

6.24 Aromatische Sulfonate

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1995-1996), S. 139-144; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 64-66; HLUg 2003a (für 1999-2000), S. 140-151
 Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 90-94

I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen von 1995-2000 wurden schwefelorganische Verbindungen aus den Gruppen Benzol-, Naphthalin- und Anthrachinonsulfonate im Wasser von Oberflächengewässern sowie von kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen gemessen.

1995 bis 1998 waren stichprobenartig Oberflächengewässer (n=24) und Abläufe kommunaler (n=2-3) und industrieller Kläranlagen (n=1-7) auf ca. 40 ausgewählte aromatische Sulfonate hin untersucht worden, die im wesentlichen den drei Gruppen Benzol-, Naphthalin- und Anthrachinonsulfonate zuzuordnen waren.

In die Stoffauswahl für die orientierenden Messungen der Jahre 1999/2000 und in die Übersicht der Analysenergebnisse 1995-2000 (HLUG 2003b) wurden jene Sulfonate aufgenommen, die bei den vorhergehenden Messungen oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen (Benzolsulfonate: BG = 0,2 µg/L; Naphthalinsulfonate: BG 0,02 µg/L). Dazu kamen zwei bei den bisherigen Messungen nicht nachweisbare Verbindungen (2-Amino-5-methylbenzolsulfonat und Naphthalin-1,3,7-trisulfonat) sowie als Vertreter der ebenfalls nicht nachweisbaren Anthrachinon-Sulfonate 4,4'-Diamino-1,1'-bi-anthrachinon-3,3'-disulfonat.

Es handelte sich bei diesen polaren aromatischen Sulfonaten (PAS) im einzelnen um folgende Verbindungen:

<ul style="list-style-type: none"> • Benzolsulfonate: <p>3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat 2-Amino-5-methylbenzolsulfonat 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Naphthalinsulfonate: <p>Naphthalin-1-sulfonat (1-NS) Naphthalin-2-sulfonat (2-NS) Naphthalin-1,5-disulfonat (1,5-NDS) Naphthalin-1,6-disulfonat (1,6-NDS) Naphthalin-1,7-disulfonat (1,7-NDS) Naphthalin-2,6-disulfonat (2,6-NDS) Naphthalin-2,7-disulfonat (2,7-NDS) Naphthalin-1,3,5-trisulfonat (1,3,5-NTS) Naphthalin-1,3,6-trisulfonat (1,3,6-NTS) Naphthalin-1,3,7-trisulfonat (1,3,7-NTS) 8,8'-Methylenbis-2-naphthalinsulfonat 2-Amino-1,5-naphthalindisulfonat 2-Amino-4,8-naphthalindisulfonat 2-Amino-6,8-naphthalindisulfonat</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Anthrachinonsulfonate: <p>4,4'-Diamino-1,1'-bi-anthrachinon-3,3'-disulfonat</p>	

Die gut wasserlöslichen polaren aromatischen Sulfonate sind im Unterschied zu den linearen Alkylbenzolsulfonaten i.d.R. mikrobiell nicht leicht abbaubar und werden in Kläranlagen nicht oder ungenügend zurückgehalten. Sie sind toxikolo-

gisch/ökotoxikologisch nach wie vor unzureichend untersucht, zeigen aber, soweit bekannt, nur eine geringe systemische Toxizität. Die Überschreitung der Zielvorgaben für AOS (adsorbierbarer organischer Schwefel) führte Anfang der 90er Jahre zur Aufnahme der aromatischen Sulfonate in Gewässeruntersuchungen (vgl. Lange/Brauch 1993; HLFU 1997), da sie mengenmäßig einen großen Anteil der synthetischen Schwefelverbindungen ausmachen, die in Oberflächengewässern gefunden werden. Wegen ihrer schlechteren Abbaubarkeit kommt dabei den polaren aromatischen Sulfonaten besondere Bedeutung zu. Einzelne Verbindungen sind trinkwasser- bzw. wasserwerksgängig. Zielwerte für die einzelnen Derivate liegen nicht vor.

II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.24.1: Aromatische Sulfonate – Messdaten 1995-2000			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe /Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächengewässer Wasser	Benzolsulfonate ¹	1995-2000	11-19 Oberflächengewässer; Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau, wechselnde Zahl von Gewässern
	Naphthalinsulfonate ²	1995-2000	11-19 Oberflächengewässer; Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau, wechselnde Zahl von Gewässern
2. Kommunale Kläranlagen Ablauf (Wasser)	Benzolsulfonate ¹	1995-2000	2-4 KKA
	Naphthalinsulfonate ³	1995-2000	2-4 KKA
	Anthrachinonsulfonat	1997-2000	2-4 KKA
3. Industrielle Kläranlagen Ablauf (Wasser)	Benzolsulfonate ⁴	1995-2000	1995 1, 1996 7, 1997-2000 6 IKA
	Naphthalinsulfonate ³	1995-2000	1995 1, 1996 7, 1997-2000 6 IKA
	Anthrachinonsulfonat	1997-2000	6 IKA

¹ 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat 1996-2000; ² Ohne 1,3,7-NTS; 8,8'-Methylenbis-2-naphthalinsulfonat 1996-2000; 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonat nur 1998 (15 Messwerte) und 1999 (ein Messwert); ³ 8,8'-Methylenbis-2-naphthalinsulfonat 1996-2000; ohne 2-Amino-6,8-disulfonat ⁴ 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat 1996-2000.

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Zu den aromatischen Sulfonaten gehören hauptsächlich entsprechend sulfonierte Benzole, Naphthaline und Anthrachinone sowie – hier nicht untersucht – sulfonierte Stilbene und Bisphenole. Die Sulfonierung von Aromaten verfolgt hauptsächlich das Ziel, ihnen eine größere Wasserlöslichkeit zu verleihen. Benzole und Anthrachinone sind meist einfach, Naphthaline ein- bis dreifach sulfoniert. Die Einführung des voluminösen und polaren Substituenten macht aus sonst natürlich vorkommenden Aromaten schwer abbaubare Fremdstoffe (Nörtemann/Knackmuss 1988). Sie haben seit langem als Vor- und Zwischenprodukte bei der Herstellung von Farbstoffen und optischen Aufhellern mengenmäßig große Bedeutung, ebenso als Zwischenprodukte bei

der Herstellung von Netz- und Dispergiemitteln sowie Pharmazeutika. Sie dienen darüber hinaus (meist Kondensate mit Formaldehyd) als Hilfsstoffe der Gerberei- und Textilindustrie, als Betonzusatzstoffe, Dispergiemittel, Stabilisatoren u.a.m. (Übersichten u.a. bei Huber 1999, Lange et al. 2000). 8,8'-Methylenbis-2-naphthalinsulfonat ist ein entsprechendes Formaldehyd-Kondensationsprodukt von Naphthalin-2-Sulfonsäure.

Die Herstellung entsprechender Sulfonate ist in der Bundesrepublik in den neunziger Jahren zugunsten von Importen weitestgehend eingestellt worden (Clariant 2003). Verarbeitung zu o.a. Produkten findet jedoch weiterhin statt. Hierzu sind aktuelle Mengenangaben nicht bekannt. Ältere, in der Literatur vorfindliche Angaben (Produktionsvolumen von 4-Methylbenzolsulfonat 1990 ca. 5.000 t/a; Verarbeitung von 150.000 t/a Naphthalin zu Naphthalinsulfonsäuren 1976; vgl. Lange et al. 2000) können höchstens als Anhaltspunkte für die Bedeutung der Produkte genommen werden. Zu den großen Herstellern von S-organischen Verbindungen gehörte früher Betriebe der Hoechst AG am Main.

Im Bereich der *Farbenherstellung und -formulierung* haben sich in den letzten zehn Jahren wesentliche Veränderungen vollzogen, die mit Blick auf das Gewässermonitoring in Hessen von Belang sind.

Für *Textilfarben* (DyStar 2003) findet Verarbeitung von Naphthalin-Sulfonaten (Buchstabensäuren) in der Bundesrepublik inzwischen nicht mehr am Main, sondern nur noch am Rhein (Ludwigshafen; Leverkusen) und an der Elbe (Brunsbüttel) statt. Beide Flüsse werden außerdem durch Einträge aromatischer Sulfonate durch Oberlieger belastet (Tschechien, Schweiz). Sowohl in den Elbe- wie in den Rheinmonitoring-Daten (Fooken/Stachel 2000; Lange et al. 2002) ist dies nachvollziehbar (s.u.). Die in Hessen ehemals ansässige Farbstoffchemie spielt nach Gründung von DyStar (Übernahme des Textilfarbengeschäfts von Bayer, BASF und Hoechst Mitte der 90er Jahre) und nach der Auflösung des Hoechst-Konzerns in dieser Hinsicht keine Rolle mehr, da die entsprechende Produktion vom Standort Hoechst (Hauptwerk) nach Brunsbüttel verlegt wurde. Kondensationsprodukte werden für die Formulierung unlöslicher (Textil-)Farbstoffe, die wasserlöslich gemacht werden sollen, nach wie vor in bedeutendem Maße eingesetzt. Eine entsprechende Produktion finden im hessischen Raum ebenfalls nicht statt, sollte aber nach Industrieauskunft prozesstechnisch auch zu keinen Abwassereinträgen führen, da hier mit Sprühtrocknung gearbeitet wird. Abwassereinträge ergeben sich bei Einsatz entsprechend dispergierter Farbstoffe bei deren Anwendung (Färbeprozesse). Dies wird z.B. in den Monitoring-Daten für den Oberen Kocher in Baden-Württemberg dokumentiert (vgl. Lange et al. 2002). Für sog. Schwefel-Farbstoffe werden keine Sulfonate und keine Dispergiemittel verwendet. Im Bereich der *Pigment-Herstellung und -Formulierung* (früher Hoechst, jetzt Clariant GmbH) werden Sulfonate in den Hoechst-Nachfolgebetrieben nicht mehr (oder höchstens noch für einzelne Spezialitäten/Nischenprodukte) eingesetzt.

Benzol-, Naphthalin- und z.T. auch Anthrachinonsulfonate wurden in den 90er Jahren in Sickerwässern von Deponien, in Kläranlagenabläufen, in Oberflächengewässern, in Uferfiltrat und in Trinkwasser (hier nur Naphthalinsulfonate) nachgewiesen (Bastian 1998; Lange et al. 1998; Neitzel et al. 1998; Lange et al. 2000; sh. auch HLFU 1997). Aromatische Sulfonate und besonders die Naphthalinsulfonate treten vornehmlich in Fließgewässern mit höheren Abwasseranteilen auf, wobei sie sowohl aus Punktquel-

len (Produktionsabwässer) wie aus diffusen, anwendungsbedingten Einträgen stammen.

Die nachstehenden Verwendungsangaben sind weitgehend der systematischen Übersicht von Lange et al. (2000) entnommen.

Bei den beiden in den hessischen orientierenden Messungen untersuchten und in Gewässern nachgewiesenen *Benzolsulfonaten* 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat bzw. 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat (CLT-Säure oder Lackrot-C-Säure) handelt es sich um Vor- und Ausgangsprodukte bei der Herstellung von Pigmenten (Rot 52, Rot 53). 1991/92 wurden vom Pigment Rot 53:1 im Werk Hoechst als alleinigem Hersteller rd. 1.500 t/a produziert (BUA 1994). Diese Produktion ist zwischenzeitlich stark vermindert worden (auf ca. 100 t/a, geschätzt; Clariant 2003). Bei abwassergängigem 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat kann es sich auch um ein Vorprodukt der PSM-Herstellung handeln.

Die *Naphthalin-Mono-, Di- und Trisulfonate* stellen gleichfalls Vor- und Zwischenprodukte der Farbchemie (Azo-Farbstoffe) sowie von Substanzen mit dispergierender Eigenschaft (Naphthalinsulfonat-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, SNFK) dar. Wie oben dargelegt findet eine Herstellung der Sulfonate in der Bundesrepublik nicht mehr statt. Die Sulfonate werden jedoch weiter in der Bundesrepublik verarbeitet, wobei dies im Farbstoffbereich auf die hessischen Chemiestandorte auch nicht mehr zutrifft.

1- und 2-NS sind Vorprodukte für die Herstellung von 1,5-, 1,6-, 2,6-, 2,7-NDS und deren weitere Verarbeitungsprodukte (wie Amino-Naphthalinsulfonsäuren oder Kondensationsprodukte mit Formaldehyd). 1,5-NDS ist Zwischenprodukt und wichtiger Stabilisator für Diazo-Verbindungen. 1,7-NDS tritt als Beiprodukt bei der Herstellung von 1,6-NDS auf, offenbar ohne besondere Verwendung. 2,6- und 2,7-NDS sind ebenfalls Zwischenprodukte. Die Naphthalin-Trisulfonsäuren werden nitriert und zu Amino-Verbindungen weiterverarbeitet (1,3,6-NTS auch zu einem Diazo-Stabilisator). 1,3,7-NTS scheint keine bedeutende Verwendung zu haben. SNFK wie 8,8'-Methylenbis-2-naphthalinsulfonat haben mengenmäßig größere Bedeutung als Betonverflüssiger (Herb et al. 2000) und als Additive in galvanischen Bädern, als Ledergerbstoffe und Dispergiermittel bei Färbeprozessen und zur Pflanzenschutzmittel-Formulierung, also Verwendungen auch außerhalb der Farbstoffchemie. Es handelt sich bei den SNFK um Ketten von 2-Naphthalinsulfonat-Molekülen, die über Methylenbrücken miteinander verknüpft sind. Bei der Kondensationsreaktion kommt es auch zu De- und Umsulfonierungsreaktionen, bei denen u.a. auch 1,6-, 1,7-, 2,6- und 2,7-NDS als kleinprozentiger Bestandteil des technischen Gemischs von SNFK entstehen können (vgl. Redin et al. 1999; Wolf et al. 2000; Lange et al. 2002). 2-Amino-1,5-naphthalindisulfonat wird als Diazo-Komponente in orangefarbenen und roten Reaktivfarbstoffen verwendet. Informationen über 2-Amino-4,8-naphthalindisulfonat und 2-Amino-6,8-naphthalindisulfonat lagen nicht vor.

Anthrachinonsulfonate: Gleichfalls Vor- und Nebenprodukte der Farbstoffchemie. Zu dem in den Orientierenden Messungen in Kläranlagenabläufen nicht gefundenen 4,4'-Diamino-1,1'-bi-anthraquinon-3,3'-disulfonat sind weder Verwendungs- noch sonstige Stoffangaben verfügbar (Lange et al. 2002).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Da es sich bei den polaren aromatischen Sulfonaten i.d.R. um Zwischen- und nicht um Endprodukte handelt, sind Stoff- und Toxizitäts-Daten nur in begrenztem Maße verfügbar (Übersicht bei Greim et al. 1994, Lange et al. 2000).

Aromatische Sulfonate sind im allgemeinen sehr gut wasserlöslich. Für Benzolsulfonsäuren werden $\log K_{OW}$ -Werte zwischen -3,4 und 0,934, für Naphthalinsulfonsäuren zwischen -0,94 und -2,3 angegeben (für 1,5-NDS, freie Säure, beträgt der berechnete Wert -0,4), so dass mit Bioakkumulation und Feststoffadsorption (Schwebstoff-, Sedimentbindung) nicht zu rechnen ist (BUA 1992). Bei den sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensaten (sog. SNFK) hängt die Verteilung zwischen der Wasser- und der Feststoffphase (Schwebstoff bzw. Sediment) von der Molekülgröße ab. Kurzkettige Vertreter wie das hier untersuchte 8,8'-Methylenbis-2-naphthalinsulfonat finden sich in der Wasserphase, SNFK mit sechs und mehr Naphthalinsulfonateinheiten sind dagegen fast vollständig schwebstoff- bzw. sedimentgebunden (vgl. Lange et al. 2002).

Die Bioabbaubarkeit der PAS reicht von leicht abbaubar bis zu nicht abbaubar. Es wurde folgende Reihenfolge ansteigender Persistenz gefunden: 2NS \rightarrow 1NS \rightarrow 2,6-NDS \rightarrow 2,7-NDS; 1,7-NDS \rightarrow 1,5-NDS \rightarrow 1,3,5-NTS (Altenbach 1996; Lange et al. 2000, 2002; Stüber et al. 2002). Dabei zeigen sich folgende Regelmäßigkeiten: (1) Mit steigender Zahl der Sulfonsäuregruppen bzw. anderer Substituenten nimmt die Abbaubarkeit ab. (2) Die α -Stellung einer Sulfonsäuregruppe bzw. eines anderen Substituenten erschwert die Abbaubarkeit einer Naphthalinsulfonat-Verbindung im Vergleich zur β -Stellung. (3) Ein Substituent in α -Stellung erschwert die Abbaubarkeit stärker als eine Sulfonsäure-Gruppe. (4) Mehrfachsulfonylierung erschwert die Abbaubarkeit besonders. Obwohl viele Mikroorganismen Aromaten verwerten können, tun sie sich mit den natürlicherweise nicht vorkommenden sulfonierten Aromaten schwer, da die Sulfonatgruppe und deren Kombination mit anderen Substituenten ein sterisches Hemmnis darstellt.

Die Naphthalinmonosulfonate sind im OECD Confirmatory Test (Bestätigungstest) zu >60% abbaubar, 1,5-NDS und 1,3,5-NTS sind dagegen weitgehend persistent und in mechanisch-biologischen Kläranlagen nicht abbaubar. Damit können sie wasserwerks- und trinkwassergängig werden. 1,5-NDS erwies sich im Adsorptionstest an beladenen Kohlen im Rahmen des ARW/VCI-Forschungsvorhabens zur Beurteilung der Trinkwassergängigkeit organischer Einzelverbindungen allerdings als ausreichend adsorbierbar, so dass es als wasserwerks-, nicht aber als trinkwasserrelevant bezeichnet wird (Lindner et al. 2000).

Die akute Toxizität von aromatischen Sulfonaten ist offenbar gering. Allgemein hat die Einführung der Sulfo-Gruppe wegen der durch sie vermittelten Wasserlöslichkeit entgiftende Wirkung. Greim et al. (1994), die 33 Sulfonsäuren vorstellten (allerdings keine der im Rahmen der Orientierenden Messungen analysierten Verbindungen), fanden unabhängig von deren Struktur nur eine geringe systemische Toxizität (Wirkenschwellen im Bereich von g/kg Körpergewicht) und keine mutagene und karzinogene Wirkungen. Lange et al. (2000) verweisen in ihrer Übersicht zu Sulfonaten jedoch darauf, dass nur zu einem Teil der für die aquatische Umwelt relevanten Verbindungen überhaupt Daten vorliegen (Lange et al. [2000] fanden nur Angaben für 11 von 37 Verbindungen). Noch schlechter ist die ökotoxikologische Datenlage, da nur für sechs Verbindungen (drei Benzolsulfonate, 1,5-NDS und zwei Anthrachinonsulfona-

te) Angaben gefunden wurden. Der niedrigste berichtete Wirkwert ist ein LC₀-Wert (Fisch, 48h) für das (im Rahmen der Orientierenden Messungen nicht bestimmte) 1-Amino-4-bromo-2-anthrachinonsulfonat mit 100 mg/L. Die meisten der bei Greim et al. (1994) referierten akuten Wirkwerte liegen über 100 mg/L, jedoch werden für einige Verbindungen auch niedrigere Effektkonzentrationen angeführt. Daten zur chronischen Toxizität lagen fast nicht vor. Insofern ist eine ökotoxikologische Bewertung der PAS kaum möglich.

Naphthalin-1,5-disulfonsäure (Di-Natriumsalz) ist in WGK 1 (schwach wassergefährdend) eingestuft.

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwert

Für Aromatische Sulfonate liegen keine Zielwerte vor.

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

Die in den Orientierenden Messungen gewonnenen Daten werden im folgenden nach Sulfonatgruppen getrennt behandelt und im Fall der Hauptgruppe (Naphthalinsulfonate) tabellarisch zusammengefasst. Bei der Trendbeurteilung sind die o.a. Veränderungen im Bereich der Farbstoffherstellung an den Standorten I11, I12 bzw. I13 zu berücksichtigen (Schließung der Sulfonierungsbetriebe bis ca. 1998 und weitgehende Einstellung der Verarbeitung von Naphthalinsulfonaten für Farbstoff- bzw. Pigment-Herstellung; Clariant 2003; DyStar 2003).

IV.1 Benzolsulfonate

1.1 Benzolsulfonate im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1995-2000

Drei Benzolsulfonate (vgl. Tab. 6.24.1) wurden 1995-2000 in 11-19 Oberflächengewässern sowie im Rahmen der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau analysiert. Die Bestimmungsgrenze lag bei 0,2 µg/L. Die Benzolsulfonate waren generell kaum nachweisbar.

Parameter	Oberflächengewässer ¹		Schwarzbach/Rodau Sonderuntersuchung	
	Anzahl der Messwerte	Werte >BG (0,2 µg/L)	Anzahl der Messwerte	Werte >BG (0,2 µg/L)
3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat	81	2	35	2
2-Amino-5-methylbenzolsulfonat	93	-	37	-
2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat	93	3	37	7

¹ Ohne Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau

Die einzelnen Benzolsulfonate zeigen in den untersuchten Oberflächengewässern einschl. Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau im Zeitverlauf folgendes Bild:

- 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat wurde 1996 noch im Main bei Bischofsheim (0,74 µg/L), in der Modau (0,24 µg/L) und in der Rodau oberhalb Bauerbach und Bieber (0,93-1,1 µg/L) gefunden, danach nicht mehr.
- 2-Amino-5-methylbenzolsulfonat lag stets unterhalb der BG.
- 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat tritt in Oberflächengewässern einmal im Main (1998, 1,9 µg/L), dagegen häufiger in der Rodau (oberhalb Bauerbach, Bieber und Mündung) mit Werten zwischen 2,5 und 13,2 µg/L auf.

Vergleichswerte: Benzolsulfonate werden im Rhein u.a. bei Mainz und Düsseldorf im Rahmen des ARW-Messprogramms bestimmt, darunter auch 2-Amino-5-methylbenzolsulfonat und 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat, die beide 1997 und 1998 unter der BG von 0,2 µg/L lagen (ARW 1997, 1998). In der Elbe konnten sie bei gleicher BG 1998 ebenfalls nicht nachgewiesen werden (Fooker/Stachel 2000). Zu 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat lagen keine Vergleichswerte vor.

1.2 Benzolsulfonate im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1995-2000

Im Wasser von zwei bis vier zwischen 1995 und 2000 beprobten *kommunalen Kläranlagen* waren die drei Benzolsulfonate oberhalb der BG von 0,2 µg/L nicht nachweisbar.

Bei den *industriellen Kläranlagen* (1995 n=1, 1996 n=7, 1997-2000 (n=6) traten Benzolsulfonate dagegen mit abnehmender Tendenz in Abläufen von am Main gelegenen Betrieben auf:

- 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat war 1996/1997 bei I13 mit 240 bzw. 80 µg/L nachweisbar, mit um drei Größenordnungen niedrigerer Konzentration 1996 bis 1998 bei I12 (Werte 0,2, 7,9 und 5,8 µg/L) und geringfügig 1996 bei I61 (0,26 µg/L).
- 2-Amino-5-methylbenzolsulfonat lag stets unterhalb der BG.
- 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat wurde im Ablauf der IKA I11 1995-1999 mit abnehmender Konzentration von 1.200 µg/L 1995 über 860, 34, 440 und 150 µg/L (1999) bestimmt und war 2000 nicht nachweisbar. 1998 bis 2000 fand es sich auch mit Werten von 3,4, 9,4 und 15 µg/L im Ablauf von I12).

Die Konzentrationsabnahme der beiden nachweisbaren Benzolsulfonate entspricht den o.a. Angaben zur Verbrauchsminderung bei diesen beiden Pigment-Vorprodukten.

IV.2 Naphthalinsulfonate

Diese Gruppe hatte sich in den letzten Jahren als jene unter den aromatischen organischen Schwefelverbindungen herausgestellt, die mit Abstand am häufigsten und mit den höchsten Konzentrationen in Oberflächengewässern gefunden wird.

2.1 Naphthalinsulfonate im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1995-2000

Tab. 6.24.2 gibt die Medianwerte für die Naphthalinsulfonat-Konzentrationen in den zwischen 1995 und 2000 beprobten 11-19 Oberflächengewässern bzw. die Mittelwerte aus der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung (für 1996-2000; für 1995 können keine MW gebildet) wieder. Tab. 6.24.3 enthält die Spanne der jeweils gemessenen Werte.

- In den Oberflächengewässern liegen die Medianwerte zwischen <BG (0,02 µg/L) und 0,48 µg/L. Die Höchstwerte (vgl. Tab. 6.24.3) erreichten bei den einzelnen Parametern zwischen 0,21 (2,6-NDS) und 4,1 µg/L (1,7-NDS), unterscheiden sich also um eine Größenordnung. In abwasserreichen Kleingewässern (Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau) liegen die Mittelwerte um das 2- bis 5-, max. um das 10-fache über den für die anderen Oberflächengewässern angegebenen Medianwerten. Die Höchstwerte liegen dagegen in der gleichen Größenordnung wie bei den größeren Oberflächengewässern. Als Höchstwert wurde im Rahmen der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung 5,1 µg/L für 2-NS 1997 im Bach Bie-

ber gemessen, der sich durchgängig als am stärksten mit aromatischen Sulfonaten verschmutzt erwies.

- Höchstkonzentrationen über 1 µg/L bis 4,1 µg/L wurden in den größeren Oberflächengewässern gemessen für 2-NS, 1,5-, 1,6-, 1,7- und 2,7-NDS sowie 2-Aminonaphthalin-4,8-DS; in der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung waren es bei Höchstkonzentrationen zwischen 1 und 5,1 µg/L 2-NS, 1,6-, 1,7- und 2,7-NDS, 1,3,6-NTS und 8,8'-Methylenbis-2-NS.
- Die drei Gewässer, in denen am häufigsten die Höchstkonzentration der verschiedenen Naphthalinsulfonate gemessen wurde, sind die Rodau, der Schwarzbach und die Weschnitz (bei den kleineren Gewässern der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung die Bieber).
- Zeitverlauf: In den größeren Oberflächengewässern sind die Medianwerte der Jahre 1998-2000 durchgängig etwas geringer als die Werte für 1995-1997. Bei den Mittelwerten der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung liegen nur für drei Messpunkte (Landgraben/Mündung, Schwarzbach/Mündung, Rodau/Mündung) Vergleichsdaten für 1996-1997/1998-2000 vor; bei neun Parametern zeigt sich ebenfalls eine leichte Abnahme der Konzentrationen, in drei Fällen liegen die Werte für 1998-2000 etwas höher als in den Vorjahren (1,5-NDS, 2,6-NDS und 2-Amino-1,5-NDS).

Tab. 6.24.2: Naphthalinsulfonate in hessischen Oberflächengewässern 1995-2000 (µg/L; BG: 0,02 µg/L)

Parameter	11-19 Oberflächengewässer 1995-2000		Schwarzbach/Rodau Sonderunters. 1996-2000 (Mittelwert)
	Median	1998-2000/1995-1997	
1-NS	<BG-0,025	<1	<BG-0,15
2-NS	0,06-0,1	<1	0,11-0,94
1,5-NDS	0,05-0,113	<1	0,09-0,17
1,6-NDS	0,11-0,37	<1	0,38-0,69
1,7-NDS	0,13-0,48	<1	0,34-1,54
2,6-NDS	<BG-0,03	<1	0,04-0,1
2,7-NDS	0,05-0,16	<1	0,08-0,35
1,3,5-NTS	<BG-0,08	<1	<BG-0,09
1,3,6-NTS	0,03-0,09	<1	0,17-0,60
8,8'-Methylenbis-2-NS	<BG-0,14	<1	<BG-0,705
2-Amino-1,5-NDS	0,08-0,135	<1	0,16-0,40
2-Amino-4,8-NDS	0,03-0,08	<1	0,04-0,13
2-Amino-6,8-NDS [1998]	<BG	-	<BG

Vergleichswerte: Tabelle 6.24.3 stellt die Konzentrationsspannen der Naphthalinsulfonate in den hessischen Oberflächengewässern für 1995-2000 entsprechenden Vergleichsdaten von Elbe und Elbenebenflüssen für 1998 (Fooken/Stachel 2000) sowie aus dem baden-württembergischen Rhein für 2000 (Lange et al. 2002) gegenüber.

Die Konzentrationsspanne der Naphthalinsulfonate über alle Parameter reichte

- in Hessen von <BG bis 4,13 µg/L (in der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung von <BG bis 5,1 µg/L),
- in der Elbe von <BG bis 8,9 µg/L,
- in den Elbenebenflüssen von <BG bis 4,5 µg/L,
- im Rhein von <BG bis 7,4 µg/L.

Tab. 6.24.3: Naphthalinsulfonate in hessischen Oberflächengewässern 1995-2000, in Elbe und Elbenebenflüssen 1998 sowie im Rhein 2000 (µg/L; BG: 0,02 µg/L)

Verbindung	Hessische Oberflächengewässer ¹ 1995-2000	Elbe 1998 (7 Messstellen; je 2 Proben)	Elbenebenflüsse 1998 ² (3 Messstellen, je 2 Proben)	Rhein 2000 (35 Messstellen, z.T. Mehrfachmessungen)
1-NS	<0,02-0,53	<0,02-0,07	0,02-0,07	<0,02-0,45
2-NS	<0,02-1,45	0,02-0,12	0,02-0,05	<0,02-2,2
1,5-NDS	<0,02-2,0	0,81-4,0	0,08-3,2	0,03-2,5
1,6-NDS	<0,02-1,2	0,03-0,10	0,07-0,31	0,04-0,41
1,7-NDS	<0,02-4,13	0,09-5,0	0,09-1,0	<0,02-0,48
2,6-NDS	<0,02-0,21	<0,02-0,03	0,02-0,07	<0,02-0,09
2,7-NDS	<0,02-1,1	0,03-3,3	0,11-0,6	<0,02-0,31
1,3,5-NTS	<0,02-0,78	0,95-3,5	0,03-3,8	<0,02-0,17
1,3,6-NTS	<0,02-0,99	2,5-8,9	0,08-4,5	<0,02-0,59
8,8'-Methylenbis-2-NS	<0,02-0,51	<0,02-0,13	0,02-0,10	<0,02-0,46
2-Amino-1,5-NDS	<0,02-0,68	<0,02-1,2	<0,02-1,4	<0,02-7,4
2-Amino-4,8-NDS	<0,02-1,0	0,58-1,3	<0,02-11	

¹n= Ohne Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau; ²Schwarze Elster, Mulde, Saale, jeweils Flussmündung.

In Hessen weisen – gemessen an den Medianwerten – 1,6- und 1,7-NDS die höchsten Werte auf. In der Elbe und in ihren Nebenflüssen sind dies 1,3,6-NTS, 1,3,5-NTS und 1,5-NDS. Als Haupteintragsquellen für aromatische Sulfonate in die Elbe gelten chemische Betriebe der Tschechischen Republik, ferner Einleitungen in die Mulde, die unter den Nebenflüssen der Elbe meist am stärksten sulfonatbelastet ist (Fooken/Stachel 2000). Die im baden-württembergischen Rhein im Vergleich zu den hessischen Gewässern bei einigen Parametern höheren Naphthalinsulfonat-Maxima wurden fast immer in der Abwasserfahne der BASF bei Ludwigshafen gefunden.

Fooken/Stachel (2000) fassen die vorliegenden Mittelwerte für Sulfonat-Summenkonzentrationen in verschiedenen Flüssen aus den Jahren 1995-1998 folgendermaßen zusammen:

- Donau und Werra hatten mit ca. 0,2 µg/L die niedrigsten Werte;
- ebenfalls recht niedrig lagen die Konzentrationen in Lahn und Fulda (ca. 1 µg/L);
- Konzentrationen um 2 µg/L zeigten Nidda, Kocher, Main und der Rhein bei Karlsruhe;
- die höchsten Werte besaßen der Rhein bei Düsseldorf sowie die kleinen hessischen Gewässer Schwarzbach und Rodau mit 4-5 µg/L, die einen sehr großen Anteil an kommunalen Kläranlagenabwasser mit sich führen;
- die Elbe wies Sulfonat-Summenwerte auf, die höher als alle sonst angeführten Konzentrationen waren (6-30 µg/L).

2.2 Naphthalinsulfonate im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1995-2000

Im Ablauf *kommunaler Kläranlagen* (1995-1997 n=2; 1998/1999 n=3; 2000 n=4) konnten Naphthalinsulfonate im Wasser bei einer BG von 0,02 µg/L regelmäßig (Mono-Sulfonate; Trisulfonate) bzw. stets (Disulfonate) nachgewiesen werden.

Tab. 6.24.4: Naphthalinsulfonate in kommunalen Kläranlagenabläufen 1995-2000 ($\mu\text{g/L}$; BG: 0,02 $\mu\text{g/L}$; n=2-4)

Verbindung	Konzentrationsbereich 1995-2000	Mittelwerte 1998-2000
1-NS	<BG-0,45	0,06-0,2
2-NS	<BG-0,66	0,05-0,55
1,5-NDS	<BG-2,7	0,46-1
1,6-NDS	0,33-2,9	0,46-1,25
1,7-NDS	0,21-29	0,54-7,65
2,6-NDS	0,02-0,83 H	0,04-0,28
2,7-NDS	0,04-2,1	0,18-0,69
1,3,5-NTS	<BG-0,18	<BG-0,06
1,3,6-NTS	0,23-1,3	0,45-0,95
1,3,7-NTS	<BG-0,15	<BG-0,09
8,8'-Methylenbis-2-NS	<BG-6,8	<BG-1,83
2-Amino-1,5-NDS	<BG-0,69	0,36-0,47
2-Amino-4,8-NDS	0,05-0,48	0,07-0,25

Tab. 6.24.4 gibt die Konzentrationsbereiche für die einzelnen Parameter an, die von <BG bis max. 29 $\mu\text{g/L}$ reichen. Die drei höchsten Werte (1,7-NDS mit 29, 8,8'-Methylenbis-2-NS mit 6,8 und 1,6-NDS mit 2,9 $\mu\text{g/L}$) wurden 2000 im Ablauf der KKA Hanau gemessen (bei der KA wurden seinerzeit Umbauarbeiten durchgeführt). Ohne diese drei Werte reicht die Spanne bis maximal 2,7 $\mu\text{g/L}$ (1,5-NDS). Die Mittelwerte über alle beprobten KKA für 1998 bis 2000 erreichten im Maximum 7,7 $\mu\text{g/L}$ für 1,7 NDS (auch hier: KKA Hanau, 2000) und lagen i.d.R. unter 1 $\mu\text{g/L}$.

Hauptkontaminanten waren 1,5-, 1,6- und 1,7-NDS sowie 8,8'-Methylenbis-2-NS. Regelmäßig nachgewiesen wurden ferner 2,6-, 2,7-NDS, 1,3,6-NTS und 2-Amino-4,8-NDS. (Hauptkontaminanten in Oberflächengewässern waren 1,6-, 1,7- und 2,7-NDS; vgl. Tab. 6.24.2).

Ein Trend ist bei der Konzentration der Naphthalinsulfonate in den KKA-Abflüssen nicht zu erkennen.

Tab. 6.24.5: Naphthalinsulfonate in industriellen Kläranlagenabläufen 1995-2000 ($\mu\text{g/L}$; BG: 0,02 $\mu\text{g/L}$; n=1-7)

Verbindung	Konzentrationsbereich 1995-2000	Kläranlagenablauf mit der höchsten Belastung
1-NS	<BG-92	I13/I11
2-NS	<BG-22	Cassella
1,5-NDS	<BG-24	I13
1,6-NDS	<BG-29	I13/I11
1,7-NDS	<BG-14	I13/I11
2,6-NDS	<BG-12,8	I11
2,7-NDS	<BG-24,0	I13/I11
1,3,5-NTS	<BG-2,9	I13/I41
1,3,6-NTS	<BG-16	I13
1,3,7-NTS	<BG-5,3	I11
8,8'-Methylenbis-2-NS	<BG-9,5	I13
2-Amino-1,5-NDS	<BG-1,3	I31
2-Amino-4,8-NDS	<BG-17	I13

Bei den *industriellen Kläranlagen* (1995: n=1; 1996: n=7; 1997-200: n=6; vgl. Tab. 6.24.5) reichen die Konzentrationsspannen von <BG bis zu 92 $\mu\text{g/L}$ (1-NS, I13 1997). Bei den einzelnen Betrieben waren alle aromatischen Sulfonate nachweisbar, wenn

auch nicht in jeder Jahresprobe. Eine Ausnahme hiervon machten nur die 1996 beprobte I61 (7 von 13 Naphthalinsulfonaten nicht nachweisbar) und I41, wo in allen Jahren 1,3,7-NTS nicht bestimmbar war. Die höchsten Werte fanden sich bei I13 und I11. Werte $>10 \mu\text{g/L}$ wurden bei beiden IKA für jeweils 6 von 13 Parametern gemessen (I11: 14 Prozent, I13: 13 Prozent der Messwerte), wobei entsprechend hohe Werte bei I11 bis 1998, bei I13 bis 2000 auftraten.

Maximalwerte $>10 \mu\text{g/L}$ wurden bestimmt für 1-NS, 2-NS, 1,5-, 1,6- und 1,7-NDS sowie 3,6- und 2,7-NDS. Bei Betrachtung der Ablaufkonzentrationen der einzelnen Stoffe seit 1995/96 ergibt sich für die meisten Naphthalinsulfonate eine mehr oder weniger gleichbleibende Belastung. Bei 1-NS wurden bis 1998 Konzentrationen zwischen 11 und $92 \mu\text{g/L}$ bei I13 bzw. I11 gemessen, die seitdem stark reduziert sind ($<\text{BG} < 1 \mu\text{g/L}$). Eine gewisse Konzentrationsminderung zeigt sich hier auch bei 1,6-NDS und 8,8'-Methylenbis-2-NS.

Generell fällt auf, dass immer wieder stark erhöhte Einzelbefunde bzw. Konzentrationsdifferenzen auftreten, die Belastungen durch einen Chargenbetrieb vermuten lassen. Die Werte können von Jahr zu Jahr um den Faktor 10 und mehr schwanken. Erhöhte Ablaufwerte bei dem gut abbaubaren 2-NS verweisen auf entsprechend erhöhte Zulaufkonzentrationen; 1,5-NDS ist schlecht abbaubar, was ebenso wie beim 1,3,6-NTS eine Ursache für relativ hohe Konzentrationen im Ablauf sein dürfte. Die Abbaubarkeit von 1,6- und 1,7-NDS ist besser, so dass hier hohe Ablaufkonzentrationen auch auf höhere Zulaufkonzentrationen verweisen.

Der *Vergleich der kommunalen mit den industriellen Kläranlagen* ergibt für die meisten IKA eine ähnliche oder nicht wesentlich höhere Belastung mit aromatischen Sulfonaten im Ablaufwasser wie bei den KKA.

Die beiden stärker belasteten IKA fallen aus diesem Bild heraus. Ihre Maximalwerte liegen bei 8 von 13 Parametern öfter über $10 \mu\text{g/L}$; bei den KKA überschreitet dagegen nur ein Messwert $10 \mu\text{g/L}$. Bei allen Parametern liegen die Maxima der IKA über $1 \mu\text{g/L}$, bei den KKA nur in 6 von 13 Fällen. Insofern ist von einer allgemeinen Grundbelastung der Kläranlagenabläufe mit PAS unter oder um $1 \mu\text{g/L}$ auszugehen, die bei Hersteller-/Verarbeiterbetrieben betriebsspezifisch deutlich überschritten werden kann.

IV.3 Anthrachinonsulfonate

4,4'-Diamino-1,1'-bi-anthrachinon-3,3'-disulfonat als Vertreter der Anthrachinonsulfonate wurde in Wasserproben aus den untersuchten Oberflächengewässern nicht bestimmt und war bei den kommunalen und industriellen KA im Ablauf-Wasser oberhalb der BG von $0,02 \mu\text{g/L}$ nicht nachweisbar (1997-2000).

Vergleichswerte: Vergleichswerte zu 4,4'-Diamino-1,1'-bi-anthrachinon-3,3'-disulfonat liegen nicht vor; im Rhein bei Mainz waren verschiedene Anthrachinonsulfonate 1997 und 1998 oberhalb der BG von $0,2 \mu\text{g/L}$ nicht nachweisbar (ARW 1997, 1998).

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Für die untersuchten aromatischen Sulfonate liegen keine Zielwerte vor.

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Die *Benzolsulfonate* sind in hessischen Oberflächengewässern nicht (2-Amino-5-methylbenzolsulfonat) oder nur selten nachweisbar (3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat und 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat) und treten ggfs. häufiger (2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat) in abwasserreichen Kleingewässern (Rodau, 3-13 µg/L) auf. Ein Trend ist nicht erkennbar. 2-Amino-5-methylbenzolsulfonat und 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat konnten in Rhein (1997/1998) und Elbe (1998) nicht nachgewiesen werden.

In kommunalen Kläranlagenabläufen waren die Benzolsulfonate nicht nachweisbar. Dagegen traten in industriellen KA-Abläufen zweier Main-Anlieger (I13, I12) 3-Chlor-4-methylbenzolsulfonat bis 1998 und 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonat bis 2000 mit zeitweilig sehr hohen Konzentrationen auf – letzteres 1995 mit über 1 mg/L als Maximum. Die Tendenz ist hier jedoch deutlich abnehmend. Angesichts rückläufiger Verwendungsmengen ist dies plausibel. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass starke Unterschiede bei den Messbefunden auch mit Chargenbetrieb zu tun haben können.

Die *Naphthalinsulfonate* waren in den Oberflächengewässern mehr oder weniger stets nachweisbar (Höchstwerte um 4-5 µg/L), wobei abwasserreiche Kleingewässer höhere Gehalte aufweisen können. Bei den Naphthalinsulfonaten sind die Medianwerte für 1998-2000 gegenüber 1995-1997 durchgehend etwas erniedrigt. Ein eindeutiger Trend ist hieraus allerdings noch nicht abzulesen.

Im Vergleich zu anderen Oberflächengewässern aus der Bundesrepublik sind die hessischen Gewässerkonzentrationen an Naphthalinsulfonaten nicht ungewöhnlich.

Im Ablaufwasser kommunaler Kläranlagen sind Naphthalinsulfonate ebenfalls fast immer nachweisbar (im Maximum 29 µg/L für 1,7-NDS). Dies verweist auf ihre weitläufige Verbreitung. Ein Trend ist hier nicht zu erkennen. Bei den industriellen Kläranlagen traten die Naphthalinsulfonate gleichfalls regelmäßig und in ähnlicher Höhe wie bei den KKA auf, wobei sich bei zwei Mainanliegern (I13, I11) gehäuft deutlich höhere Werte (>10 µg/L) fanden. Bei den meisten Parametern zeigt sich im Zeitverlauf keine Konzentrationsveränderung. Bei den beiden stärker belasteten IKA-Abläufen ist eine Abschwächung der Gehalte an 1-NS, in geringerem Maße auch bei 1,6-NDS und 8,8'-Methylenbis-2-NS zu registrieren. Ob sich hierin (wie bei den Benzolsulfonaten im Ablauf der IKA) ein Trend ausdrückt, bleibt offen.

Das einzige untersuchte *Anthrachinonsulfat* war im Wasser von Kläranlagenabläufen nicht nachweisbar.

3. Zusammenfassende Bewertung

Angesichts fehlender Zielwerte und der schwachen Datenbasis zu Toxizität und Ökotoxizität ist eine Bewertung der auftretenden Gewässerkonzentrationen nicht möglich. Trotz einzelner Hinweise ist ein genereller Trend zur Konzentrationsabnahme nicht zu beobachten. Da die aromatischen Sulfonate zu großen Teilen nicht leicht abbaubar sind und da sie, soweit sie wasserwerksgängig sind, die Trinkwassergewinnung erschweren – in der RIWA-Monographie (Lange et al. 2000) wird ein Multibarrieren-Ansatz zur PAS-Eliminierung bei der Trinkwassergewinnung gefordert – ist eine Reduktion der Sulfonatbelastung der Gewässer anzustreben.

VI. Lit.

- B. Altenbach, Determination of substituted benzene- and naphthalenesulfonates in wastewater and their behaviour in sewage treatment, Diss. ETH Zürich 1996
ARW 1997 (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), 54. Bericht 1997, Köln o.J.
ARW 1998 (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), 55. Bericht 1998, Köln o.J.
- B. Bastian, Identifizierung, Quantifizierung und Verhalten von aromatischen Sulfonsäuren in Abwasser, Diss. TU Darmstadt 1998
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Umweltrelevante Alte Stoffe III. Prioritätensetzung und eingestufte Stoffe der dritten Stoffliste, Weinheim [VCH] 1992
- BUA (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Pigment-Rot 53:1, BUA-Kurzbericht 124, in: BUA-Stoffberichte 121-124 (Kurzberichte), Weinheim [VCH] 1994
- Clariant GmbH, Frankfurt/M., pers. Mitt. 2003
- DyStar Textilfarben GmbH & Co Deutschland KG, Frankfurt/M. und Leverkusen, pers. 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
- H. Greim et al., Toxicity and ecotoxicity of sulfonic acids: structure-activity relationship, in: Chemosphere 28, 1994, S. 2203-2236
- H. Herb et al., Elution von sulfonathaltigen Betonzusatzmitteln aus Zementstein, in: Vom Wasser 95, 2000, S. 205-214
- 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]
- A. Huber, Identifizierung von schwer abbaubaren schwefelhaltigen Reststoffen bei der Abwasserbehandlung, Diss. Univ. Stuttgart 1999

- 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
- F. T. Lange et al., Auftreten aromatischer Sulfonate in Industrieabwasser, Flußwasser, Uferfiltrat und in der Trinkwasseraufbereitung, in: Vom Wasser 90, 1998, S. 121-134
- F. T. Lange et al., Polar Aromatic Sulfonates and their Relevance to Waterworks, Association of River Waterworks – RIWA, Amsterdam 2000
- F. T. Lange et al., Aromatische Sulfonate in Oberflächengewässern, Schwebstoffen und Sedimenten Baden-Württembergs. Herausgegeben von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. 1. A. Karlsruhe 2002
- K. Lindner et al., Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen. ARW/VCI-Forschungsvorhaben, Abschlußbericht, IAWR, Rheinthemen Bd. 3, o.O. [Karlsruhe], 2000
- P. L. Neitzel et al., Verhalten von Arylsulfonaten bei der Uferfiltration und unter Laborbedingungen, in: Vom Wasser 90, 1998, S. 245-271
- B. Nörtemann/H.-J. Knackmuss, Abbau sulfonierter Aromaten, in: gwf Wasser Abwasser 129, 1988, S. 21-25
- C. Redin et al., Synthesis of Sulfonated Naphthalene-Formaldehyde Condensates and their Trace-analytical Determination in Wastewater and River Water, in: Acta hydrochim. hydrobiol. 27, 1999, S. 136-142
- M. Stüber et al., Bestimmung von Naphthalinsulfonsäuren in Gerbereiabwasser und deren Verhalten in einer Biomembrankläranlage, in: Vom Wasser 98, 2002, S. 133-144
- C. Wolf et al., Analysis of sulfonated naphthalene-formaldehyde condensates by ion-pair chromatography and their quantitative determination from aqueous environmental samples, in: Anal. Chem. 72, 2000, S. 5466-5472