

6.19 Kurzkettige Chlorparaffine

Vorhergehende Berichte: HLOG 2003a (für 2001), S. 182-187

Tabellen: HLOG 2003b, Tab. 109-111

I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen wurden seit 2001 kurzkettige Chlorparaffine im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer sowie in Schwebstoff (2002/2003) und Klärschlamm (2001-2003) aus kommunalen und industriellen Kläranlagen bestimmt.

Es handelte sich um folgende Verbindungen:

• Kettenlänge C10	• Kettenlänge C11	• Kettenlänge C12	• Kettenlänge C13
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈
C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀
	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	
	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀		

Bei den kurzkettigen Chlorparaffinen handelt es sich um chlorierte Kohlenwasserstoffe mit einem C10-C13-Körper und einem Chlorgehalt zwischen etwa 50 und 70 Prozent. Die schwer wasserlöslichen CP adsorbieren in ausgeprägtem Maße an organisches Material, sie sind stark bioakkumulativ und im Tierversuch krebserzeugend. Als stark wassergefährdende Stoffe gehören sie zu den prioritär gefährlichen Stoffen der WRRL. Für die Auswertung können die Summenwerte der einzelnen Chlorparaffin-Gruppen herangezogen werden.

II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.19.1: Chlorparaffine C ₁₀ -C ₁₃ – Messdaten 2001-2003			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe /Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen-Gewässer: Schwebstoff	C ₁₀ -C ₁₃ -Chlorparaffine	2001-2003	2001: 4 Gewässer (Main: 2 Messwerte); 2002/03: 6 Gewässer (jeweils 2 Messwerte)
2. Kommunale Kläranlagen: Ablauf (Schwebstoff)	C ₁₀ -C ₁₃ -Chlorparaffine	2002-2003	8 KKA
Klärschlamm	C ₁₀ -C ₁₃ -Chlorparaffine	2001-2003	9 KKA
3. Industrielle Kläranlagen: Ablauf (Schwebstoff)	C ₁₀ -C ₁₃ -Chlorparaffine	2002-2003	6 IKA
Klärschlamm	C ₁₀ -C ₁₃ -Chlorparaffine	2001-2003	6 (2003: 5) IKA

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Zu kurzkettigen Chlorparaffinen liegen eine Reihe von Übersichtsdarstellungen vor, die im folgenden zur Charakterisierung herangezogen werden (BUA 1993; IPCS 1996; Kollotzek et al. 1998; ECB 1999).

Technische Chlorparaffine bestehen aus einem Gemisch geradkettiger polychlorierter Alkane unterschiedlicher Kettenlänge und Chlorierungsgrade. Die kurzkettigen Chlorparaffine haben den höchsten Chlorgehalt. Er liegt bei den im Rahmen der Orientierenden Messungen analysierten C10-C13-Verbindungen zwischen 60 und 72 Prozent. Da das Gemisch der kurzkettigen Handelsprodukte stets auch einen Anteil geringchlorierter Alkane enthält, ist deren üblicher Chlorgehalt mit 48 bis 71 Prozent (BUA 1993) etwas geringer als bei den o.a. Reinsubstanzen.

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Kurzkettige, flüssige Chlorparaffine dienen (neben langkettigen CP) zum einen als sog. sekundäre, zusätzliche Weichmacher in Kunststoffen, vor allem in PVC für Elektrokabel, Bodenbeläge u.ä., ferner als Weichmacher und Bindemittel in Grundierungen, Lacken und Beschichtungen sowie als Additive in Dichtmassen und Kittungen. Dieser Anwendungsbereich wurde Anfang der 90er Jahre für die Bundesrepublik auf 70 Prozent des Verbrauchs geschätzt. Die restlichen 30 Prozent entfielen damals auf Flammhemmung (Kunststoffe, Gummi, ferner Schwertextilien), auf den Zusatz in Metallbearbeitungsölen (kaum noch Wasser-Öl-Emulsionen/Kühlschmierstoffen) und ferner auf Hilfsmittel der Leder- und Pelzverarbeitung (Entfettung nach dem Gerben), wo aber mehr mittelkettige CP eingesetzt werden. Kohlefreies Durchschreibpapier wurde mit mikroverkapselten, in Chlorparaffinen gelösten Leukofarbstoffen hergestellt. Im Lauf der 90er Jahre nahm der Verbrauch kurzkettiger CP deutlich ab. Ende des Jahrzehnts entfielen in Europa lt. Risk Assessment auf Hochdruckadditive in Schmierölen für die Metallbearbeitung etwa 70 Prozent der eingesetzten kurzkettigen CP (ECB 1999). Die Produktion kurzkettiger CP wurde in der Bundesrepublik 1995 eingestellt (einziger Hersteller Hoechst AG, Werk Gersthofen [idw 1995]), der fortlaufende inländische Verbrauch aus Importware gedeckt. Der Gesamt-Verbrauch an Chlorparaffinen in Deutschland wird für 1994 mit 21.000 t geschätzt (IFEU 1998; Böhm et al. 2001). Bei einem angenommenen Anteil der kurzkettigen CP von 15-20 Prozent (Petersen 2002) ist mit einem damaligen Verbrauch von 3.200 – 4.200 t/a zu rechnen.

Zu den Eintragsquellen von kurzkettigen Chlorparaffinen in die aquatische Umwelt liegen wenig Untersuchungen vor. Sie wurden in Wasser und Sediment industrienahe Flüsse mit industriellen und gewerblichen Abwassereinträgen gefunden. Als Hauptquellen galten in der Vergangenheit die Metallbearbeitung (Kühlschmierstoffe) sowie die Lederentfettung, außerdem ihre Elution aus Kunststoffen (BUA 1993; IFEU 1998; SFT 2001). Farben, Dichtmassen und Textilien können nach Ansicht des Risk Assessment als Eintragsquellen vernachlässigt werden (ECB 1999).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Die Eigenschaften der CP sind stark abhängig von Kettenlänge und Chlorgehalt. CP sind generell schwer wasserlöslich, können allerdings im Wasser Mikrotröpfchen bilden, die leicht an Sediment bzw. Schwebstoffe adsorbieren. Die kurzkettigen CP werden im Wasser nicht hydrolysiert und sie sind biologisch unter aeroben wie anaeroben Bedingungen nur schwer abbaubar (ECB 1999). Nach mehrwöchiger Adapta-

tionsphase können kurzkettige CP mit einem Chlorgehalt bis 50 Prozent von Mikroorganismen abgebaut werden (BUA 1993).

Der $\log K_{OW}$ von kurzkettigen CP ist mit Werten zwischen 4,4 und 8 und mehr (ECB 1999; Lahaniatis 2001) sehr hoch und verweist auf ein ausgeprägtes Potential für Bioakkumulation sowie Adsorption an Klärschlamm (über 90 Prozent Adsorption; BUA 1993; ECB 1999) und Sediment. Im Risk Assessment werden Ganz-Körper BCF-Werte von 1.000 bis 50.000 angegeben, wobei die Konzentrationsfaktoren für einzelne Gewebe weitaus höher liegen können (ab BCF 100 wird die Bioakkumulation von Stoffen als relevant eingestuft). Die kurzkettigen Chloralkane gehören mit einem BCF von bis zu 139.000 zu den prioritären Stoffen der WRRL mit dem höchsten Bioakkumulationspotential (Ohlenbusch et al. 2002). Sie werden besonders in Leber, Fettgewebe und Eingeweiden von Fischen akkumuliert. Sie tendieren generell in höherem Maße zur Anreicherung in Organismen als die mittel- und langkettigen CP.

Kurzkettigen CP wird generell bei den meisten Tierarten einschließlich Fischen eine nur geringe *akute* Toxizität zugestanden. Dagegen können sie bei wirbellosen Wassertieren schon in niedrigen Konzentrationen akut toxisch wirken. Der EC_{50} -Wert für die Immobilisation der Daphnie beträgt 0,53 mg/L (oberhalb der Wasserlöslichkeit). Bei der Schwebgarnele *Mysidopsis* wird ein LC_{50} -Wert (96h) von 0,015 mg/L beobachtet, bei der Miesmuschel von 0,074 mg/L (Angaben nach BUA 1993).

Kurzkettige CP lösen *chronisch* toxische Effekte bei Daphnien im Bereich der Wasserlöslichkeit aus. Das Risk Assessment geht von dem niedrigsten NOEC-Wert (21d, no observed effect concentration) bei Wasserflöhen von 5 $\mu\text{g/L}$ aus und leitet eine „predicted no effect concentration“ (PNEC) für die aquatische Phase von 0,5 $\mu\text{g/L}$ ab. Für Sedimentbewohner errechnet das Risk Assessment einen provisorischen PNEC-Wert von 0,88 mg/kg, wobei ein $\log K_{OW}$ von 6 zugrunde gelegt wird. Das Risk Assessment verweist darauf, dass die genannten PNEC-Werte im aquatischen Umfeld von Produktionsstätten und von Anwenderbetrieben von CP-haltigen Metallbearbeitungsölen und Formulierungen für die Lederbearbeitung überschritten und dadurch signifikante Risiken für aquatische Organismen ausgelöst werden (ECB 1999). Dies gilt auch für Sediment.

Chlorparaffine stehen seit 1990 auf Grund von In-vitro- und Tierversuchen unter dem Verdacht kanzerogener Wirkung beim Menschen (DFG 2002, Krebskategorie 3B; vgl. BfR 2002). In Tierversuchen wurde kanzerogene Wirkung eindeutig nachgewiesen. Sie sind entsprechend 91/155/EG (Einstufungsrichtlinie) als R40 (Irreversibler Schaden möglich) und R50/53 (sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben) eingestuft. C10-C13-Chloralkane gehören zur WGK 3 (stark wassergefährdend).

Seit langem wird ein Verbot der kurzkettigen Chlorparaffine gefordert. Sie stehen auf der OSPAR-Liste prioritärer Umweltchemikalien (OSPAR 2002), gehören zu den prioritär gefährlichen Stoffen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG) und unterlagen einem EU-Risk-Assessment (nach 793/93/EG; vgl. ECB 1999). Nach einem Mehrheits-Beschluss der OSPAR-Kommission von 1995 (PARCOM 95/1), bis Ende 1999 weitgehend auf den Einsatz kurzkettiger CP zu verzichten, beschloss die EG im Juni 2002 (Richtlinie 45/2002/EG), dass kurzkettige Chlorparaffine in der Metallver- und -bearbeitung und zum Fetten von Leder nicht mehr in Verkehr gebracht werden dürfen und dass alle verbleibenden Anwendungen von kurzkettigen Chlorparaffinen

erneut auf Umwelt- und Gesundheitsrisiken geprüft werden sollten. Dieses Verbot kurzkettiger Chlorparaffine in der Metall- und Lederverarbeitung betrifft nach Ansicht des BMU (2002) rd. 90 Prozent der „umweltoffenen Anwendungen“. (Umsetzung in deutsches Recht mit der „Sechsten Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen“.¹)

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für C10-C13-Chloralkane liegt eine Umweltqualitätsnorm nach WRRL für die Wasserphase in Höhe von 0,4 µg/L vor.

Übersicht 6.19.2: C10-C13-Chlorparaffine – Bewertungsgrundlagen			
Matrix	Parameter	Zielwert: QN	Quelle
Wasser	C10-C13-Chloralkane	0,4 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

1. Chlorparaffine im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 2001-2003

Für 2001 liegen Konzentrationsdaten für C10-C13-Chlorparaffine im Schwebstoff aus vier, für 2002 und 2003 aus sechs hessischen Oberflächengewässern vor: Main, Nidda, Rodau, Lahn, Schwarzbach und Fulda (vgl. Tab. 6.19.1). Alle Chlorparaffine konnten nachgewiesen werden, einige allerdings nicht immer. Dies gilt hauptsächlich für die niedrigchlorierten C10- und C11-Verbindungen (C₁₀H₁₆Cl₆, C₁₀H₁₇Cl₅, C₁₁H₁₈Cl₆ und C₁₁H₁₉Cl₅). Die Abhängigkeit von der Höhe der BG zeigt sich an folgendem Beispiel: 2001 konnte C₁₀H₁₇Cl₅ bei einer BG von 1 µg/kg TS in keinem der vier beprobten Gewässer gefunden werden, 2002 waren bei einer reduzierten BG von 0,66 µg/kg TS fünf von 12 Proben positiv, während im Folgejahr 2003 bei einer wieder etwas höheren BG (zwischen 0,72 und 1,48 µg/kg TS) die Verbindung erneut nicht nachgewiesen werden konnte.²

Die folgenden Angaben beziehen sich auf die Summenwerte der C10-C13-Chlorparaffine.

Bei der *Summe der C10-C13-Verbindungen* liegt das Minimum im Schwebstoff bei 88 µg/kg TS (Main/Bischofsheim 2002), der Höchstgehalt etwas über 1 mg/kg TS (Rodau 2002). Legt man die Mittelwerte/Messort aus den drei Jahren zugrunde, so bewegen sich die Konzentrationen zwischen 113 µg/kg TS (Main) und 812 µg/kg TS (Rodau).

In Main, Lahn, Schwarzbach und Nidda liegen die MW unter 200 µg/kg TS, in der Fulda bei 340 µg/kg TS. Die Spanne zwischen niedrigsten (Main) und höchsten (Rodau) Konzentrationen beträgt, gemessen an den MW für die Summe der C10-C13-Verbindungen, ungefähr 1:7. Zwischen 2001 und 2003 nehmen die Werte bei den einzelnen Gewässern teils zu, teils ab; eine einheitliche Bewegung ist nicht festzustellen.

Schwarzbach und Rodau sind die Gewässer mit dem höchsten Abwasseranteil; in der Rodau ist der Chlorparaffin-Gehalt im Schwebstoff am höchsten, im Schwarz-

¹ BGBl I v. 23.5.2003, S. 713.

² Die Bestimmungsgrenzen für die einzelnen Chlorparaffine lagen i.d.R. um 1 µg/kg TS, fast immer unter 5 µg/kg TS und im Maximum bei 14,3 µg/kg TS (C₁₀H₁₆Cl₆ im Schwebstoff der IKA I31 2003).

bach ist er nur wenig höher als in Main und Lahn. Dies spricht gegen eine enge Kopplung zwischen Abwassergehalt und Chlorparaffin-Kontamination.

Die *Zusammensetzung der Chlorparaffine*, die im Schwebstoff gemessen wurden, ist in allen Gewässern sehr ähnlich. Der Anteil der am stärksten vertretenen Gruppe, der C11-Verbindungen, liegt im Durchschnitt aller Messwerte bei 39 Prozent; die Spannweite reicht von 32,5 bis 48 Prozent. Dies entspricht, wie sich weiter unten zeigt, auch der Zusammensetzung der Chlorparaffine, wie sie im Schwebstoff der kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufe sowie in den Klärschlämmen gefunden wurde. Die einheitliche Zusammensetzung der in den Gewässern und Kläranlagen gefundenen Chlorparaffine deutet auf eine diffuse Kontamination mit den technischen Handelsprodukten hin, nicht auf spezifische Einträge einzelner Chloralkane. Die handelsüblichen kurzkettigen Chlorparaffine sind ausweislich ihrer Chloranteile (zwischen 49 und 71 Prozent; BUA 1993) unterschiedlich zusammengesetzt, was sich auch in der Spannbreite der in den Proben gefundenen C11-Anteilen ausdrücken kann.

Gewässer/Messort	Jahr	Summe C10	Summe C11	Summe C12	Summe C13	Summe C10-13*
Main/Bischofsheim	2001	12,0	37,0	30,5	15,5	96,0
	2002	8,6	35,0	29,1	15,2	87,9
	2003	18,1	59,5	52,9	25,5	155,1
Nidda/Fm-Nied	2001	13,5	59,0	51,0	25,0	151,0
	2002	13,6	62,1	56,3	28,7	160,5
	2003	18,7	93,9	84,5	37,5	234,1
Rodau/Mündung	2001	58,0	343,0	299,0	160,0	859,0
	2002	58,7	327,6	366,3	220,5	1.008,5
	2003	34,0	235,6	189,8	107,6	567,5
Lahn/Limburg-Staffel	2001	-	-	-	-	-
	2002	10,2	53,0	40,1	19,7	122,9
	2003	16,8	65,0	64,1	28,6	174,4
Schwarzbach/Mündung	2001	13,5	53,5	51,5	31,5	149,0
	2002	12,7	66,8	58,2	33,4	171,1
	2003	18,4	71,6	82,7	41,4	214,0
Fulda/Hann.-Münden	2001	-	-	-	-	-
	2002	28,3	155,0	168,8	74,2	426,2
	2003	19,4	119,5	81,7	28,7	249,2

2002/2003: Jeweils Mittelwert aus zwei Messwerten, 3. und 4. Quartal.; Main 2001: Mittelwert aus zwei Messwerten, 1. und 4. Quartal; *z.T. Rundungsfehler. Grau unterlegt: Verbindungsgruppe mit den höchsten Werten.

1.2 Zielwertüberschreitungen

Wie dargelegt gibt es für Chlorparaffine eine UQN nach WRRL von 0,4 µg/L (vgl. Übers. 6.19.2). Da die Chlorparaffine überwiegend schwebstoffgebunden vorliegen, kann diese Umweltqualitätsnorm hilfsweise für die Bewertung der Schwebstoffdaten herangezogen werden. Die UQN liegt in der gleichen Größenordnung wie der PNEC-Wert des RA zu Chlorparaffinen für das aquatische Kompartiment (0,5 µg/L; vgl. ECB 1999). Ohlenbusch et al. (2002) hatten noch ohne Kenntnis des PNEC-Wertes für die WRRL als Qualitätsnorm 0,01 µg/L (Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften) vorgeschlagen.

Unter der Annahme eines fiktiven Schwebstoffgehalts des Wassers von 25 mg/L und vollständiger Schwebstoffbindung der Chlorparaffine darf deren Gehalt im Schwebstoff (Summe C10-13) nicht größer als 16,4 mg/kg TS sein. Das Maximum der Schwebstoffbelastung mit C10-13-Chlorparaffinen lag bei etwa 1 mg/kg TS (Rodau, 2002). Der UQN-Wert wird unter den genannten Bedingungen also eingehalten. Bei Zugrundelegung der (unverbindlichen) Empfehlung von 0,01 µg/L (Ohlenbusch et al. 2002) dürfte die CP-Konzentration nicht größer als 0,39 mg/kg TS sein, ein Wert, der in Rodau generell und in der Fulda 2002 überschritten wurde.

1.2 Vergleichswerte und Trend

Aktuelle Vergleichswerte lagen nicht vor. Eine Trendaussage ist wegen der zu kurzen Zeitreihe nicht möglich.

2. Chlorparaffine im Ablauf (Schwebstoff) und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 2001-2003

2.1 Chlorparaffine im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Die Summe der Chloralkane (C10-13) im Schwebstoff des Ablaufs von neun 2002/2003 beprobten hessischen *kommunalen Kläranlagen* (2002 ohne die KA Wiesbaden, 2003 ohne die KA Hanau) bewegten sich zwischen 173 µg/kg TS (KA Ffm Sindlingen, 2003) und 990 µg/kg TS (KA Gießen 2002). Die Spannweite beträgt etwa 1:6. Bei der KA Hanau wurde 2002 ein wesentlich höherer Wert mit 2,2 mg/kg TS gemessen, der aus dem Rahmen fällt und eventuell mit Umbaumaßnahmen an der KA in Zusammenhang steht; 2003 konnte die KA Hanau nicht beprobt werden.

Gewässer/Messort	Jahr	Summe C10	Summe C11	Summe C12	Summe C13	Summe C10-13**
Kassel	2002	63,8	201,3	148,4	74,4	487,9
	2003	55,3	137,9	112,4	44,1	349,8
Fulda	2002	79,0	284,8	293,6	147,9	805,3
	2003	45,7	176,0	109,5	40,8	381,0
Gießen	2002	91,8	350,9	331,4	215,7	989,8
	2003	66,8	204,8	227,4	135,2	634,2
Limburg	2002	70,9	228,6	224,7	124,2	648,3
	2003	79,2	294,3	280,7	164,3	818,5
Hanau	2002	660,2	687,7	511,9	298,5	2.158,4
	2003	-	-	-	-	-
Ffm Niederrad	2002	61,4	231,9	207,4	109,3	610,0
	2003	51,0	177,8	160,5	83,1	486,5
Ffm Sindlingen	2002	52,2	225,9	227,7	120,7	626,4
	2003	20,3	76,7	49,9	25,9	172,7
Wiesbaden	2002	-	-	-	-	-
	2003	23,7	79,4	72,5	32,1	207,7
Darmstadt	2002	58,9	281,2	257,9	141,3	739,4
	2003	47,1	143,6	110,0	49,5	350,3

*2003: Jeweils Mittelwert aus zwei Messwerten. **z.T. Rundungsfehler. Grau unterlegt: Verbindungsgruppe mit den höchsten Werten.

Legt man den MW aus beiden Probenahmejahren zugrunde, so erhält man CP-Gehalte im Schwebstoff zwischen etwa 400 und 812 µg/kg TS. Damit ist die Schwebstoffbelastung im Kläranlagenablauf im Durchschnitt etwa doppelt so hoch wie bei den o.a. hessischen Oberflächengewässern. Die Werte für die einzelnen Kläranlagen liegen eng beieinander und es zeigt sich keine besondere Abstufung. 2003 wurden Höchst- und Niedrigstwerte jeweils in anderen KA gemessen als 2002.

Entsprechend der bei den CP-Schwebstoffgehalten in Oberflächengewässern angestellten Abschätzung zur Einhaltung des UQN-Werts nach WRRL von 0,4 µg/L kann auch für die Schwebstoffwerte aus den Abläufen der kommunalen Kläranlagen konstatiert werden, dass der für die Einhaltung dieser UQN unter den o.a. Bedingungen maximal tolerable Schwebstoffgehalt von 16,4 mg/kg TS weit unterschritten wird – die höchste gemessene Konzentration lag bei unter 1 mg/kg TS. (Dies gilt auch noch für den hier nicht weiter betrachteten Extremwert der KA Hanau von 2,2 mg/kg TS in 2002).

Der Anteil der C11-CP am Gesamtgehalt (Summe C10-C13-CP) beträgt bei den kommunalen Kläranlagen im Durchschnitt 40,4 Prozent (KA Hanau nicht berücksichtigt). Die Spanne reicht von 32 bis 46 Prozent. Beides entspricht den Befunden bei den Fließgewässern. Die C11-Gruppe macht den Hauptanteil der hier bestimmten kurzkettigen Chlorparaffine aus.

Bei den sechs 2002/2003 untersuchten *Abläufen von industriellen Kläranlagen* (vgl. Tab.6.19.3) wurde CP-Summenwerte zwischen 68 und 3.070 µg/kg TS bestimmt. Zieht man den Mittelwert über beide Jahre heran, so ergibt sich eine Spanne zwischen 106 (IKA I41) und 815 µg/kg TS (IKA I13) sowie 3.045 µg/kg TS (I31). Die letztgenannte IKA weist in beiden Jahren im Schwebstoff eine etwa achtfach höhere, betriebsspezifische Kontamination mit Chlorparaffinen auf als die anderen IKA. Deren Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die der kommunalen Kläranlagen; die Spreizung ist etwas größer als bei den KKA (etwa 1:8).

Tab. 6.19.3: C10-C13-Chlorparaffine im Ablauf (Schwebstoff) sechs hessischer industrieller Kläranlagen (Summenwerte, incl. BG) 2002-2003 (µg/kg TS)

Gewässer/Messort	Jahr	Summe C10	Summe C11	Summe C12	Summe C13	Summe C10-13*
I11	2002	53,8	152,7	80,0	59,8	346,4
	2003	16,1	42,2	58,3	24,5	141,1
I12	2002	39,4	175,0	185,2	99,9	499,5
	2003	46,7	101,8	135,6	75,8	360,0
I13	2002	103,1	677,2	432,5	165,3	1.378,1
	2003	40,0	100,5	79,6	31,0	251,1
I21	2002	19,2	57,2	43,0	33,7	153,2
	2003	36,9	161,9	103,5	43,1	345,3
I31	2002	163,7	1.104,7	1.146,7	655,3	3.070,3
	2003	136,7	1.135,5	1.098,0	649,7	3.019,8
I41	2002	12,2	27,1	17,5	11,5	68,2
	2003	21,0	49,0	47,0	27,0	144,0

* z.T. Rundungsfehler. Grau unterlegt: Verbindungsgruppe mit den höchsten Werten.

Der Anteil der C11-Chlorparaffine an der Summe (C10-13) beträgt im Durchschnitt aller Schwebstoff-Messwerte aus den IKA 38,2 Prozent, die Spanne reicht von 28 bis 49 Prozent. Auch hier ist die Übereinstimmung mit den Befunden aus dem Schweb-

stoff der Oberflächengewässer bzw. bzw. KKA-Abläufen eindeutig. Der Anteil der C12-CP ist geringfügig höher.

2.2 Chlorparaffine im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen (2001-2003)

Daten zum Chlorparaffin-Gehalt im Klärschlamm liegen aus den Orientierenden Messungen für neun kommunale und sechs bzw. fünf (2003) industrielle Kläranlagen aus den Jahren 2001-2003 vor.

In den *kommunalen Klärschlämmen* waren sämtliche Chlorparaffine nachweisbar mit einigen BG-abhängigen Ausnahmen bei den fünffach chlorierten C10- und C11-Verbindungen in 2001 und 2003: 2001 lag C₁₀H₁₇Cl₅ stets unter der BG von 1 µg/kg TS, war im Folgejahr bei niedrigerer BG (0,66 µg/kg TS) nachweisbar und fiel dann 2003 ebenso wie C₁₁H₁₉Cl₅ unter die bei beiden Verbindungen gegenüber dem Vorjahr wieder erhöhte BG.

Gewässer/Messort	Jahr	Summe C10	Summe C11	Summe C12	Summe C13	Summe C10-13*
Kassel	2001	43,0	227,0	188,0	86,0	544,0
	2002	33,8	169,7	148,0	79,4	430,8
	2003	36,0	162,8	122,2	74,3	395,3
Fulda	2001	32,0	169,0	134,0	52,0	387,0
	2002	28,8	146,1	143,9	80,0	398,7
	2003	23,5	137,7	131,9	67,7	360,7
Gießen	2001	24,0	104,0	87,0	43,0	258,0
	2002	19,6	100,5	105,9	62,6	288,5
	2003	35,9	168,0	137,5	54,7	396,1
Limburg	2001	68,0	236,0	222,0	116,0	642,0
	2002	21,8	103,7	101,0	60,1	286,6
	2003	35,8	118,3	139,5	81,4	375,1
Hanau	2001	61,0	220,0	169,0	88,0	538,0
	2002	38,2	152,5	152,0	86,9	429,6
	2003	-	12,1	28,2	514,8	537,2
Frankfurt/M., Niederrad	2001	91,0	372,0	289,0	131,0	883,0
	2002	62,2	259,2	202,0	106,7	630,1
	2003	33,8	112,4	143,9	39,9	330,0
Frankfurt/M., Sindlingen	2001	48,0	178,0	128,0	49,0	403,0
	2002	51,5	167,9	163,9	96,2	479,5
	2003	35,0	121,5	168,8	42,9	368,2
Wiesbaden	2001	20,0	76,0	72,0	38,0	206,0
	2002	17,3	84,1	115,9	83,2	300,5
	2003	32,1	109,6	138,2	81,0	360,9
Darmstadt	2001	20,0	89,0	92,0	47,0	248,0
	2002	16,1	109,8	125,2	63,3	314,5
	2003	25,9	89,6	124,6	78,4	318,5

* z.T. Rundungsfehler. Grau unterlegt: Verbindungsgruppe mit den höchsten Werten.

Im folgenden werden auch hier die Summenwerte für die Auswertung herangezogen (vgl. Tab. 6.19.4).

2001 wurden die niedrigsten und höchsten Einzelwerte für die Summe der C10-C13-CP bestimmt: 206 µg/kg TS (KKA Wiesbaden) bzw. 883 µg/kg TS (KK Ffm Niederrad). Die Spanne der Mittelwerte aus den drei Beprobungsjahren reicht von 289 µg/kg TS (KKA Wiesbaden) bis 614 µg/kg TS (Ffm Niederrad). Dies entspricht der Größenordnung nach den Schwebstoffwerten aus den kommunalen Kläranlagenabläufen und den Oberflächengewässern.

Der Anteil der C11-Verbindungen an den Summenwerten beträgt im Durchschnitt 37 Prozent (ohne KKA Hanau 2003 mit einem extrem niedrigen C11-Anteil von nur 2,3 Prozent). Die Spanne reicht von 28 bis 44,2 Prozent. Dies entspricht ebenfalls den Schwebstoffwerten, wobei bei den Klärschlämmen die längerkettigen Verbindungen ev. geringfügig stärker angereichert werden.

Für die Beurteilung dieser Konzentrationen kann der im Risk Assessment zu kurzkettigen Chlorparaffinen angegebene PNEC-Wert für Sediment von 0,88 mg/kg TS einen Anhaltspunkt geben (ECB 1999). Dieser Wert wird von den kommunalen Klärschlämmen meist – wenn auch z.T. nur knapp – unterschritten, in einem Fall (KKA Niederrad 2001) wird er erreicht.

Tab. 6.19.5: C10-C13-Chlorparaffine im Klärschlamm sechs hessischer industrieller Kläranlagen (Summenwerte, incl. BG) 2001-2003 (µg/kg TS)

Gewässer/Messort	Jahr	Summe C10	Summe C11	Summe C12	Summe C13	Summe C10-13*
I11	2001	35,0	119,0	78,0	31,0	263,0
	2002	23,9	72,7	60,3	33,8	190,8
	2003	-	-	-	-	-
I12	2001	37,0	81,0	80,0	49,0	247,0
	2002	32,2	83,2	77,1	42,4	234,9
	2003	12,5	25,6	18,1	16,4	72,7
I13	2001	16,0	50,0	34,0	17,0	117,0
	2002	23,7	48,9	36,3	22,8	131,1
	2003	11,2	21,4	23,7	11,5	67,8
I21	2001	18,0	50,0	39,0	16,0	123,0
	2002	29,2	134,3	85,7	52,5	301,7
	2003	36,2	193,4	150,8	102,9	483,3
I31	2001	22,0	103,0	84,0	60,0	269,0
	2002	35,1	207,0	188,5	121,1	551,7
	2003	16,5	65,1	69,9	45,0	196,5
I41	2001	17,0	72,5	50,0	25,0	164,5
	2002	6,0	14,6	11,0	8,3	39,9
	2003	6,5	14,6	22,3	11,1	54,5

* z.T. Rundungsfehler. Grau unterlegt: Verbindungsgruppe mit den höchsten Werten.

Bei den *industriellen Klärschlämmen* ist der Anteil der Messwerte <BG größer als bei den kommunalen Klärschlämmen. 2001 waren annähernd 10 Prozent der Befunde negativ (das betrifft durchgängig C₁₀H₁₇Cl₅, z.T. C₁₀H₁₆Cl₆ und C₁₁H₁₉Cl₅ sowie einmal C₁₂H₂₀Cl₆). 2002 waren bei niedrigerer BG über 95 Prozent der Messwerte positiv, wobei vier der fünf negativen Proben von dem Betrieb mit dem geringsten Chlorparaffin-Gehalt im Klärschlamm (I41) stammten. Dass 2003 ein relativ großer Anteil Messwerte <BG (fast 37 Prozent) registriert wurde, hängt bei näherer Betrachtung jedoch nicht primär mit den jeweils etwas höheren Bestimmungsgrenzen zusammen, sondern in der Mehrzahl der Fälle mit offenbar reduzierten CP-Konzentrationen, da die 2002 ge-

messenen Werte für die 2003 nicht nachweisbaren CP größer waren als die jeweilige BG des Jahres 2003.

Für die Summe der C10-C13-CP ergibt sich die niedrigste Konzentration im Klärschlamm mit 39,9 µg/kg (I41, 2002), die höchste mit 551,7 µg/kg TS (I31, 2002). Die Spanne der Mittelwerte aus den Messwerten für die drei Probejahre pro IKA reicht von 86,3 (I41) bis 339,1 µg/kg TS (I31).

Der Anteil der C11-Chlorparaffine an der Summe der C10-13-Verbindungen beträgt im industriellen Klärschlamm 37,6 Prozent (Spanne: 26,8-45,2 Prozent), was dem der kommunalen Schlämme entspricht.

2.3 Vergleich der CP-Belastung bei kommunalen und industriellen Kläranlagen

Tab. 6.19.6 stellt die Kenndaten der kommunalen und industriellen Kläranlagen einander gegenüber. Beim Schwebstoff werden die hochbelasteten KA Hanau und I31 gesondert ausgewiesen.

Die Chlorparaffin-Gehalte der industriellen *Klärschlämme* sind im Durchschnitt etwas geringer als die der kommunalen Kläranlagen. Im *Schwebstoff* aus dem KA-Ablauf waren die Konzentrationen dagegen etwa gleich groß, wenn man von den Kläranlagen Hanau und I31 absieht. Insgesamt liegen die CP-Werte der industriellen Klärschlämme relativ dicht beieinander. Dies ist beim CP-Gehalt im Schwebstoff der kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufe ähnlich, wenn von den am stärksten belasteten KA abgesehen wird. Das Verhältnis der CP-Gehalte in Schwebstoff und Klärschlamm (ohne I31 und Hanau) ist bei den KKA etwa 1:1, bei den IKA etwa 2:1. Demnach ist die CP-Zurückhaltung bei den KKA etwas besser als bei den industriellen Kläranlagen.

Tab. 6.19.6: Vergleich der Chlorparaffin-Belastung von kommunalen und industriellen Kläranlagen (µg/kg TS)

		Kommunale Kläranlagen (n=9/8)	Industrielle Kläranlagen (n=6)
Schwebstoff (2002-2003)	Spanne	173-990; Hanau: 2.200	68-1.378; I31: 3.070
	MW	400-812; Hanau: 2.200	106-815; I31: 3.045
Klärschlamm (2001-2003)	Spanne	206-883	40-552
	MW	289-614	86-339

MW: Mittelwerte

2.4 Vergleichswerte und Trend:

Vergleichswerte für Chlorparaffine in Klärschlamm sind kaum verfügbar. Einige ältere und hohe Summenwerte für C10-13-CP aus Industriebereichen von 1-65 mg/kg TS (Rieger/Ballschmiter 1995; Alcock et al. 1999) bzw. 30 und 65 mg/kg TS (BUA 1993; der letztgenannte Wert aus der städtischen KA Ulm/Neu-Ulm) dürften auf eine direkte Kontamination mit Metallbearbeitungsölen zurückzuführen sein. Der höchste Klärschlamm-Summenwert aus den hessischen Orientierenden Messungen beträgt knapp 0,6 mg/kg TS; I31 2002. Aktuellere Werte sind nicht bekannt (vgl. Kollotzek et al. 1998).

Hartmann et al. (2004) arbeiteten bei ihrer Untersuchung von 50 Klärschlammproben aus der ganzen Bundesrepublik mit einer BG von 1 mg/kg TS und konnten keine Chlorparaffine nachweisen. Die o.a. Daten legen allerdings nahe, dass dies mit der zu hohen BG zusammenhängt. Sie untersuchten zusätzlich zwei Klärschlammproben bei einer BG von 0,1 mg/kg TS, ebenfalls mit negativem Ergebnis. Dies steht nicht in

Widerspruch zu den hessischen Ergebnissen, wo 2001-2003 im Klärschlamm nur zwei Chlorparaffin-Einzelwerte über 100 µg/kg TS registriert wurden ($C_{11}H_{16}Cl_8$ mit 128 µg/kg TS 2001 in der KKA Ffm Niederrad, und $C_{12}H_{16}Cl_{10}$ mit 176,3 µg/kg TS in der IKA Hanau, 2003). 2002 betrug der höchste Chlorparaffin-Einzelwert im Klärschlamm 83,9 µg/kg TS (KKA Ffm Niederrad, $C_{11}H_{16}Cl_8$).

Eine Trendaussage kann wegen der zu kurzen Zeitreihen nicht getroffen werden.

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Der UQN-Wert nach WRRL von 0,4 µg/L (vgl. Übers.6.19.2) wird bei Umrechnung auf Schwebstoffgehalt von den hessischen Schwebstoffwerten – Maximum der C10-13-Chlorparaffin-Belastung im Schwebstoff der untersuchten Oberflächengewässer: 1 mg/kg TS (Rodau, 2002) – eingehalten. Der von Ohlenbusch et al. (2002) vorgeschlagene, unverbindliche Wert von 0,01 µg/L wird dagegen in der Rodau generell und in der Fulda 2002 überschritten.

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

In den Untersuchungsjahren der Orientierenden Messungen 2001-2003 war der Einsatz von Chlorparaffinen in den eingangs genannten Anwendungsbereichen einschließlich Metallbearbeitungsölen noch legal, die Verwendungsmengen waren jedoch bereits seit den neunziger Jahren deutlich zurückgegangen, ohne dass hierfür im einzelnen genaue Angaben bekannt wären. Aus den in den Orientierenden Messungen gewonnenen Daten sind wegen der Kürze der Zeitreihen keine Trendaussagen ableitbar. Auch wurden kaum Vergleichsdaten gefunden.

Im Verhältnis zu den wenigen älteren Daten aus den 90er Jahren, die für industriell belastete Klärschlämme vorliegen (1-65 mg/kg TS), sind die in Hessen gefundenen CP-Klärschlammwerte niedrig. Sie sind noch am höchsten bei einem Betrieb, in dem Metallbearbeitung stattfindet, liegen aber auch dort deutlich unter 1 mg/kg TS. Im Schwebstoff der gleichen Betriebs-KA wurden etwa 3 mg/kg TS CP gefunden. Allerdings war bei den hessischen Untersuchungen nur eine industrielle Kläranlage aus der Metallbearbeitungsbranche vertreten, was angesichts der Einsatzbereiche von CP die Aussagekraft der Befunde einschränkt.

Die hessischen Befunde zeigen, dass kurzkettige Chlorparaffine in allen Klärschlammproben nachweisbar sind, wobei die Gehalte bei den Einzelparametern i.d.R. deutlich unter 100, bei den Summenwerten unter 1.000 µg/kg TS liegen.

3. Zusammenfassende Bewertung

Chlorparaffine können überall in Schwebstoff und Klärschlamm nachgewiesen werden. Die Konzentrationen von C10-13-CP (Summenwerte) sind, gemessen an älteren Werten und dem UQN-Wert nach WRRL, eher gering: Sie erreichten im Schwebstoff in einem kleineren, abwasserreichen Gewässer maximal 1 mg/kg TS, im Schwebstoff aus dem Ablauf industrieller Kläranlagen maximal 3 mg/kg TS und aus dem Ablauf kommunaler Kläranlagen max. 2,2 mg/kg TS. Sie lagen bei kommunalen Klärschlämmen unter 0,9 und bei industriellen Klärschlämmen unter 0,6 mg/kg. Die kommunalen KA haben etwas höhere CP-Gehalte im Klärschlamm und scheinen CP generell etwas besser zurückzuhalten als die industriellen KA.

In den Oberflächengewässern wird die UQN nach WRRL eingehalten. Der im Risk Assessment für Sediment angegebene PNEC-Wert wird bei den kommunalen Klärschlamm, für die er hilfsweise zur Beurteilung herangezogen wurde, meist knapp unterschritten, in einem Fall jedoch erreicht. Angesichts der wenigen verfügbaren Daten und mancher Unwägbarkeiten (im hessischen Kläranlagensample nur ein metallverarbeitender Betrieb; keine Trendaussagen möglich) ist eine weitere Beobachtung der toxikologisch höchst problematischen Chlorparaffine durchaus angezeigt. Für die Umweltbelastung sind nach den vorliegenden Daten diffuse Einträge mit handelsüblichen CP verantwortlich. Bei industriellen KA, deren Schwebstoffgehalte an CP i.d.R. etwa hoch sind wie bei kommunalen KA, können jedoch deutlich höhere Einzelbelastungen auftreten.

VI. Lit.

- R. E. Alcock et al., Assessment of organic contaminant fate in waste water treatment Plants, I. Selected compounds and physicochemical properties, in: *Chemosphere* 38, 1999, S. 2247-2262
- R. Rieger/K. Ballschmiter, Semivolatile organic compounds PCDD and PCDF, PCBs, HCB, 4,4'DDE and chlorinated paraffins (CP) as markers in sewer films, in: *Fres. Journ. Anal. Chem.* 352, 1995, S. 715-724
- BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung), Risikobewertung kurzkettiger Chlorparaffine als Textilhilfsstoffe für Bekleidung und vergleichbare Bedarfsgegenstände. Stellungnahme des BfR vom 18. November 2002
- BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), Pressemitteilung Nr. 295/02 vom 11.12. 2002
- E. Böhm et al. (Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung/ Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie), Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmenge in die Gewässer in Deutschland. Tabellarischer Überblick über Produktion, Verbrauch und Verwendung der prioritären Stoffe, März 2001
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Chlorparaffine (Paraffinwaxse und Kohlenwasserstoffwaxse, chloriert), BUA-Stoffbericht 93 (Stand Juni 1992), Weinheim [VCH] 1993
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Weinheim [Wiley-VCH] 2002
- ECB (European Chemicals Bureau), Alkanes, C10-13, Chloro (Short chain length chlorinated paraffins), Summary risk assessment report, Ispra 1999
- E. Hartmann et al., Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, UBA-Texte 20/04, Berlin 2004
- 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 Klärschlamm 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Focken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen

- Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLOG (Wiesbaden 2003)
- idw (Informationsdienst Wissenschaft), Chlorparaffin-Produktion bei Hoechst, 21.5.1995
- IFEU (Institut für Energie- und Umweltforschung), Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland, Stoffband C, UBA-Forschungsvorhaben 10402365, Heidelberg 1998
- IPCS (International Programme on Chemical Safety), Chlorinated Paraffins, Environmental Health Criteria 181, Geneva [WHO] 1996
- 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
- M. Lahaniatis, Quantifizierung von kurz- und mittelkettigen Chlorparaffinrückständen in ausgesuchten fetthaltigen Lebensmitteln, Diss. TU München 2001
- LUFA Hameln (Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Hameln), Zusammenstellung von Grenzwerten nach AbfKlärV und Medianwerte 1997, Hameln 1997
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- G. Ohlenbusch et al., Ableitung von Qualitätsnormen für die prioritären Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie, in: Vom Wasser 98, 2002, S. 55-64
- OSPAR-List of Chemicals for Priority Action, 2002
- M. Petersen, Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Bestimmung von kurzkettigen Chlorparaffinen (C10-C13) in Umweltproben. Diplomarbeit im Studiengang Umwelttechnik, Fachhochschule Hamburg, Fachbereich Naturwissenschaftliche Technik, 2002
- SFT (Norwegian Pollution Control Authority), Harmonised Quantification and Reporting Procedures (HARP-HAZ) – Hazardous Substances, Oslo 2001
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6_TC2-COD(2006)0129)