

6.23 AOS/IOS

Vorhergehende Berichte: HLFU 1997 (für 1991-1996), S. 134-138; HLFU 1999 (für 1997-1998), S. 67-70; HLUg 2003a (für 1999-2000), S. 152-154
 Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 66-67 (AOS) und Tab. 94-97 (IOS)

I. Allgemeine Angaben

1992 und 1996-2000 wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen mit dem AOS (1992) bzw. dem IOS (1996-2000) zwei Summenparameter bestimmt, die organische Schwefelverbindungen in Oberflächenwasser und Abwasser von Kläranlagen erfassen.

Für die Bestimmung organischer Schwefelverbindungen in Wasserproben sind zahlreiche Versuche unternommen worden, die für Halogenorganika bewährten Analysemethoden der AOX-Bestimmung (Adsorption an Aktivkohle, Verbrennung, quantitative Bestimmung der Halogenwasserstoffe) im Grundsatz zu übertragen. Die Anfang der 80er Jahre entwickelten Verfahren zur Bestimmung der an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Schwefelverbindungen (AOS: adsorbierbarer organischer Schwefel) beinhalten jedoch eine Reihe von Problemen (Verluste bei Wiederfindung, z.T. nur schlechte Adsorbierbarkeit der schwefelorganischen Verbindungen an Aktivkohle, Kosten), die die Anwendbarkeit und Aussagefähigkeit der AOS-Bestimmung einschränken (vgl. Binde 1997). Das Anfang der 90er Jahre entwickelte Verfahren zur Bestimmung ionenpaar-extrahierbarer organischer Schwefelverbindungen (IOS: ionenpaar-extrahierbarer organischer Schwefel) ist vor allem zur Anreicherung und summarischen Bestimmung aromatischer Sulfonsäuren und ihrer Salze (Sulfonate) gut geeignet und ermöglicht neben der Bestimmung des Summenparameters auch die Identifizierung von Einzelsubstanzen. Der IOS deckt dabei nicht die gleiche Palette an Schwefelverbindungen ab wie der AOS. Beide Verfahren liefern jedoch Daten in gleicher Größenordnung und sind mit Einschränkung vergleichbar (vgl. Schullerer 1992; Lange/Brauch 1993; HLFU 1997).

Da sich der Summenparameter AOS (wie auch der IOS) aus einer Vielzahl von organischen Schwefelverbindungen zusammensetzt, deren ökotoxikologische Relevanz ganz unterschiedlich sein kann, wurde ab 1995/1996 in den Orientierenden Messungen parallel zur IOS-Bestimmung mit der Einzelstoff-Untersuchung dieser Substanzen begonnen (vgl. die folgenden Kapitel zu aromatischen Sulfonaten und Benzothiazolen).

II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.23.1: AOS und IOS – Messdaten 1992 und 1996-2000			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe/ Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen- gewässer Wasser	AOS	1992	29 Oberflächengewässer
	IOS	1996-2000	12-18 Oberflächengewässer; Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau, wechselnde Gewässerzahl

2. Kommunale Kläranlagen Ablauf (Wasser)	IOS	1996-2000	1996/97: 2 KKA, 1997-2000: 3 KKA
3. Industrielle Kläranlagen Ablauf (Wasser)	AOS	1992	10 IKA
	IOS	1996-2000	1996: 7 IKA, 1997-2000 6 IKA

Der AOS wird an der Messstation Main/Bischofsheim im Rahmen einer anderen Messreihe regelmäßig (wöchentlich) gemessen.

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Hinter dem AOS bzw. IOS verbirgt sich jeweils eine – z.T. unterschiedliche – Vielzahl organischer Schwefelverbindungen aus ganz verschiedenen Substanzklassen schwefelhaltiger organischer Verbindungen. Es handelt sich dabei insbesondere um aromatische und aliphatische Sulfonsäuren (vgl. HLFU 1989, Schullerer 1992, Brauch/Fleig 1992). Von großer Bedeutung ist der Einsatz von Sulfonsäuren in Waschmitteln als Bestandteil der anionischen Tenside; über die kommunalen Abwässer gelangen sie in die Gewässer. Industriell werden Sulfonsäuren großtechnisch als Vor- und Zwischenprodukte für viele Synthesen eingesetzt, wodurch diese Stoffe im Abwasser chemischer Betriebe auftreten können.

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Da es sich bei AOS und IOS um Summenparameter handelt, die beide sehr unterschiedliche Verbindungen erfassen, ist eine generalisierende Aussage zu Toxizität und Ökotoxizität der durch sie repräsentierten schwefelorganischen Verbindungen nicht möglich. Allgemein lässt sich jedoch sagen, dass die in Gewässern als AOS bzw. IOS gemessenen Substanzen mehrheitlich relativ schwer abbaubar sind, da die leicht biologisch abbaubaren oder am Klärschlamm adsorbierbaren schwefelorganischen Verbindungen größtenteils bereits in der Kläranlage zurückgehalten werden. Als biologisch schlecht abbaubare Verbindungen können sie für die Trinkwassergewinnung Probleme aufwerfen. (Näheres zu Toxizität und Ökotoxizität von aromatischen Sulfonaten und Benzothiazolen siehe in den entspr. Kapiteln.)

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für AOS bzw. IOS liegen keine Zielwerte vor. Das IAWR-Memorandum von 1995 (Lindner et al. 1995) schlägt einen an der Trinkwasserversorgung orientierten Grenzwert von 80 µg/L vor, der vom 90-Perzentilwert nicht überschritten werden soll.

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

1. AOS im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1992 und im Main/Bischofsheim 1989-2001

Die AOS-Werte in hessischen Fließgewässern lagen 1992 zwischen 22 und 560 µg/L (BG: 20 µg/L). Der Medianwert betrug 120 µg/L.

In kleineren Gewässern mit hohem Schmutzwasseranteil – Modau, Schwarzbach und Rodau – traten besonders hohe Werte auf (>250-560 µg/L); im Main bei Eddersheim wurden ebenfalls rd. 250 µg/L gemessen.

Das AOS-Maximum an der Schwarzbach-Mündung (560 µg/L) kommt durch den Zufluss des Landgrabens zustande, an dem die Kläranlage eines Chemiebetriebs liegt. Die AOS-Gehalte im Main stiegen zwischen Kleinostheim (Messstation oberhalb der Chemiestandorte Offenbach/Frankfurt) und Eddersheim deutlich an, um dann bis Bischofsheim wieder auf das Niveau von Kleinostheim abzufallen. Grund für diesen Anstieg dürften ebenfalls Einleitungen von chemischen Anrainer-Betrieben sein.

Main bei Bischofsheim 1989-2001: Bei der wöchentlichen Beprobung des Main bei Bischofsheim wurden zwischen 1989 und 1995 AOS-Gehalte von 120 bis 200 µg/L (Medianwerte) festgestellt. In diesem Zeitraum war keine einheitliche Entwicklung erkennbar. 2000 und 2001 lagen die AOS-Mittelwerte im Main bei Bischofsheim bei 114 bzw. 116 µg/L, also am unteren Rand der zwischen 1989 und 1995 gemessenen Werte.

Die AOS-Werte in den hessischen Flüssen lagen 1992 zu einem Drittel bei ca. 80 µg/L, in den übrigen Fällen deutlich darüber. Lediglich Eder und der Rhein (km 440, rechts) zeigten AOS-Gehalte unter 40 µg/L. Der im IAWR-Memorandum von 1995 unter Gesichtspunkten der Trinkwassergewinnung vorgeschlagene Wert von 80 µg/L (90-Perzentil) wird also sehr häufig überschritten. Dies gilt auch für den Main bei Bischofsheim 1989-2005 bzw. 2000 und 2001.

Vergleichswerte: In HLFU 1997 sind einige Vergleichswerte für AOS in Gewässern außerhalb Hessens von Mitte der 90er Jahre zusammengestellt. In der Elbe zwischen Magdeburg und Grauer Ort/Elbmündung wurden AOS-Medianwerte von 165-178 µg/L gemessen (Mittelwerte: 166-204 µg/L). Im Rhein stiegen die AOS-Konzentrationen (90-Perzentile) zwischen Basel und Mainz von 52 auf 103 µg/L an, fielen dann bis Köln wieder etwas ab und erreichten bei Düsseldorf 114 µg/L. Diese Zunahme geht auf zahlreiche Einleitungen aus industriellen und kommunalen Kläranlagen zurück. Größere Nebenflüsse des Rhein wie Neckar, Main, Mosel und Ruhr wiesen i.d.R. höhere AOS-Gehalte auf und trugen damit zur Erhöhung der AOS-Belastung im Längsprofil des Rhein bei.

2. AOS im Ablauf (Wasser) industrieller Kläranlagen 1992

Die AOS-Gehalte im Ablauf industrieller Kläranlagen (n=10) fielen 1992 sehr unterschiedlich aus (100-9.800 µg/L):

- Der Höchstwert von 9,8 mg/L wurde bei einem Konzernbetrieb am Main (I11) gemessen, für den auch 1988-1990 vergleichbare Werte festgestellt worden waren (HLfU 1989).
- Bei zwei IKA wurden 100 µg/L gemessen (I51; I32).
- Die AOS-Ablaufwerte der meisten Betriebe bewegten sich zwischen 600 und 2.300 µg/L und damit ca. 10-20fach über dem AOS-Medianwert hessischer Fließgewässer (120 µg/L).

3. IOS im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1996-2000

Die IOS-Werte in hessischen Oberflächengewässern lagen 1996-2000 zwischen 12 (Werra, 1998) und 340 µg/L (Schwarzbach, 1997), wobei im Rahmen der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau (kleinere, abwasserreiche Gewässer) Werte zwischen 45 und 900 µg/L (Darmbach, 1997) bestimmt wurden.

In Tabelle 6.23.1 werden von den insgesamt 18 Oberflächengewässern sowie den zusätzlich im Rahmen der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau beprobten kleineren Gewässern 14 Oberflächengewässer (mit 15 Messstellen) aufgeführt, für die im Berichtszeitraum 1996-2000 wenigstens aus vier von fünf Jahren ein Messwert vorliegt. Anhand der Mittelwerte/Messort, die von 46 bis 280 µg/L streuen, kann eine deutliche Differenzierung der Gewässer abgelesen werden: Ausgeprägte Belastungen (über 100 µg/L) weisen auf Landgraben, Schwarzbach, Rodau, Modau, der Main bei Bischofsheim sowie die Weschnitz. Fulda, Werra und Diemel haben niedrige Werte (<60 µg/L). Rhein, Nidda, Kinzig und Dill liegen dazwischen.

Für Gersprenz, Mümling, Ohm, Haune und Schwalm sind nur für 1999/2000 Werte verfügbar, die allesamt unter 100 µg/L (42-97 µg/L) lagen.

Gewässer/Ort	1996	1997	1998	1999	2000	Mittelwert
Rhein, km 480 (rechts)	-	73	65	52	49	60
Weschnitz, Mündung	130	140	98	77	83	106
Modau, Mündung	160	160	140	89	170	144
Schwarzbach, Mündung	260	340	305	160	140	241
Main, Seligenstadt	-	120	110	51	89	93
Main, Bischofsheim (r.)	120	160	110	110	89	118
Nidda, Mündung	91	100	84	75	73	85
Rodau, Mündung	260	190	180	180	180	198
Landgraben, Mündung	300	300	360	260	180	280
Kinzig, Mündung	81	76	69	43	61	66
Lahn, Mündung	83	84	60	86	54	73
Dill, Mündung	81	83	52	67	51	67
Fulda, Hann.Münden	73	59	18	58	57	53
Werra, Witzenhausen	44	62	12	66	48	46
Diemel, Mündung	48	41	71	60	62	56
Median	91	100	84	75	73	

Bei zwei Drittel der Gewässer aus Tab. 6.23.1 nehmen die IOS-Konzentrationen im Zeitverlauf leicht ab; es sind eher die Gewässer mit schon seit längerem niedrigen IOS-Konzentrationen, bei denen sich keine Veränderung zeigt. Auch der Median der 15 Messwerte/Jahr geht leicht zurück.

Vergleichswerte: IOS-Vergleichsdaten liegen offenbar nicht vor, da im Rahmen der Routineprogramme der Gewässerüberwachung nur AOS gemessen wird und Sondermessprogramme im in Rede stehenden Zeitraum nicht bekannt wurden (Fleig 2003).

4. IOS im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 1995-2000

1996/1997 wurden zwei, 1998-2000 jeweils drei *kommunale Kläranlagen* auf IOS im Ablaufwasser untersucht. Die Werte lagen i.d.R. zwischen 130 und 260 µg/L, wobei sie 1998 mit 65-70 µg/L niedriger ausfielen. Zwischen den Kläranlagen sind keine relevanten Unterschiede festzustellen. Bei allen drei Kläranlagen traten von Jahr zu Jahr Konzentrationsschwankungen um den Faktor 2-3 auf. Die Ablaufwerte der kommunalen Kläranlagen unterscheiden sich nicht grundsätzlich von den IOS-Konzentrationen, die in den stärker belasteten Oberflächengewässern gefunden wurden (z.B. Rodau Mündung: 180-260 µg/L).

Anders bei den *industriellen Kläranlagen* (1996: n=7; 1997-2000: n=6). Hier liegen die Werte zwischen 34 und 10.000 µg/L. Sie schwanken bei den einzelnen Betrieben von Jahr zu Jahr etwa um den Faktor 10, wobei in Einzelfällen noch größere Spannweiten auftreten können. Insgesamt zeigen sich ausgeprägte Unterschiede zwischen den Betrieben:

- Zwei Betriebe mit relativ niedrigen Werten liegen auf dem Niveau der kommunalen Kläranlagen bzw. dem stärker belasteter Oberflächengewässer oder etwas darüber (I12: 34-650 µg/L, MW 197 µg/L; I31: 64-140 µg/L, MW 105 µg/L).
- Bei drei IKA wurden regelmäßig bzw. zeitweilig Werte über 1 mg IOS/L registriert (I11, 1.127-4.400 µg/L, MW 2.983 µg/L; I13: 422-5.300 µg/L, MW 1.960 µg/L; I41: 132-10.000 µg/L, MW 2.513 µg/L).
- Ein Betrieb liegt zwischen den Extremen (MW knapp 600 µg/L, Einzelwerte 129-1.500 µg/L).

Die Höchstwerte wurden 1996 gemessen; danach gingen die IOS-Konzentrationen fast überall bis 1998 z.T. deutlich zurück, um dann wieder anzusteigen, ohne das Ausgangsniveau zu erreichen. Ein Trend ist in dieser Bewegung nicht zu erkennen. Verglichen mit dem AOS von 1992 ist jedoch bei vier von sechs Betrieben (Mittelwert 1996-2000) ein Belastungsrückgang auf ein Drittel und weniger des damaligen Wertes zu konstatieren; bei zwei Betrieben (I13; I41) ist die Größenordnung gleich geblieben.

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Für die Parameter AOS und IOS liegen keine verbindlichen Zielwerte vor.

Das im IAWR-Memorandum von 1995 festgelegte AOS-Qualitätsziel von 80 µg/L (90-Perzentilwert; Lindner et al. 1995) orientiert sich an den Belangen der Trinkwassergewinnung. Dieser Wert wurde in den 1992 beprobten hessischen Oberflächengewässern an zwei Drittel der Messstellen überschritten, ebenso regelmäßig im Main bei Bischofsheim (Daten von 1989-1995 und 2000/2001).

Nimmt man für die Bewertung der IOS-Konzentrationen ebenfalls hilfsweise den 80 µg/L der IAWR, so wurde dieser Wert 1996-2000 regelmäßig in Weschnitz, Modau, Schwarzbach, Main/Bischofsheim, Rodau und Landgraben überschritten, zeitweilig im Main/Seligenstadt, in Nidda (bis 1998), Lahn (bis 1999) und Dill (bis 1997), d.h. zeitweilig oder regelmäßig in zwei Drittel der 1996-2000 durchgehend beprobten Gewässer (wie beim AOS 1992).

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Eine Trendbewertung ist für den AOS in hessischen Oberflächengewässern anhand der aus den Orientierenden Messungen vorliegenden Daten nicht möglich. Die zusätzlich angeführten Messdaten aus der wöchentlichen Beprobung des Main bei Bischofsheim ergeben für 1989-1995 kein eindeutiges Bild; die Werte für 2000/2001 lagen noch knapp unter dem 1989-1995 gemessenen Minimum von 120 µg/L.

Mit einem Median von 120 µg/L waren die hessischen AOS-Werte 1992 geringer als Vergleichswerte aus der Elbe (Medianwerte zwischen 165 und 178 µg/L), lagen aber

über den im Rhein gemessenen Konzentrationen (90-Perzentilwerte von 52-114 µg/L).

Die IOS-Gehalte nehmen zwischen 1996 und 2000 in zwei Drittel der hessischen Oberflächengewässer zumindest leicht ab. Dies gilt primär für die stärker belasteten Flüsse und Bäche. Bei den kommunalen Kläranlagen ist kein Trend erkennbar. Bei den industriellen Kläranlagen zeichnet sich mehrheitlich, verglichen mit dem AOS von 1992, eine Minderung der Belastung mit Schwefelorganika ab. Anhand der Messdaten für IOS (1996-2000) ist dieser Trend aber nicht eindeutig belegbar.

3. Zusammenfassende Bewertung

Insgesamt überschreiten die Summenparameter für schwefelorganische Verbindungen (AOS und IOS) in den hessischen Oberflächengewässern häufig die unter Gesichtspunkten der Trinkwassergewinnung empfohlene Zielvorgabe der IAWR von 80 µg/L (AOS). In Oberflächengewässern und im Ablauf industrieller Kläranlagen zeichnet sich eine leichte Minderung der AOS- bzw. IOS-Gehalte ab, was bei den im Vergleich zu den IKA sehr viel schwächer belasteten kommunalen Kläranlagen nicht der Fall ist.

VI. Lit.

- F. Binde, Entwicklung und Erprobung einer Analysenmethode zur summarischen Bestimmung schwefelorganischer Verbindungen in Wasser, Aachen 1997 (Diss. Univ. Halle 1997)
- H. Brauch/M. Fleig, Vorkommen wichtiger organischer Mikroverunreinigungen im Rhein unter Berücksichtigung des Zusammenhangs von Einzelstoffanalytik und Summenparametern sowie der Trinkwasserrelevanz – Abschlußbericht, Karlsruhe 1992
- M. Fleig, DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, mündl. Mitt., 2003
- C. Fooker/B. Stachel, Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994-1999, ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2000
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1989: B. Kröber/M. Häckl, Bericht über orientierende Messungen auf gefährliche, organische Stoffe in Abwassereingleitungen, Abwasserbehandlungsanlagen und Gewässern in Hessen. Untersuchungszeitraum: 1985 bis 1988, HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 96, Wiesbaden 1989
- 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 Fließ-

- gewässern, 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]
- F. Th. Lange/H.-J. Brauch, Analytik und Vorkommen von Sulfonaten im Rhein, in: ARW (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), Jahresbericht 1993 (50. Bericht), Köln 1993, S. 69-81
- K. Lindner et al., Das IAWR-Rhein-Memorandum 1995, in: ARW (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), Jahresbericht 1994 (51. Bericht), Karlsruhe 1995
- S. Schullerer, Summarische Bestimmung und chromatographische Identifizierung organischer Schwefelverbindungen im Wasser auf der Basis der Ionenpaar-Extraktion, Diss. Univ. Karlsruhe 1992