2002.

Tab. 6.07.4: Fluoranthen im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 2002-2003 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)

Gewässer	2002		2003	
	Spanne	MW	Spanne	MW
Main, Bischofsheim	322-685	487	207-836	544
Fulda, Hann.Münden	352-701	481	388-919	561
Lahn, Limburg-Staffel	526-632	590	504-556	530
Nidda, Mündung	417-862	642	768-804	786
Rodau, Mündung	611-782	697	727-817	772
Schwarzbach, Mündung	924-1.160	1.003	1.115-1.430	1.276

MW: Mittelwert

Bei allen anderen 2002 beprobten Flüssen bzw. Messstellen – Weschnitz, Werra, Schwalm, Lahn/Heuchelheim, Fulda/Rotenburg, Eder und Diemel – traten zwar Einzelwerte oberhalb des *halben* EQS-Vorschlags auf, die Mittelwerte lagen aber durchweg darunter.

2.3 Vergleich mit den Befunden seit 1996 (EPA-PAK) bzw. 1992 (TVO-PAK); Trend

Für sechs Gewässer wurden die Schwebstoffgehalte der 16 EPA-PAK von 1996 bis 2003 bestimmt. Tab. 6.07.5 ermöglicht eine Beurteilung anhand der Mittelwerte für die einzelnen Messstellen und für die einzelnen Jahre. Den höchsten PAK-Gehalt im Schwebstoff hat durchgängig (einzige Ausnahme ist 1997 die Nidda) der Schwarzbach. Es folgen Nidda und Rodau. Die geringste Belastung zeigt die Fulda. Die Spanne zwischen den Flüssen mit der höchsten und der niedrigsten Belastung verringert sich im Laufe der Zeit etwas (1996 4:1, 2003 3:1). Die jährlichen Schwankungen um den Mittelwert sind beachtlich (Abweichungen um mehr als 30 Prozent nach oben und unten). Ein Trend ist für die einzelnen Messstellen nicht festzustellen. Der Mittelwert aller Messstellen fällt von 1997 (Maximum) bis 2000 (Minimum)⁴, um dann wieder auf einen mittleren Wert anzusteigen. Die hohen Werte von 1996/1997 wurden nicht wieder erreicht.

Auch wenn man die 6 TVO-PAK für die längerfristige Betrachtung (1992-2001⁵) heranzieht (so auch in HLUg 2003a), lässt sich – bei allen Schwankungen der jährlichen Belastungswerte – kein Trend erkennen.

Tab. 6.07.5: PAK im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1996-2003 (Summe der 16 EPA-PAK, $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)

Gewässer	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002*	2003*	Mittelwert
Schwarzbach/Mündung	12.018	10.307	9.248	-	5.042	8.266	7.318	9.446	8.806
Rodau/Mündung	6.143	6.772	5.510	-	3.513	6.134	4.530	5.095	5.385
Nidda/Ffm-Nied	5.437	12.207	5.059	-	3.331	5.395	5.166	4.910	5.929
Main/Bischofsheim	3.991	4.861	3.958	2.728	2.564	3.184	3.145	3.412	3.480
Lahn/Limburg-Staffel	6.494	4.387	3.281	-	2.629	3.910	4.140	6.820	4.523
Fulda/Hann.Münden	3.060	3.028	2.638	-	1.964	2.560	3.323	3.465	2.863
Mittelwert aller Gewässer	6.191	6.927	4.949		3.174	4.908	4.604	5.525	

* Mittelwerte von 2-4 Messungen, beim Main (Bischofsheim) von 12-13 Messwerten.

⁴ Die Benzo(ghi)perylen-Werte waren 2000 aus analytischen Gründen i.d.R. um 1/3 zu niedrig (vgl. HLUg 2003b); bei einem Median von 110 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS kann dies das Tief von 2000 jedoch nicht erklären.

⁵ Die Werte für 1991 werden wegen methodischer Bedenken nicht berücksichtigt; vgl. HLUg 2003b.

Seit 1996 werden im Main bei Bischofsheim die 16 EPA-PAK im Schwebstoff monatlich bestimmt (Tab. 6.07.6). Die PAK-Menge variierte im Jahresverlauf im Main um den Faktor 1,5 bis 4, im Durchschnitt der Jahre um den Faktor 1,8. Auch anhand dieser Werte ist ein eindeutiger Belastungstrend nicht auszumachen; seit 1998 liegen die Werte aber unter dem langjährigen Mittelwert. Ob dies mit der o.a. Immissionsreduktion in Verbindung zu bringen ist, kann noch nicht beurteilt werden.

Tab. 6.07.6: PAK im Schwebstoff des Main/Bischofsheim 1996-2003 (Summe der 16 EPA-PAK, Median aus 12 Monatswerten, µg/kg TS)

	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	Mittelwert
Median (12 Monatswerte)	5.452	4.861	3.958	2.693	2.564	3.184	3.220	3.460	3.491
Minimum	2.771	3.045	3.382	1.973	1.888	1.563	2.180	1.263	2.258
Maximum	3.991	5.990	4.886	5.052	4.240	4.147	4.400	5.190	4.106

Die aus den monatlichen Beprobungen des Main für 1995-2003 vorliegenden Fluoranthen-Werte lassen gleichfalls die im Jahresverlauf schwankenden Konzentrationen und Spitzenwerte erkennen, die durch die Mittelwert-Bildung geglättet werden. Hierin dürften auch die Schwankungen im Abfluss zum Ausdruck kommen. Tab. 6.07.7 enthält die Anzahl der Messwerte (oder Monate) pro Jahr, die oberhalb des halben EQS-Vorschlags für Fluoranthen in Schwebstoff (535 µg/kg TS) lagen sowie den Median der Messwerte pro Jahr.

Tab. 6.07.7: Fluoranthen im Schwebstoff des Main/Bischofsheim 1995-2003: Anzahl der Messwerte (Monate) oberhalb 535 µg/kg TS (n = 12/a) und Median (µg/kg TS)

Jahr	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Monate/Messwerte	6	9	11	12	2	2	6	4	7
Median	537	624	862	658	422	433	525	487	544

Die Schwankungen sind beachtlich. 1998 wurde der halbe EQS-Vorschlag in jedem Monat überschritten, 1999 nur zweimal. 1997 liegen zwei Monatswerte oberhalb des EQS-Vorschlags. Von den sechs Fließgewässern der Tab. 6.07.4 hatte der Main die niedrigsten Fluoranthen-Mittelwerte. Es ist also anzunehmen, dass sich in anderen Gewässern, bei denen der MW der Fluoranthenbelastung größer ist, aber ebenfalls unterhalb des EQS-Vorschlags liegt, im Jahresverlauf zeitweilig PAK-Belastungen einstellen, die ökologisch durchaus von Belang sind.

Bei den Sonderuntersuchungen im Schwarzbach-Rodau-Bereich wurden in diesem durch kleine, in stärkerem Maße abwasserführende Gewässer gekennzeichneten Raum zwischen 1996 und 2000 regelmäßig hohe EPA-PAK-Werte im Schwebstoff in der Größenordnung von 2,1-15,5 mg/kg TS bei einer durchschnittlichen Belastung zwischen 4 und 8 mg/kg TS gemessen. (Die Spannweite des EPA-PAK-Gehalts aller Gewässer aus Tab. 6.07.3 lag dagegen bei rd. 1,6-10 mg/kg TS.)

Maxima erreichte die EPA-PAK-Belastung im Ablauf der Air Base Frankfurt/M. mit Gehalten zwischen 10,1 und 42,6 mg/kg TS (1996/1997). Der Mittelwert der Jahre 1996-2000 betrug hier 26,3 mg/kg TS. In zwei Einzelmessungen von 1997 wurden außerordentlich hohe Sedimentbelastungen in einem Regenüberlaufbecken (171,3 mg/kg TS) und in einem Schlammbecken (Ölunfall; ca. 70 mg/kg TS) der Air Base

festgestellt. Hier könnten Quellen für die hohen PAK-Werte im Ablauf der Air Base liegen, wobei zu vermuten ist, dass dies ursächlich auch mit starkem Eintrag von Reifenabrieb aus dem Flugbetrieb an der Air Base zusammenhängt.⁶

Der EQS-Vorschlag für Fluoranthren (1.069 µg/kg TS) wurde regelmäßig in der Beprobungszeit im Ablauf der Air Base, im Gundbach, im Landgraben (Mündung) und im Schwarzbach (Mündung) erreicht bzw. überschritten.

2.4 PAK-Verteilungsmuster 1992-2003

Der Fluoranthren-Gehalt im Schwebstoff von 28 hessischen Fließgewässern machte im Durchschnitt der Jahre 1992-1996 26,2 Prozent, der Benzo(a)pyren-Gehalt 17,7 Prozent aus. Im Vergleich zu anderen Fließgewässern war damit der Fluoranthren-Gehalt etwas niedriger (für Rhein, Elbe, Mosel werden Werte zwischen 30 und 40 Prozent angegeben). Der Benzo(a)pyren-Gehalt war geringfügig höher als im Durchschnitt der anderen Gewässer (12-16 Prozent; Hellmann 2004).

Für die sechs 2003 beprobten Gewässer ergeben sich, wieder bezogen auf die TVO-PAK, folgende Anteile: Fluoranthren zwischen 21,5 und 27,3 Prozent, MW: 24,9 Prozent; für Benzo(a)pyren 14,4-18,3 Prozent, MW: 17,0 Prozent. Die Zusammensetzung der PAK-Gemische im Schwebstoff hat sich, wenn man die Anteile der beiden Leitsubstanzen zu Grunde legt, zwischen 1992-1996 und 2003 mithin kaum verändert.

Das Verteilungsmuster der TVO-PAK war bei den 28 Fließgewässern (ausgewertet für 1994 in HLFU 1997) ebenso wie bei den sechs 2003 beprobten Gewässern sehr einheitlich.

3. PAK im Sediment hessischer Fließgewässer

In einigen Fließgewässern – hauptsächlich dem Main, daneben auch in Neckar, Rodau, Lahn und Dill – wurde 1991, 1992 und 1994 das Sediment auf PAK untersucht. Die TVO-PAK-Gehalte lagen i.d.R. bei 0,7-5 mg/kg TS. Dies entspricht dem Intervall, das auch für die Schwebstoffe beobachtet wurde. Besonders hohe PAK-Konzentrationen im Sediment fanden sich im Main bei Eddersheim (rechts), wo auch 1997, 1998 und 2001 Proben genommen wurden. Die Werte nahmen von annähernd 5 mg/kg TS (1991) auf fast 38 mg/kg TS (2001) zu. Ob es sich bei dieser Zunahme der Messwerte um eine eindeutige Anreicherung oder einen probenahmebedingten bzw. tiefenabhängigen Effekt handelt, ist nicht klar. Da keine längerfristigen PAK-Vergleichsmessungen aus anderen hessischen Oberflächengewässern vorliegen, kann auch nicht gesagt werden, ob sich hierin eine Tendenz ausdrückt. Die aus der Sonderuntersuchung von Schwarzbach und Rodau verfügbaren Sediment-Daten aus dem Geräthsbach für 1997, 1998 und 2000 zeigen für die TVO-PAK eine hohe, aber konstante Belastung (um 5 mg/kg TS), keine Zunahme der Werte.

Vergleichsdaten: Für Benzo(a)pyren werden aus deutschen Fließgewässern für die 1980er und 1990er Jahre Werte zwischen 0,1 bis 13 mg/kg TS angegeben (ATV-DVWK 2003), wobei sich die Mehrzahl der Werte im Bereich von ca. 0,5-1,0 mg/kg TS bewegt. Der Benzo(a)pyren-Gehalt in den hessischen Sedimenten lag 1991-1994 bei etwa 0,04-0,6 mg/kg TS, im Main bei Eddersheim zwischen 0,5 und 5 mg/kg TS.

⁶ Bei Flugzeugreifen werden im Grundsatz die gleichen PAK-haltigen Extender-Öle eingesetzt wie bei sonstigen Reifen. Der Abrieb bei Flugzeugreifen ist relativ stark. Flugzeugreifen werden gewechselt, wenn die Rillen abgefahren sind. Ein Jumbo (18 Räder) verbraucht bei 650 Landungen/Jahr drei komplette Reifensätze (Lufthansa 2004; Dunlop/Goodyear 2004).

Die hessischen Werte entsprechen mithin i.d.R. der „üblichen“ Sedimentbelastung, im Fall der Eddersheimer Sedimente liegen sie dagegen im oberen Level.

Die in HLUG 2003a referierten Sedimentwerte für die 6 TVO-PAK in belastungsverdächtigen Rhein-Sedimenten (1,7-15 mg/kg TS) und der Lippe (0,6-14 mg/kg TS) aus den Jahren 1999-2001 lassen ebenfalls den Schluß zu, dass die hessischen Werte i.d.R. den Vergleichswerten entsprechen, im Main bei Eddersheim jedoch deutlich höhere Konzentrationen gefunden wurden.

4. PAK im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1994-2003

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

Bei den 9 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagen, deren Ablaufwasser 2002 und 2003 auf die 6 TVO-PAK sowie Anthracen und Naphthalin untersucht wurde (KKA: 72 Werte/Jahr, IKA: 48 Werte/Jahr) lagen über 97 Prozent der Befunde unterhalb der Bestimmungsgrenzen (BG 2002 stets 0,02 µg/L, für Naphthalin 0,04 µg/L; 2003: stets 0,01 µg/L, für Naphthalin 0,02 und für Benzo(a)pyren 0,005 µg/L).⁷ Die Ausnahme waren insgesamt 6 Werte aus zwei kommunalen und einer industriellen Kläranlage: Bei den KKA wurden einmal Fluoranthene (2002, Darmstadt) und Benzo(b)fluoranthene (2003, Fulda-Gläserzell) nachgewiesen, bei der IKA I11 2002 einmal Fluoranthene und 2003 je einmal Fluoranthene, Benzo(a)pyren und Benzo(b)fluoranthene. Die Befunde lagen nur knapp über der BG, in einem Fall bei 0,25 µg/L für Fluoranthene (I11 2003; die nur für Oberflächengewässer geltenden Zielwerte betragen 0,025 µg/L nach 76/464/EWG und VO-WRRL bzw. 0,1 µg/L eUQN nach WRRL).

Vergleichswerte: Braunisch et al. (2003) fanden im Ablauf von 17 hessischen kommunalen Kläranlagen Summenwerte der 6 TVO-PAK zwischen 0,01 und 0,17 µg/L (MW: 0,03 µg/L), für die 16 EPA-PAK von 0,03 bis 0,3 µg/L (MW 0,1 µg/L). Die Summenwerte von vier bzw. fünf der Kläranlagen lagen über dem MW von allen 17 Anlagen. Die Untersuchung der KA Düsseldorf und Köln-Stammheim ergab folgende Befunde: Im Zulauf der KA Düsseldorf wurden Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Fluoranthene mit Werten oberhalb 0,1 bis 0,42 µg/L (Phenanthren) nachgewiesen, im Ablauf nur noch Naphthalin und Phenanthren mit je 0,03 µg/L. Beim KW Köln-Stammheim traten Naphthalin und Phenanthren im Zulauf mit Werten um 0,1 µg/L auf, im Ablauf lagen sie unterhalb der BG von 0,02 µg/L (MUNLV 2004). Die Wasserkonzentrationen der PAK im Ablauf waren hier also ähnlich gering wie bei den hessischen KA.

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

Die Summe der 16 EPA-PAK im Schwebstoff *kommunaler Kläranlagen* variierte 2002 (9 KKA) von 382 bis 3.460 µg/kg TS, also um den Faktor 9. 2003 (8 KKA) war die Spannbreite mit Werten zwischen 319 und 9.424 µg/kg TS noch größer (Faktor 30). Die Mittelwerte lagen dagegen mit knapp 2 (2002) bzw. 3 (2003) mg/kg TS relativ nahe beieinander (vgl. Tab. 6.07.8). Die Unterschiede zwischen den KA sind 2003 deutlich ausgeprägt: Vier KKA (Kassel, Frankfurt/M.-Niederrad und Frankfurt/M.-Sindlingen sowie Wiesbaden) mit Werten zwischen 319 und 774 µg/kg TS unter und

⁷ Damit waren die BG auch – Ausnahme: Benzo(a)pyren 2002 – kleiner als die Zielwerte.

vier KKA (Gießen, Limburg, Darmstadt, Fulda) mit Werten zwischen 3.222 und 9.424 µg/kg TS über dem MW. 2002 betrug die Werte für dieselben weniger belasteten KKA 382-1.930 µg/kg TS, für die etwas höher belasteten 2.170-3.460 µg/kg TS. Gemessen am Mittelwert der beiden Gruppen waren 2003 die höherbelasteten KA etwa 9,5 mal, 2002 nur etwa 2,5 mal so stark belastet wie die KA mit geringerem PAK-Gehalt im Schlamm.

Tab. 6.07.8: EPA-PAK im Ablauf kommunaler und industrieller Kläranlagen (Schwebstoff) 2002/2003 (µg/kg TS)				
	Kommunale Kläranlagen		Industrielle Kläranlagen	
	2002	2003	2002	2003
Anzahl der KA	9	8	6	6
Geringer belastete KA	382-1.930	319-774	129-628	286-1.100
Höher belastete KA	2.170-3.460	3.222-9.424	4.920-963.000	7.770-86.000
Mittelwert aller KA	1.959	2.888	-	-
Spannbreite	1:9	1:30	1:7.500	1:300

Der Fluoranthren-Gehalt im Schwebstoff der kommunalen KA variiert 2002 zwischen 31 und 546 µg/kg TS, 2003 zwischen 24 und 1.400 µg/kg TS. Die Mittelwerte betragen 294 resp. 417 µg/kg TS. In einem Fall wird der nicht verbindliche EQS-Vorschlag von 1.069 µg/kg TS überschritten (KA Gießen, 2003). (Der EQS-Vorschlag gilt nur für Oberflächengewässer und wird hier nur hilfsweise für die Qualitätsbeurteilung herangezogen.)

Bei den sechs *industriellen Kläranlagen*, die in beiden Jahren beprobt wurden, variierten die Messbefunde für die 16 EPA-PAK im Schwebstoff 2002 von 129 bis 963.000 µg/kg TS, 2003 von 286 bis 86.000 µg/kg TS (Faktor 7.500 bzw. 300). Die Unterschiede zwischen hoch- und niedrigbelasteten KA sind ausgeprägt. Bei den drei niedrigbelasteten IKA (I41, I13 und I21) wurden Werte zwischen 129 und 628 (2002) bzw. 286 und 1.100 µg/kg TS (2003) gemessen, bei den hoch belasteten (I31, I11 und I12) betragen sie 4.920, 113.000 und 963.000 (2002) bzw. 7.770, 18.700 und 86.000 µg/kg TS (2003).

Fluoranthren-Gehalte: Die Schwebstoffwerte zweier IKA (I11; I12) überschreiten den EQS-Vorschlag von 1.069 µg/kg TS 2002 mit 270 mg/kg TS um das 250- bzw. mit 29 mg/kg TS um das 27-fache, 2003 um das 4- bzw. 5-fache. Die übrigen Werte bewegen sich zwischen 14 und 914 µg/kg TS.

Der Fluoranthren-Anteil an den 16 EPA-PAK macht bei der IKA I11 2002/2003 28 bzw. 21 Prozent aus, bei I12 knapp 26 bzw. 6 Prozent. Bei kommunalen KA (Gießen, Frankfurt/M. Niederrad) beträgt der Fluoranthren-Anteil an den 16 EPA-PAK 2002 zwischen 9 und 12, 2003 zwischen 13 und 15 Prozent. Bei den bei hochbelasteten IKA ist der Fluoranthren-Anteil also z.T. höher, z.T. streut er stärker. Für niedrigbelastete IKA (I13 und I21) wurden Fluoranthren-Anteile an den 16 EPA-PAK von 3 bzw. 4 Prozent 2002 und von 14 bzw. 18 Prozent 2003 gemessen, also ebenfalls stark streuende Werte.

Vergleich kommunale/industrielle Kläranlagen: Beim Vergleich der Schwebstoffbelastung der kommunalen und industriellen Kläranlagen ist zuerst festzuhalten, dass die PAK-Gehalte bei den geringer belasteten KA – kommunalen wie industriellen – in der gleichen Größenordnung liegen. Dies könnte als eine „Normalbelastung“ interpretiert

werden. Die z.T. extremen PAK-Gehalte bei den drei industriellen KA mit hoher Belastung müssen mit produktionsspezifischen Einträgen in Verbindung gebracht werden. Der Schwebstoffgehalt der höchstbelasteten kommunalen und industriellen KA unterscheidet sich um den Faktor 100. Diese Größenordnung wird auch für den Zulauf von industriellen KA bestimmter Branchen im Vergleich zu kommunalen KA genannt (Bezug: Benzo(a)pyren-Gehalt im Wasser; ATV-DVWK 2003). Braunisch et al. (2003) fanden beim Vergleich zweier kommunaler Kläranlagen aus Hessen mit geringem bzw. starkem Anteil industrieller Abwasserzuleitung eine zwanzigfach höhere PAK-Konzentration im Zulauf (Wasser) bei der Anlage mit hohem Industrieanteil. Insofern ist bei den kommunalen KA denkbar, dass die höheren Werte der stärker belasteten KA auf lokal-spezifische gewerbliche u.a. Einträge zurückzuführen sind.

4.3 PAK im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

4.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Bei den kommunalen Kläranlagen streuen die EPA-PAK-Gehalte im Schlamm 2002 zwischen 3.220 und 8.530 µg/kg TS (Faktor 2,6), 2003 zwischen 3.260 und 7.850 µg/kg TS (Faktor 2,4). Der Unterschied zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Belastungswert, der beim Schwebstoff aus kommunalen KA mit Faktoren von 9 bzw. 30 ausgeprägt war, ist beim Klärschlamm in beiden Jahren viel geringer. Die Mittelwerte liegen mit 5,7 und 5,3 mg/kg TS in beiden Jahren dicht beieinander (Tab. 6.07.9).

	Kommunale Kläranlagen		Industrielle Kläranlagen	
	2002	2003	2002	2003
Anzahl der KA	8	9	6	6
EPA-PAK-Gehalte	3.220-8.530	3.260-7.850	49; 1.810-4.390; 1.680.000	59; 263-2.482; 209.000
Mittelwert aller KA	5.664	5.246	-*	-*
Spannbreite	1:2,6	1:2,4	1:3,4 x10 ⁴	1:3,5 x 10 ³
Fluoranthen	638-1.470; MW 1.065	613-1.290; MW 920	-	-
Benzo(a)pyren	254-763; MW 478	235-638; MW 393	-	-
Benzo(b)fluoranthen	321-1.170; MW 677	325-975; MW 555	-	-

* Mittelwert-Bildung ist bei den IKA nicht sinnvoll.

Die PAK-Belastung der kommunalen Klärschlämme ist damit etwa so groß wie die PAK-Belastung im Schwebstoff der 2002/2003 untersuchten Gewässer (MW 3,1-9,4 mg/kg TS). Eine „Gruppenstruktur“ nach geringerer und stärkerer Belastung, wie bei den Schwebstoffwerten, ist hier nicht auszumachen; die Belastung steigt vom niedrigsten zum höchsten Wert kontinuierlich, ohne Sprung, an. Allerdings weisen die KA mit niedrigen Schwebstoffwerten i.d.R. auch niedrige Klärschlammwerte auf, während die im Schwebstoff stärker belasteten KA dies auch beim Schlamm sind. Höhere Belastungen weisen in beiden Jahren Gießen, Limburg und Darmstadt auf, 2002 auch Hanau.

Die Mittelwerte für die Leitparameter Fluoranthen und Benzo(a)pyren betragen um die 1 mg/kg TS (Fluoranthen) und um 0,45 mg/kg TS (Benzo[a]pyren), für Benzo(b)fluoranthen um 0,6 mg/kg TS (vgl. Tab. 6.07.9).

Von den industriellen Kläranlagen zeigt eine (I41) in beiden Berichtsjahren sehr geringe PAK-Werte im Schlamm (49-59 µg/kg TS). Vier Betriebe (I11, I31, I13 und I21) weisen 2002 Werte zwischen 1.810 und 4.390 µg/kg TS auf, 2003 zwischen 263 und 2.482 µg/kg TS. Dies entspricht, gemessen an den Schwebstoffwerten, eher einer mittleren Belastung und liegt in der Größenordnung der Schlammbelastung der kommunalen Kläranlagen. Hochbelastet ist dagegen der Schlamm des sechsten Betriebes (I12) mit PAK-Gehalten von 1,68 bzw. 0,21 g/kg TS in 2002/2003. Die im Schwebstoff gefundene „Gruppenstruktur“ ist bei den IKA im Klärschlamm mithin nur teilweise wiederzufinden.

4.3.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994

1994 bis 2001 lag der Gehalt an TVO-PAK in Klärschlämmen aus 6-9 hessischen kommunalen Kläranlagen zwischen 2,9 und 4, seit 1995 bei 2,9 mg/kg TS. Der 1994er Wert wird durch die in den Folgejahren reduzierte hohe Belastung einer KKA (Limburg) verursacht. Der mittlere Gehalt an EPA-PAK machte in den neun auch 2002/2003 untersuchten KKA 1996 6,4 und 2001 5,8 mg/kg TS aus, war also etwas höher als 2002/2003 (5,6 bzw. 5,2 mg/kg TS). Die Spannbreite der Belastung war in der Vergangenheit jedoch wegen einzelner „Ausreißer“ größer (1996: 2,6-15,3 mg/kg TS, Faktor 5,9; 2001: 1,5-10,3 mg/kg TS, Faktor 6,9). Abgesehen von den „Ausreißern“ zeigt sich auch 1996 und 2001 keine „Gruppenstruktur“.

Vergleich kommunale/industrielle Kläranlagen (2002/2003): Der EPA-PAK-Gehalt in den kommunalen und in den mittelbelasteten industriellen Klärschlämmen liegt in der gleichen Größenordnung von 2-9 mg/kg TS (Mittelwerte bis zu 6 mg/kg TS). Doch können bei den IKA – produktionsbedingt – sehr viel höhere Werte auftreten (0,21 – 1,7 g/kg TS im Falle einer IKA).

Vergleichsdaten für kommunale Klärschlämme: In Sachsen-Anhalt wurden für die 16 EPA-PAK im kommunalen Klärschlamm Werte zwischen 0,16 und 8,1 mg/kg TS gefunden (23 KKA; MW: 2,2 mg/kg TS). Der Median der Belastung mit den 16 EPA-PAK bei 136 KKA in NRW bewegte sich zwischen ca. 1,5 und 6 mg/kg TS (zusammengestellt in HLOG 2003a). Braunisch et al. (2003) fanden im stabilisierten Klärschlamm der von ihnen untersuchten 17 kommunalen Kläranlagen in Hessen EPA-PAK-Gehalte zwischen 1,4 und 27,4 mg/kg TS (MW: 7,82 mg/kg TS). Bei fünf der KA war die PAK-Belastung größer als der MW. Kollotzek et al. (1998) referieren ältere Befunde mit mittleren Konzentrationen der 6 TVO-PAK von bis zu 5 mg/kg TS. Der MW für 15 PAK (16 EPA-PAK ohne Acenaphthylen) im Klärschlamm einer Düsseldorfer KA lag über die Jahre 1996-2000 bei 4,5-9,8 mg/kg TS (MW 1996-2000: 7 mg/kg TS). Im Klärschlamm der KA Köln-Stammheim war er niedriger (<6,2 mg/kg TS; Spanne 1997-2001: <4,9-7 mg/kg TS). (MUNLV 2004)

Hiermit verglichen liegen die im Rahmen der Orientierenden Messungen erhaltenen Klärschlammbefunde mit EPA-PAK-Gehalten um 6 mg/kg TS in der Größenordnung der auch sonst registrierten PAK-Belastungen, sind aber vergleichsweise moderat. In Hessen konnte keine Minderung der Klärschlammbelastung mit PAK konstatiert werden. Dies entspricht den auch andernorts gemachten Beobachtungen einer nahezu konstanten PAK-Belastung der Klärschlämme in den letzten zehn Jahren (vgl. ATV-DVWK 2003; MUNLV 2004).

4.3.3 Einzelparameter 2003 und der EU-Grenzwertvorschlag

Fluoranthen ist Hauptkomponente im PAK-Gemisch in den kommunalen Klärschlamm. Für 2003 wurde bei den neun beprobten KKA im Mittel ein Fluoranthen-Anteil an den TVO-PAK von knapp 32 Prozent bestimmt. In 31 kommunalen/industriellen Klärschlammproben von 1976/1978 aus der Bundesrepublik betrug der Anteil knapp 37 Prozent (Hellmann 2004). Auch bei Benzo(a)pyren stimmen die 2003 gemessenen und die alten Vergleichswerte mit 13,5 bzw. 14,4 Prozent gut überein.

Tab. 6.07.10 führt die 11 EU-PAK auf, für die, wie o.a., im Zusammenhang mit der Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie ein Grenzwert von 6 mg/kg TS vorgeschlagen wurde. 2003 überschreiten die in den Orientierenden Messungen untersuchten Klärschlämme diesen Grenzwert mit 4,4 mg/kg TS im Mittel nicht. Die höchstbelasteten Klärschlämme stammen aus den KA Gießen und Darmstadt mit EU-PAK-Summen von 5,4 bzw. 6,1 mg/kg TS. In einem von neun Fällen liegt die Klärschlammbelastung mit PAK bei den hessischen Schlammproben 2003 also über dem 6-mg-Vorschlag. Zum Vergleich: Bei den Ruhrverbandskläranlagen (n = 122) waren dies bei einem Median von 5,6 und einem Mittelwert von 6,8 mg/kg TS rd. die Hälfte der Schlämme (Klopp/Eschke 2003). Die Benzo(a)pyren-Konzentration wird für die Ruhrverbandsschlämme mit 0,1-1 mg/kg TS angegeben (Schwerpunkt bei 0,5 mg/kg TS), was etwas höher ist als bei den hessischen Schlammproben (0,2-0,6 mg/kg TS, MW: 0,4 mg/kg TS). Der Benzo(a)pyren-Gehalt der Ruhrverbandsschlämme lag mit einem Anteil an den 11 EU-PAK von rd. 10 Prozent geringfügig über dem der hessischen Schlämme (9 Prozent). Übereinstimmung besteht auch darin, dass Pyren die PAK-Komponente mit der zweithöchsten Konzentration ist.

Tab. 6.07.10: PAK im Klärschlamm kommunaler Kläranlagen 2003 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS und Prozent; n = 9)

Parameter	Spannbreite	MW	in Prozent der 11 EU-PAK	in Prozent der 6 TVO-PAK
Fluoranthen	613-1.290	920	21,1	31,5
Benzo(b)fluoranthen + Benzo(j)fluoranthen	325-975	555	12,7	19,0
Benzo(k)fluoranthen + Benzo(j)fluoranthen	160-350	224	5,1	7,7
Benzo(a)pyren	235-638	393	9,0	13,5
Benzo(ghi)perylen	135-543	543	12,5	18,6
Indeno(1,2,3-cd)pyren	154-492	285	6,5	9,8
Acenaphthen	17-72	73	1,7	
Fluoren	57-161	108	2,5	
Phenanthren	439-665	535	12,3	
Pyren	436-969	719	16,5	
Summe der jew. Spalte		4.355	100,0	100,0

Die Unterschiede in der Klärschlammbelastung zwischen NRW und Hessen dürften auf eine unterschiedliche Immissionsbelastung zurückgehen, die mit der Konzentration nach wie vor emissionsträchtiger Industrien in NRW zusammenhängt (Hüttenindustrie, Kokereien u.a.) und die auch im Rahmen der Immissionsstudie des UBA (Ihle/Fritsche 2003) als deutliche Differenz zwischen einzelnen Bundesländern (z.B. im Vergleich Nordrhein-Westfalens mit Baden-Württemberg) registriert wurde.

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Die Zielwerte für die *acht prioritären PAK im Wasser* – QN nach VO-WRRL bzw. QZ nach 76/464/EWG – sowie die (höheren) UQN für prioritäre Stoffe der WRRL (vgl. Übersicht 6.07.2) wurden, wie in Abschn. IV.1 angeführt, 2002/2003 generell eingehalten. Nur 4 von 448 Messwerten lagen oberhalb eines der QZ. Auch das halbe QZ wurde nur in seltenen Fällen erreicht, meist von Fluoranthen.

Gleiches gilt für den unverbindlichen EQS-Vorschlag nach WRRL für *Fluoranthen im Schwebstoff* von 1,069 mg/kg TS. Fluoranthen gilt hier als Leitparameter für die PAK-Konzentration. In den *Oberflächengewässern* wurde dieser Wert 2002 und 2003 (bei insgesamt 83 Messwerten) fünfmal überschritten, und zwar stets im Schwarzbach. Hier lag demzufolge 2003 auch der Jahres-Mittelwert über dem Zielwert. Es fällt jedoch auf, dass der *halbe EQS-Vorschlag* 2002 und 2003 in allen Gewässern bei rund der Hälfte der Einzel-Messwerte überschritten wurde. Entsprechend lagen auch die Mittelwerte 2002/2003 über dem halben Zielwert – mit Ausnahme von Fulda und Main im Jahr 2002. Der EQS-Vorschlag wurde in den sechs beidjährig beprobten Oberflächengewässern im Mittel also gut zur Hälfte ausgeschöpft. In anderen 2002 beprobten Gewässern waren die Werte niedriger.

Die Überprüfung des Fluoranthen-Gehalts im Schwebstoff aus dem Main (Bischofsheim) für die Jahre 1995-2003 (Monatswerte) ergibt, dass zwei Drittel der Monatswerte dieser Jahre über dem halben EQS-Vorschlag liegen (1997 zweimal in Höhe des EQS). Die ab 1999 fallende Belastung zieht seit 2002 wieder an.

Regelmäßig wurde der EQS-Vorschlag in kleinen, abwasserreichen Gewässern (Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau, 1996-2000) erreicht bzw. überschritten.

Im *Ablauf der kommunalen und industriellen Kläranlagen* wurden im Wasser 2002/2003 für die TVO-PAK bis auf seltene Fälle Werte gemessen, die unter den QN nach VO-WRRL lagen (Höchstüberschreitung: der zehnfache Wert für Fluoranthen bei einer IKA). Der *Schwebstoff* der kommunalen KA enthielt, gemessen am EQS-Vorschlag für Fluoranthen, ebenfalls nur geringe PAK-Mengen (MW unter dem halben EQS, einmal jedoch – KA Gießen – mit 1,4 mg/kg TS über dem EQS-Vorschlag). Dies gilt auch für vier von sechs IKA. Bei zwei IKA (I11; I12) war der Schwebstoff 2002 dagegen hochgradig mit Fluoranthen belastet (das 29- bis 270-fache des EQS-Vorschlags).

Für den PAK-Gehalt im *Klärschlamm* gibt es keine verbindlichen Vorgaben, wohl aber Normvorschläge (vgl. Übersicht 6.07.2). Mit 3,2-8,5 mg/kg TS liegen die EPA-PAK-Gehalte der Kommunalschlämme 2002/2003 unter dem Normvorschlag von Schnaak (20 mg/kg TS). Die MW für die Einzelparameter Fluoranthen (um 1 mg/kg TS), Benzo(b)fluoranthen (ca. 0,6 mg/kg TS) und Benzo(a)pyren (ca. 0,45 mg/kg TS) unterschreiten ebenfalls die entsprechenden Normvorschläge der LUFA Hameln von 3, 1,5 und 1 mg/kg TS. Dies gilt auch für die Maximalwerte. Zieht man den EU-Richtlinien-Vorschlag von 6 mg/kg TS für die Summe von 9 bzw. PAK heran, so lagen 2003 8 von 9 Kommunalschlämmen unter diesem Wert, bei einer KA (Darmstadt) wurde er geringfügig überschritten (6,1 mg/kg TS).

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Die seit 1996 bzw. 1991 erfolgte Bestimmung der EPA- bzw. TVO-PAK im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer lässt, wenn man die sechs durchgängig beprobten Gewässer zur Grundlage nimmt, keinen Trend der Belastung erkennen. Die Belastung erreicht 1997 ein Maximum, geht dann bis 2000 erkennbar zurück und steigt wieder an, ohne das vorhergehende Maximum zu erreichen. Dies zeigt sich an den Mittelwerten für die genannten Gewässer, aber z.B. auch an den Monatsbeprobungen des Main.

Bei den kommunalen Klärschlämmen ist ebenfalls kein eindeutiger Trend einer Belastungsminderung zu erkennen (TVO-PAK 3-4 mg/kg TS, EPA-PAK 5-6 mg/kg TS im Mittel aller beprobten Schlämme), jedoch gehen die Gehalte leicht zurück, was primär mit der Bereinigung einzelner Ausreißer zu tun hat.

Zu den Vergleichsdaten: Die hessischen PAK-Wasserwerte (Oberflächengewässer) sind nicht auffällig. In HLFU 1997 und HLUG 2003a angeführte Vergleichswerte für die 6 TVO-PAK im Schwebstoff aus anderen Bundesländern (1994; 1999-2001) zeigen, dass die hessischen wie die Vergleichswerte einander hinsichtlich Höhe und Belastungsspannen ähneln, wobei die hessischen Werte eher etwas moderater waren. Auch die hessischen PAK-Sediment-Werte aus der Mitte der 1990er Jahre weisen gegenüber den Vergleichswerten keine Besonderheiten auf; die Werte von Eddersheim (Main) sind jedoch, wie berichtet, ungewöhnlich hoch.

Bei den Kläranlagen unterscheiden sich die im Rahmen der orientierenden Messungen gewonnenen Befunde zum sehr geringen PAK-Gehalt im Abfluss-Wasser nicht von den Vergleichsdaten aus anderen hessischen Untersuchungen und aus NRW. Zum Schwebstoff im Ablauf lagen keine Vergleichsdaten vor. Beim Klärschlamm erwies sich die EPA-PAK-Belastung mit ca. 6 mg/kg TS ebenfalls als „normal“, wobei sie im Vergleich zu den Ruhrverbandsschlämmen, gemessen an dem 6-mg-Grenzwert der in Vorbereitung befindlichen EU-Klärschlammrichtlinie, etwas geringer belastet sind (die große Mehrheit der Schlämme lag 2003 unter 6 mg/kg TS, in der Ruhrverbandsuntersuchung war dies nur etwa die Hälfte der beprobten Klärschlämme). Auch für 1993/1994 war in HLFU 1997 festgestellt worden, dass die Klärschlammbelastung mit PAK in Hessen eher im unteren Bereich der Vergleichsdaten lag.

PAK-Profil: Für Hessen hatten sich für die erste Hälfte der 90er Jahre etwas niedriger Fluoranthen-Werte im Schwebstoff aus Oberflächengewässern im Vergleich zu Daten für Rhein, Elbe und Mosel ergeben, während der Benzo(a)pyren-Gehalt etwas höher lag. Ob es sich dabei um reale Unterschiede oder um analytische Differenzen handelt, kann hier nicht beurteilt werden. Beim Klärschlamm stimmte der Benzo(a)pyren-Gehalt der hessischen Schlämme weitgehend mit dem von Vergleichsschlämmen (Ruhrverband) überein.

3. Zusammenfassende Bewertung

Die im Vergleich zu anderen Bundesländern eher moderate PAK-Belastung in den hessischen Gewässern ist in den letzten Jahren nicht signifikant zurückgegangen. Vorgegebene Grenzwerte und Normvorschläge werden generell nicht verletzt. Im Schwebstoff liegen die Werte fast durchgängig unterhalb des unverbindlichen EQS-Vorschlags (für Fluoranthen), doch wird dieser Wert weitgehend ausgeschöpft. Insofern ist denkbar, dass bei Niedrigwassereignissen ökologisch relevante PAK-Konzentrationen auftreten können. Dies gilt insbesondere für kleinere Gewässer mit

hohem Abwasseranteil, in denen durchweg eine erhöhte PAK-Konzentration gemessen wurde.⁸

Der Umstand, dass die PAK-Belastungen im Schwebstoff der Gewässer wie auch bei den kommunalen Kläranlagen (Schwebstoff im Abfluss, Klärschlämme) relativ stabil sind, kontrastiert zu den berichteten Immissionsminderungen bei den luftgetragenen PAK, von denen angenommen wird, dass sie auch eine Hauptquelle für die PAK-Gehalte in Gewässern sind (trockene und nasse Deposition). Dies könnte ein Hinweis auf die Bedeutung von Eintragsquellen für Oberflächengewässer sein, deren Dynamik über die Luftmessungen nicht erfasst wird. Neben den Einträgen der kommunalen Kläranlagen (Schwebstoff) sind insbesondere die punktuell sehr hohen PAK-Einträge aus einzelnen industriellen Kläranlagen auffällig, die produktionsspezifische Ursachen haben müssen, da sich die Einträge anderer IKA in der Größenordnung der „normalen“ Belastung von kommunalen Kläranlagen bewegen. Daneben fiel als punktuelle Eintragsquelle mit regionaler Ausstrahlung auch die Air Base Frankfurt/M. auf. Von Bedeutung können ggfs. auch Sediment-Remobilisierungen sein.

Der Unterschied, der offenbar in der PAK-Belastung zwischen den nordrhein-westfälischen und den hessischen Klärschlämmen besteht und im Zusammenhang mit dem geplanten 6-mg-Grenzwert der EU-Klärschlamm-Richtlinie diskutiert wurde, dürfte mit den regionalen Emissionsverhältnissen (höhere PAK-Luft-Emissionen in NRW, industrie- und verkehrsbedingt) zu erklären sein.

VI. Lit.

- ATV-DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, Arbeitsgruppe IG-4.2 „Gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen“, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), in: KA-Abwasser, Abfall, 50, 2003, S. 222-228
- P. Behnisch, Isomerenspezifische Untersuchungen über Eintrag, Verbleib und Risikoabschätzung der nicht-, mono- und di-ortho-chlorierten Biphenyle in der Umwelt (Diss. Univ. Tübingen 1997), Konstanz 1997
- H.-J. Brauch/W. Jülich, IAWR-Rheinbericht '94-'95, Amsterdam 1996
- F. Braunisch et al., Organische Schadstoffe in kommunalen Kläranlagen, in: KA-Abwasser, Abfall, 50, 2003, S. 52-60
- V. Breitung et al., Verteilungsmuster polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in aquatischen Schwebstoffen und Sedimenten, in: Vom Wasser 83, 1994, S. 397-406
- D. Broman et al., Occurrence and dynamics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and other combustion related organic pollutants in the aquatic environment of the Baltic, in: Chemosphere 25, 1992, S. 125-128
- Cl. Castell-Exner/P. Seeliger, Die neue Trinkwasserverordnung, in: GWF Wasser-Abwasser 142, 2001, S. 68-77
- CEC 2004: Commission of the European Communities, COM(2004)98final v. 13.2.2004

⁸ Z.B. beträgt beim Schwarzbach der mittlere Niedrigwasserabfluss (MNQ, 1 Tag/Jahr) knapp 36 Prozent des mittleren Abflusses (Pegelstände nach www.hlug.de). Im Main macht das 10%-Perzentil des Abflusses (37 Tage/Jahr) nur etwas mehr als ein Drittel (37 Prozent) des mittleren Abflusses aus (vgl. Gartiser 1999).

- CSTEE 2003: Opinion of the Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE) on "Questions to the CSTEE relating to scientific evidence of risk to health and the environment from polycyclic aromatic hydrocarbons in extender oils and tyres", European Commission, C7/GF/csteeop/PAHs/12-131103(D)03
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Weinheim [Wiley-VCH] 2002
- Dunlop/Goodyear, Hanau, pers. Mitt. 2004
- EU 2000: Working document on sludge, 3rd draft, Brüssel, 27.4.2000 (ENV.E.3/LM)
- S. Gartiser, Abschätzung des Beitrages kommunaler Kläranlagen an Schadstoffkonzentrationen in Oberflächengewässern, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox 11, 1999, S. 157-162
- R. Götz, Bericht über die Untersuchung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) in hamburgischen Gewässern, Hamburger Umweltberichte 42/93, Hamburg 1993
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- R. G. Harvey, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Weinheim u.a. [Wiley-VCH] 1997
- H. Hellmann, Vorschlag zur Auswertung von PAK-Kontaminationen, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 15.2004, S. 175-184
- 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) 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)
- P. Ihle/B. Fritsche, Erfassung der Luftbelastung durch Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Bundesrepublik Deutschland anhand von Messdaten, UBA FB 20 04 22 66, Berlin 2003
- R. Klopp/H.-D. Eschke, Die Belastung von Klärschlämmen mit organischen Schadstoffen und ihre Bedeutung für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung, in: KA-Abwasser, Abfall 50, 2003, S. 746-754
- R. Koch/B. O. Wagner, Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, Weinheim [VCH] 1989

- 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
- LfU BaWü (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg), Stoffverhalten von gaswerksspezifischen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung Bd. 34/97, Karlsruhe 1997
- LUFA Hameln (Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Hameln), Zusammenstellung von Grenzwerten nach AbfKlärV und Medianwerte 1997, Hameln 1997
- Lufthansa, Werkstatt Reifen Frankfurt/M., pers. Mitt. 2004
- T. Petry et al., The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental risk associated with exposure to airborne mixtures of PAHs, in: *Chemosphere* 32, 1996, S. 639-648
- A. Rauterberg-Wulff, Tire wear as source of PAH, Stellungnahme des Umweltbundesamtes, Berlin o. J. (2003)
- St. Richter et al., POPs – Stand der Entwicklung zur Emissionsinventarisierung, in: *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 13, 2001, S. 165-170
- Rütgers Chemicals, Castrop-Rauxel, pers. Mitt. Dr. Brüning, 2004
- 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
- J. van Genderen et al., Bestandsaufnahme und toxikologische Bewertung von organischen Mikroverunreinigungen, RIWA (Hrg.), Amsterdam 1994
- 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
- S. Y. Yuan et al., Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture, in: *Chemosphere* 41, 2000, S. 1463-1468
- S. Y. Yuan et al., Biodegradation of phenanthrene in river sediment, in: *Chemosphere* 43, 2001, S. 273-278