



Grundlagen zur Risikoabschätzung für quaternäre Ammoniumverbindungen

Maria Uhl
Oliver Gans
Britta Grillitsch
Maria Fürhacker
Norbert Kreuzinger

Projektnummer:

ProjektleiterIn:

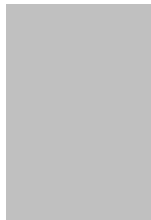
Auflage (*bitte Absprache mit Bernhard Gröger!*):

Erstversand/Verteiler
.....

Inhaltl. Freigabe/Datum:

- AL:
- BL:

Platz für
Fremdlogos



Arbeitszeitabschätzung Satz/Grafik/Layout:

frei zum Druck:



Projektleitung

Oliver Gans

Autoren

Expositionsanalyse

Umweltbundesamt, Dr. Oliver Gans, Ing. Andrea Sitka

Indirekteinleiter

Universität für Bodenkultur, Prof. Dr. Maria Fürhacker, Celine Lesueur, M.sc.

Kläranlagen

Technische Universität Wien, Dr. Norbert Kreuzinger, Dr. Manfred Clara, Dr. Birgit Strenn

Wirkungsanalyse

Veterinärmedizinische Universität, Prof. Dr. Britta Grillitsch, Mag. Verena Kucera-Hirzinger,
Mag. Christian Scheder, Horst Zornig

Risikoanalyse

Umweltbundesamt, Dr. Maria Uhl

Dieses Projekt wurde im Rahmen des Forschungsprogramms Pfeil 05 des Lebensministeriums mitfinanziert

Weitere Informationen zu Publikationen des Umweltbundesamtes unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Die unverändert abgedruckten Einzelreferate geben die Verantwortung ihrer AutorInnen wieder.

Satz/Druck:

Gedruckt auf Recyclingpapier

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2004
Alle Rechte vorbehalten
ISBN 3-85457-###-#

dieser Satz bleibt nur bei
Konferenz Papers (CP-##)
stehen – bei allen anderen
Publikationen ist er zu
streichen!



INHALT

1	EINLEITUNG	5
2	QUATERNÄRE AMMONIUMVERBINDUNGEN	7
2.1	Einsatz und Verwendung von QAVS.....	7
2.2	Gesetzliche Regelungen.....	8
2.3	Auswahl von mengenmäßig und toxisch relevanten QAVs als Leitsubstanzen	11
3	MODELLSUBSTANZEN	13
3.1	Benzalkoniumchloride	13
3.2	Dialkyldimethylammoniumchloride.....	17
4	EXPOSITIONSANALYSE	20
4.1	Entwicklung von analytischen Methoden.....	20
4.2	Analysenumfang	23
4.3	Ergebnisse der Expositionsanalyse.....	24
4.4	Schlussfolgerungen der Expositionsanalyse	31
5	INDIREKTEINLEITER	32
5.1	Auswahl der Indirekteinleiter	32
5.2	Entnahme von repräsentativen Proben bei Indirekteinleitern.....	33
5.3	Grundlagenarbeiten zur Ermittlung von Reduktionsmöglichkeiten durch „Advanced Oxidation Processes“	50
6	ABWASSERREINIGUNG.....	66
6.1	Grundlegende Versuche zur Hemmwirkung	67
6.2	Ermittlung charakterisierender Stoffeigenschaften in der Kläranlage	85
7	WIRKUNGSANALYSE.....	104
7.1	Einleitung	104
7.2	Material und Methoden	105
7.3	Ergebnisse	112
8	RISIKOANALYSE	131
8.1	Grundlagen der Risikoabschätzung	131
8.2	Ermittlung der PNEC-Werte anhand der Literatur und den Ergebnissen der vorliegenden Studie.....	133
8.3	Vergleich der PNEC-Werte mit den Werten der vorliegenden Studie	137
8.4	Schlussfolgerungen der Risikoabschätzung	142



9	ZUSAMMENFASSUNG.....	144
10	LITERATUR.....	146



1 EINLEITUNG

Quaternäre Ammoniumverbindungen (QAVs) sind eine wirtschaftlich bedeutende Klasse von Industriechemikalien. QAVs gehören zur Gruppe der Tenside, Stoffe mit oberflächenaktiver Wirkung. Es sind Stoffe die in ihrem Molekül eine hydrophobe (wasserabweisende) Alkylkette und eine hydrophile (wasserlösliche) Gruppe vereinen. QAVs gehören zu den sogenannten kationischen Tensiden.

Tenside reichern sich an den fetthältigen Zellmembranen lebender Organismen an und können so die normalen Funktionen der Zellmembranen beeinträchtigen. Aufgrund dieser Wirkung können vor allem die kationischen Tenside auch als Desinfektionsmittel eingesetzt werden. Die mikrobiozide (keimabtötende) Wirkung ist nur dann gegeben, wenn der am N-Atom gebundene Alkylrest eine Kettenlänge von 8 - 18 C- Atomen aufweist.

Aufgrund dieser Eigenschaften werden QAVs in zahlreichen Produkten und zunehmend auch in Konsumartikeln eingesetzt. Für Haushalte werden QAV-hältige Reiniger und Seifen angeboten.

Im öffentlichen und industriellen Bereich gibt es zahlreiche Anwendungsgebiete quaternärer Ammoniumverbindungen. QAVs werden in Krankenhäusern, bei der Lebensmittelverarbeitung, in der Landwirtschaft und in der Industrie genützt. Bezüglich ihrer Verbreitung in der Umwelt, ihrer Abbaubarkeit sowie ihrer Wirkung auf Nicht-Ziel-Organismen gibt es jedoch Wissenslücken und Forschungsbedarf. Dieses Forschungsprojekt hatte zum Ziel, Grundlagen zu einer Risikoabschätzung quaternärer Ammoniumverbindungen zu erarbeiten. Es gliederte sich in einzelne Fachbereiche auf: Gemeinsame Ziele im Rahmen dieses Projekts waren die kompilatorische Ermittlung und strukturierte Analyse von in der Primärliteratur vorliegenden Daten zur aquatischen Ökotoxizität, Exposition und Stoffeigenschaften sowie ein Vergleich der Literaturdaten mit den in der Studie ermittelten Daten.

Im Rahmen dieser Studie wurde eine Auswahl von toxisch und auch mengenrelevanten Leitsubstanzen der quaternären Ammoniumverbindungen getroffen. Durch Literaturrecherchen, (Analyse von Sicherheitsdatenblättern, Datenbank der Wiener Umweltschutzanstalt, Recherchen zu toxikologischen Wirkkonzentrationen in Datenbanken, Durchsicht von relevanten rechtlichen Dokumenten) und Befragung von Herstellern sollte eine Abschätzung der Einsatzmengen in den unterschiedlichen Verwendungsbereichen getroffen werden.

Es wurden Recherchen über den Einsatz der QAVs in der EU sowie über deren etwaige Einstufung als Biozide durchgeführt sowie geklärt, für welche Substanzen bereits Risikobewertungen vorliegen.

Zur Ermittlung der Exposition wurden analytische Methoden zur Bestimmung der ausgewählten Leitsubstanzen in Oberflächenwasser, Abwasser sowie Sediment und Klärschlamm entwickelt und validiert. Schließlich wurde ein erstmaliges Screening von ausgewählten Oberflächengewässern und Sedimenten, Indirekteinleiter, Klärschlamm sowie Abwasser kommunaler Kläranlagen auf QAVs in Österreich durchgeführt.

Weiters wurden Grundlagenarbeiten zur Ermittlung von Reduktionsmöglichkeiten dieser Substanzen durch Advanced Oxidations Processes (AOP) durchgeführt.

Die Bedeutung der QAVs für Kläranlagen wurde insbesondere auf Hemmwirkung für Nitrifikation bewertet und spezifische Eigenschaften wie Adsorption und Abbauverhalten erhoben.



Zur Charakterisierung ökotoxikologischer Wirkungen von QAVs auf aquatische Organismen wurden eine zweidimensionale Literatursammlung aufgebaut und einer strukturierten Analyse unterzogen, daraus Wirkkonzentrationsbereiche zusammengefasst und durch eigene Experimente mit repräsentativen aquatischen Kleinlebewesen in standardisierten Biotests überprüft und ergänzt.

Weiters wurde eine vorläufige ökotoxikologische Risikoabschätzung anhand der im Rahmen dieser Studie erhobenen Daten und der Daten aus der vorhandenen Literatur durchgeführt.

Besonderes Augenmerk dieser Studie lag in dem Aufzeigen von Datenlücken.



2 QUATERNÄRE AMMONIUMVERBINDUNGEN

2.1 Einsatz und Verwendung von QAVS

Laut Berichten der chemischen Industrie wird der jährliche globale Verbrauch kationischer und amphoterischer Tenside auf 1,16 Millionen Tonnen geschätzt. Der zukünftige Bedarf wird demnach weiterhin steigen und 1,97 Millionen Tonnen im Jahr 2005 betragen. Der größte Anteil mit 31,9 % wird in Europa konsumiert. Diesen Schätzungen zufolge entfällt der Großteil auf Weichspüler, Pflegeprodukte, Textilhilfsmittel, nur ein geringer Anteil auf Reinigungsmittel, Desinfektionsmittel und Schutzmittel für die Industrie. Andere Schätzungen gehen von 130000 Tonnen Weichspüler in Europa aus.

Um Daten über Herstellungsmengen in Österreich zu erhalten, wurde ein Fragebogen erstellt, der vom Dachverband der chemischen Industrie verteilt wurde. Bedauerlicherweise konnten keine Informationen über Herstellungs- und Einsatzmengen zur Verfügung gestellt werden. Die Fragenbogenaktion verlief ebenfalls ergebnislos.

Anfragen an das statistische Zentralamt lieferten ebenfalls keine Ergebnisse. Quaternäre Ammoniumverbindungen werden als Substanzklasse nicht erfasst, auch das Codesystem des europäischen statistischen Zentralamts weist diese Verbindungen nicht gesondert aus.

Quaternäre Ammoniumverbindungen werden als Pflanzenschutzmittel, in human- und veterinärmedizinischen Produkten, als Zusätze bei technischen Anwendungen (Asphalt, Zusätze in Farben, Lacken, Flussmittel) und auch in kosmetischen und Pflegeprodukten eingesetzt.

Besonders hervorzuheben ist der Einsatz als Desinfektionsmittel, (im medizinischen Bereich, zur Flächen- und Instrumentendesinfektion, aber auch zunehmend im privaten Bereich zur Desinfektion und als Algenvernichtungsmittel in Schwimmbädern, Springbrunnen und Whirlpools). Produkte, die Benzalkoniumchloride und Dialkyldimethylammoniumchloride enthalten, werden in unterschiedlichen Zubereitungen und Größen in Supermärkten, Drogeriemärkten und Baumärkten angeboten.

Für eine Substanz aus der Gruppe der QAVs (Dimethyldioctadecylammoniumchlorid (DDAC-C18) oder DODMAC die Hauptkomponente des technischen Gemisches DHTDMAC (dihydrogenated tallow dimethyl ammonium chloride)), besteht bereits eine Risikoabschätzung durch die EU (EU RISK ASSESSMENT REPORT, 2002). Daher ist die Datenlage für DDAC-C18 auf europäischer Ebene gut. Das Produktionsvolumen dieses Stoffes wurde 1997 auf 5651 Tonnen geschätzt. Eingesetzt wird diese Substanz vor allem in Weichspüchern, wobei diese Anwendung rückläufig ist. 408 Tonnen wurden 1998 in Weichspüchern eingesetzt, im Jahr 1990 waren es noch 95000 Tonnen.

Für die Synthese von organischen Lehmen, die als Bohrschlämme der Ölindustrie und Flussmittel in Farben und Lacken verwendet werden, wurden 4113 Tonnen DHTDMAC im Jahr 1998 produziert. 4137 Tonnen wurden in lösungsmittelhaltigen Farben eingesetzt.

Andere Verwendungen betrafen Autowaschmittel und Haarfestiger (369 Tonnen DHTDMAC).

2.2 Gesetzliche Regelungen

Das Biozidprodukte-Gesetz enthält Bestimmungen über das Inverkehrbringen von Biozidprodukten in Österreich und setzt die Bestimmungen der europäischen Gemeinschaft in nationales Recht um (BGBL, 2000).

Gleichzeitig wurden mit dem Biozidproduktegesetz das Lebensmittel- und das Chemikaliengesetz geändert. Da sich zahlreiche Abgrenzungsfragen ergaben, wurden Entscheidungskriterien geschaffen, um zu klären, ob bestimmte Anwendungen unter die Biozidprodukterichtlinie fallen oder als Medizinprodukte für den Humangebrauch, als veterinärmedizinische Produkte, als Pflanzenschutzmittel oder auch kosmetische Produkte und Konsumartikel gelten (EU 2004). Weiters können Wirkstoffe in Konzentrationen, die nicht biozid wirken, gemäß Chemikalienrecht eingesetzt werden.

Seit April 1998 ist das Inverkehrbringen von Bioziden auf EU-Ebene durch die Richtlinie 98/8/EG geregelt. Dieser Richtlinie liegt ein Gemeinschaftsprogramm für Umweltpolitik im Bereich der nicht landwirtschaftlichen genutzten Schädlingsbekämpfungsmittel zugrunde.

Biozidprodukte werden zur Kontrolle von für die menschliche und tierische Gesundheit schädlichen Organismen sowie zum Schutz natürlicher und gefertigter Erzeugnisse eingesetzt. Da von Biozidprodukten auch ein Risiko für Menschen, Tiere und Umwelt ausgehen kann, ergibt sich die Notwendigkeit des Risikomanagements. Biozidprodukte sollen nur zur Verwendung in den Verkehr gebracht werden dürfen, wenn diese gemäß Richtlinie 98/8/EG geprüft werden. Das Prüfverfahren sieht vor, dass der Antragsteller Unterlagen und Informationen zur Bewertung vorzulegen hat. Nur Wirkstoffe und Produkte, die bei sachgemäßer Verwendung hinreichend wirksam sind und keine unannehmbaren Auswirkungen wie Resistenzen zur Folge haben, können zugelassen werden. Harmonisierte Bestimmungen in Mitgliedsländern und gegenseitiger Informationsaustausch sind die Basis der Bewertungen.

Die 2. EU-Review-Verordnung (EG Nr. 2032/2003) betrifft die Auflistung der alten bioziden Wirkstoffe in Biozidprodukten und den zeitlichen Ablauf des Bewertungsverfahrens. Es wurden alle Wirkstoffe, die in Biozidprodukten in der EU am Markt sind, erfasst, mit dem Ziel innerhalb von 10 Jahren eine Bewertung durchzuführen. Die Bewertung umfasst Auswirkungen auf Menschen und Tiere sowie Auswirkungen auf die Umwelt. Diese betreffen die Kompartimente Wasser, Boden, Luft und die Wirkung auf Nichtzielorganismen. Auch die Wirksamkeit wird in die Betrachtung miteinbezogen. Es erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und die Bewertung. Biozidprodukte werden nur dann zugelassen oder registriert, wenn festgelegte Anforderungen erfüllt sind und die Wirkstoffe im Anhang I oder IA der Biozidrichtlinie aufgenommen wurden.

Ein Wirkstoff darf nicht in Anhang IA aufgenommen werden, wenn dieser aufgrund der Richtlinie 67/548/EWG als krebserzeugend, erbgutverändernd, fortpflanzungsfördernd, sensibilisierend, bioakkumulierend beziehungsweise schwer abbaubar gilt.

In der Biozidprodukterichtlinie sind Hauptgruppen von Produktarten (PA) definiert. Die Hauptgruppe 1, Desinfektionsmittel und allgemeine Biozidprodukte umfasst Biozidprodukte für die menschliche Hygiene (PA 1), Desinfektionsmittel für den Pri-



vatbereich und den Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens (PA 2) sowie Biozidprodukte für die Hygiene im Veterinärbereich (PA 3). Weiters zählen dazu Desinfektionsmittel für den Lebens- und Futtermittelbereich (PA 4) sowie Trinkwasserdesinfektionsmittel (PA 5).

Die Hauptgruppe 2 umfasst Schutzmittel im weiteren Sinn. Dazu zählen Topf-Konservierungsmittel (PA 6), Beschichtungsmittel (PA 7), Holzschutzmittel (PA 8), Schutzmittel für Fasern, Gummi und polymerisierte Materialien (PA 9) sowie Schutzmittel für Mauerwerk (PA 10), Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen (PA 11), Schleimbekämpfungsmittel (PA 12) und Schutzmittel für Metallbearbeitungsflüssigkeiten (PA 13).

Die Hauptgruppe 3 umfasst Schädlingsbekämpfungsmittel, wie Rodentizide (PA 14), Avizide (PA 15), Molluskizide (PA 16), Fischbekämpfungsmittel (PA 17), Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden (PA 18), sowie Repellentien und Lockmittel (PA 19).

Die Hauptgruppe 4 betrifft sonstige Biozid-Produkte, Schutzmittel für Lebens- und Futtermittel (PA 20) Anti-Fouling-Produkte (PA 21), Flüssigkeiten für Einbalsamierung und Taxidermie (PA 22), sowie Produkte gegen sonstige Wirbeltiere (PA 23).

Biozide Wirkstoffe werden nur zur Verwendung in bestimmten Produktarten geprüft und zugelassen.

Folgender Zeitplan wurde für die Bewertungen alter Wirkstoffe festgelegt:

Je nach Produktart sollten die Unterlagen ab März 2004 bis Oktober 2008 bei den zuständigen Behörden eingelangt sein. Die Zeit der Bewertung wird voraussichtlich 2 Jahre ab Einreichen der Unterlagen betragen. Die ersten nationalen Anträge auf Zulassung / Registrierung von Biozidprodukten sind nicht vor 2006 zu erwarten (für Holzschutzmittel und Rodentizide). Mit dem Abschluss des Verfahrens ist programmgemäß 2010 zu rechnen.

Quaternäre Ammoniumverbindungen wie Benzalkoniumchloride und Dialkyldimethylammoniumchloride werden mit Ausnahme von Rodentiziden, Aviziden, Schutzmittel für Lebens- und Futtermittel sowie Produkten gegen sonstige Wirbeltiere in allen genannten Produktarten eingesetzt. Für quaternäre Ammoniumverbindungen ist folgender Zeitplan der Wirkstoffbewertungen geplant:

Die Unterlagen zur Bewertung sollen bis 2004 für PA 8 und 14, 2006 für PA 16, 18, 19 und 21, 2007 für PA 1, 2, 3, 4, 5, 6, und 13, 2008 für PA 7, 9, 10, 11, 12, 15, 17, und 20 eingereicht werden. Anschließend erfolgt die Bewertung. Im Anhang II der Verordnung sind alle alten Wirkstoffe enthalten für die eine Notifizierung anerkannt wurde und ein Mitgliedstaat sein Interesse bekundet hat. Der Einsatz der Wirkstoffe in Produktarten ist hier ebenfalls verbindlich festgesetzt. Folgende strukturell ähnliche quaternäre Ammoniumverbindungen sind im Anhang II der 2. EU-review Verordnung ausgewiesen und wurden in das Prüfprogramm aufgenommen. Italien ist der Bericht erstattende Mitgliedstaat.



Tab. 1: In das Prüfprogramm aufgenommene Wirkstoffe und deren Verwendung in Produktarten

Wirkstoff	EG-Nummer	CAS-Nummer	Produktart
Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C12-18-alkyldimethyl-, Chloride (BAC C12-18)	269-919-4	68391-01-5	1-13, 16-19, 21, 22
Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C12-16-alkyldimethyl-, Chloride (BAC C12-16)	270-325-2	68424-85-1	1-4, 6-13, 19, 21
Quaternäre Ammoniumverbindungen, Di-C8-10-alkyldimethyl-, Chloride (BAC C8-10)	270-331-5	68424-95-3	1-13, 16, 22
Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C12-14-alkyldimethyl-, Chloride	287-089-1	85409-22-9	1-13, 16-19, 21, 22
Didecyldimethylammoniumchloride (DDAC C10)	230-525-2	7173-51-5	1-4, 6-13, 16, 18
Quaternäre Ammoniumverbindungen, C12-14-Alkyl[(ethylphenyl)methyl]dimethyl-, Chloride	287-090-7	85409-23-0	1-6, 8, 9, 11-13, 16-19, 21, 22
Quaternäre Ammoniumverbindungen (Benzylalkyldimethyl (Alkyl aus C8- C22, gesättigt und ungesättigt, und Talgalkyl, Kokosalkyl und Soyaalkyl) Chloride, Bromide oder Hydroxide) / BKC		Gemisch	1-4, 6-13
Quaternäre Ammoniumverbindungen (Dialkyldimethyl (Alkyl aus C6-C18, gesättigt und ungesättigt, und Talgalkyl, Kokosalkyl und Soyaalkyl) Chloride, Bromide oder Methylsulphate) / DDAC		Gemisch	1-4, 6-13
Quaternäre Ammoniumverbindungen (Alkyltrimethyl (Alkyl aus C8-C18, gesättigt und ungesättigt, und Talgalkyl, Kokosalkyl und Soyaalkyl) Chloride, Bromide oder Methylsulphate) / TMAC		Gemisch	8

Im Anhang III sind jene Wirkstoffe aufgelistet, für die es keine Notifizierung gibt und für die kein Mitgliedsstaat sein Interesse bekundet hat. Die Zulassung dieser Wirkstoffe in Biozidprodukten gilt bis zum 1. September 2006. Diese Stoffe dürfen als Biozide danach nicht in den Verkehr gebracht werden. Sie werden nicht in das Prüfprogramm aufgenommen.



Tab. 2: Wirkstoffe im Anhang III: identifizierte alte Wirkstoffe für die keine Notifizierung anerkannt worden ist oder für die kein Mitgliedstaat sein Interesse bekundet hat

Wirkstoff	EG-Nummer	CAS-Nummer
Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid / Benzalkoniumchlorid (BAC C12-14)	Gemisch	8001-54-5
Benzyltrimethyldecylammoniumchlorid / Benzotridecylammoniumchlorid (BAC C12)	205-351-5	139-07-1
Miristalkoniumchlorid (BAC C14)	205-352-0	139-08-2
Benzyltrimethylstearylammmoniumchlorid (BAC C18) Benzyltrimethyl(octadecyl)ammoniumchlorid	204-527-9	122-19-0
Dimethyldioctylammoniumchlorid	226-901-0	5538-94-3
Decyldimethyloctylammoniumchlorid	251-035-5	32426-11-2
Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C8-18-alkyldimethyl-, Chloride (BAC C8-C18)	264-151-6	63449-41-2
Dodecylethyldimethylammoniumbromid / Laudacit	269-2492	68207-001
Quaternäre Ammoniumverbindungen, Di-C6-12-alkyldimethyl-, Chloride (DDAC C6-16)	269-925-7	68391-06-0
Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C8-16-alkyldimethyl-, Chloride (BAC C8-16)	270-324-7	68424-84-0
Quaternäre Ammoniumverbindungen, C12-18-Alkyl[(ethylphenyl)methyl]dimethyl-, Chloride	273-318-2	68956-79-6
Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C10-16-alkyldimethyl-, Chloride (BAC C10-16)	273-544-1	68989-00-4
Quaternäre Ammoniumverbindungen, Di-C8-18-alkyldimethyl-, Chloride (DDAC C8-18)	277-453-8	73398-64-8

2.3 Auswahl von mengenmäßig und toxisch relevanten QAVs als Leitsubstanzen

Quaternäre Ammoniumverbindungen stellen eine sehr heterogene und große Gruppe von Stoffen dar. Im EINECS-Register (European Inventory of Existing Commercial Substances) finden sich insgesamt 326 quaternäre Ammoniumverbindungen, etwa 100 Verbindungen befinden sich am Markt. Diese Stoffe werden meist in technischen Gemischen und Zubereitungen angeboten. Die Recherchen ergaben, dass in vielen Bereichen die sogenannten Esterquats die mengenmäßig bedeutendste Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen darstellen. Da die Estergruppen leicht durch Mikroorganismen abgespalten werden können, ist eine gute biologische Abbaubarkeit dieser Verbindungen gegeben. Die zur Verfügung stehende Literatur besagt, dass die Toxizität dieser Verbindungen im Vergleich zu anderen QAVs deutlich geringer ist. Daher wurden keine Verbindungen dieser Gruppe als Modellschubstanzen für die vorliegende Untersuchung ausgewählt.

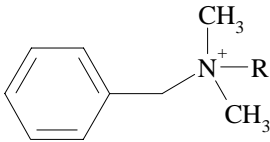


Die Kriterien der Mengen- und Toxizitätsrelevanz führten zur Auswahl der **Benzalkoniumchloride** und **Dialkyldimethylammoniumchloride** als Leitsubstanzen. Diese Substanzen gehören zu den Stoffen, die über eine hohe aquatische Toxizität verfügen. Benzalkoniumchloride und Dialkyldimethylammoniumchloride sind von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung und werden unter anderem in Biozidprodukten eingesetzt. Sie finden Anwendung in Medizin und Veterinärmedizin, in Krankenhäusern, Wäschereien, Wellnesseinrichtungen, in zahlreichen Industrien und in der Landwirtschaft. Weiters werden diese Verbindungen auch in Haushalten eingesetzt. Sie sind in Kosmetika wie beispielsweise Haarpflegeöle, Färbeprodukten und flüssigen Seifen, in Reinigungsmitteln und Weichspülern enthalten.



3 MODELLSUBSTANZEN

3.1 Benzalkoniumchloride



Strukturformel:

(R-Kettenlänge von 10 - 18 C-Atomen)

Alkylbenzoldimethylammoniumchlorid

Abkürzung: BAC

Gemisch mit BACs unterschiedlicher Kettenlänge (C12-C14)

Synonyma:

Benzalkoniumchlorid

Ammoniumalkyldimethylbenzylchlorid

Alkyldimethylbenzylammonium chlorid

Alkyldimethyl(phenylmethyl)quarternary ammonium chlorides (engl.)

Bionol

CAS-Nr: 8001-54-5

EG-Nr: 296-919-4

Molekulargewicht: 360

Schmelzpunkt : 29 - 34 °C

Siedepunkt : 150 °C

Wasserlöslichkeit: 10 g/l bei 20°, p~7

Klassifizierung:

C, N

WGK: 2-3

R-Sätze: 21,22,34,50

S-Sätze: (2) 37, 38,39, 45,61

IUCLID: keine Information über Produktionsvolumen, keine Risikoabschätzung vorhanden, keine Einstufung in Prioritätsliste



Benzyl dimethyldodecylammoniumchlorid

Abkürzung: BAC-C12

Synonyma:

Benzyl dodecyl ammoniumchlorid

Benzododeciniumchlorid

CAS-Nr: 139-07-1

EG-Nr: 205-35-15

Summenformel: C₂₁H₃₈ClN

Molekulargewicht: 339,99

Schmelzpunkt: 60 °C

WGK:3

Benzyl dimethylammoniumchlorid

Gemisch mit Substanzen unterschiedlicher Kettenlänge

Abkürzung: BAC-C12-14

Synonyma:

Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C12-14-alkyldimethyl-, Chlorid

Quarternary ammonium compounds, benzyl-C12-14-alkyldimethyl, chlorides (engl.)

EINECS-Name 107801

CAS-Nr: 85 409-22-9

EG-Nr: 287-089-1

Klassifizierung:

LPV: (Produktion 10 – 1000 t/Jahr)

Diese Substanz scheint nicht in einer Prioritätsliste laut EEC No 793/93 auf.

Es gibt laut EEC Regulation (EEC) 793/93 keine Risikoabschätzung für diese Substanz

Produzenten (Europa):

BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland

Clariant GmbH Frankfurt am Main, Deutschland

Cognis Iberia, Barcelona, Spanien

Cognis Italia, Milano, Italien

Goldschmidt Italia S.r.l. Pandino, Italien

Henkel Italiana S.p.A., Milano/Italien

NALCO ITALIANA S.P.A., ROMA, Italien

Pulcra S.A., Barcelona, Spanien



Miristalkoniumchlorid

Abkürzung: BAC-C14

Synonyma: Benzyl dimethyl tetradecyl ammoniumchlorid

Tetradecyldimethylbenzyl ammoniumchlorid

CAS-Nr: 139-08-2

EG-Nr: 204-526-3

Summenformel: C₂₃H₄₂N.Cl

Molekulargewicht: 368,04

Klassifizierung:

Xi

WGK: 2-3

R-Sätze: 36,37,38

S-Sätze: 26

LPV: (Produktion 10 – 1000 t/Jahr)

Diese Substanz scheint nicht in einer Prioritätsliste laut EEC No 793/93 auf.

Es gibt laut EEC Regulation (EEC) 793/93 keine Risikoabschätzung für diese Substanz

Produzenten (Europa):

FeF Chemicals A/S Køge DENMARK

Goldschmidt Italia S.r.l. Pandino ITALY

Cetalkoniumchlorid

Abkürzung: BAC-C16

Synonyma:

Benzyl dimethyl hexadecyl ammoniumchlorid

Cetalkoniumchlorid

Cetyl dimethyl benzyl ammoniumchlorid

Benzyl hexadecyl dimethyl ammoniumchlorid

CAS-Nr: 122-18-9

EG-Nr: 204-526-3

Summenformel: C₂₅H₄₆N.Cl

Molekulargewicht: 396,09

Schmelzpunkt : 55 – 65 °C



Klassifizierung:

Xi; N

WGK: 3

R-Sätze: 36,37,38-50,53

S-Sätze: 61

LPV: (Produktion 10 – 1000 t/ Jahr)

Diese Substanz scheint nicht in einer Prioritätsliste laut EEC No 793/93 auf.

Es gibt laut EEC Regulation (EEC) 793/93 keine Risikoabschätzung für diese Substanz

Produzenten (Europa):

Clariant GmbH Frankfurt am Main Deutschland

FeF Chemicals A/S Køge Dänemark

Benzyl dimethyl stearyl ammoniumchlorid

Abkürzung: BAC-C18

Synonyma:

Benzyl dimethyl (octadecyl) ammoniumchlorid,

Stearyl dimethyl benzyl ammoniumchlorid

Dimethyl octadecyl benzyl ammonium chlorid

CAS-Nr: 122-19-0

Summenformel: C₂₇H₅₀ClN

Molekulargewicht: 424,15

Wasserlöslichkeit: <0,1 g/100 ml (21 °C)

Benzyl dimethyl stearyl ammoniumchlorid Monohydrat

Abkürzung: BAC-C18

Synonyma:

CAS-Nr: 206752-43-4

Summenformel: C₂₇H₅₀ClN H₂O

Molekulargewicht: 442,16

Schmelzpunkt: 67 – 69 °C

**Klassifizierung:**

C

R-Sätze 34

S-Sätze 26-27-28-36/37/39-45

LPV: (Produktion 10 – 1000 t/Jahr)

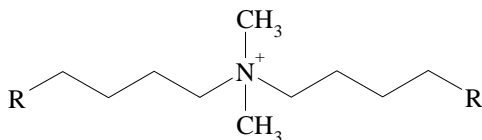
Diese Substanz scheint nicht in einer Prioritätsliste laut EEC No 793/93 auf.

Es gibt laut EEC Regulation (EEC) 793/93 keine Risikoabschätzung für diese Substanz

Produzenten (Europa):

Clariant GmbH Frankfurt am Main Deutschland

FeF Chemicals A/S Køge Dänemark

3.2 Dialkyldimethylammoniumchloride

Summenformel:

(Gesamtkettenlänge von 8 - 18 C-Atome)

Didecyldimethylammoniumchlorid**Abkürzung:** DDAC-C10**CAS-Nr:** 7173-51-5**EG-Nr:** 230-525-2**Didodecyldimethylammoniumchlorid****Abkürzung:** DDAC-C12**CAS-Nr:** 3401-74-9**EG-Nr:** 222-274-2**Dimethylditetradecylammoniumchlorid****Abkürzung:** DDAC-C14**Synonyma:****CAS-Nr:** 10108-91-5, **EG-Nr:** 233-300-7



Dihexadecyldimethylammoniumchlorid

Abkürzung: DDAC-C16

CAS-Nr: 1812-53-9

EG-Nr: 217-325-0

Dimethyldioctadecylammoniumchlorid

Abkürzung: DDAC-C18

Synonyma: 1-Octadecan ammonium, N,N-dimethyl-N-octadecyl-, chloride

CAS-Nr: 107-64-2

EG-Nr: 203-508-2

Summenformel : $C_{38}H_{80}Cl_1N_1$

Molekulargewicht : 586,51 g/mol

Schmelzpunkt : 147 °C

Klassifizierung:

Xi, N

R-Sätze: 41, 50/53

S-Sätze: (2), 24,26,39,46, 60,61

WGK: 2

Risikoabschätzung durch EU vorhanden

Ditallowdimethylammoniumchlorid

Abkürzung: DHTDMAC

Synonyma: Quaternäre Ammoniumverbindungen, Bis(hydrierte Talg-alkyl)dimethyl-, Chloride Di (hydrogenated tallow alkyl) dimethylammoniumchloride (engl.)

CAS-Nr: 61789-80-8

EG-Nr: 263-090-2

Summenformel :~ $C_{36,4}H_{76,8}NCl$

Molekulargewicht : 567-573 g

Gemisch von Substanzen unterschiedlicher Kettenlänge:

C_{12} max 2 %, C_{14} 1-5 %, C_{16} 25-35 %, C_{18} ~ 65%, C_{20} max. 2 %

HPV Chemical : - Produktionsvolumen > 1000 t

Diese Substanz scheint in der 1. Prioritätsliste laut EEC No 793/93 auf.



Produzenten: (Europa):

Company Town Country

AKZO NOBEL Surface Chemistry AB STOCKHOLM SWEDEN

CECA SA Paris La Defense FRANCE

Cognis Deutschland GmbH Duesseldorf GERMANY

Fina Chemicals Brussels BELGIUM

Henkel KGaA Duesseldorf GERMANY

KAO CORPORATION, S.A. Barberà del Vallès SPAIN

4 EXPOSITIONSANALYSE

4.1 Entwicklung von analytischen Methoden

Analytische Methoden zur Bestimmung von QAVs sind in der Literatur kaum beschrieben. Die Bestimmung erfolgte zumeist als Messung der gesamten Kationentenside nach dem Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen (DEV, DIN 38409 Teil 23). Dabei werden kationische Tenside durch Zusatz von Disulfonblau (DBAS) umgesetzt und nach Extraktion photometrisch bestimmt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß nur ein Summenparameter erfaßt wird, mit dem es nicht möglich ist, bestimmte Tensidspezies oder Abbauprodukte von Tensiden zu identifizieren und zu quantifizieren. Ein weiterer Nachteil ist, dass verschiedene Stoffe („Pseudotenside“) ebenfalls mit den o.g. Farbstoff reagieren und vor allem bei Proben mit geringen Tensidgehalten zu deutlich überhöhten Analyseergebnissen führen können. Daher mussten erst geeignete Methoden für die Einzelbestimmung dieser toxischen Substanzen in Umweltmedien wie Oberflächenwasser, Sedimenten und Klärschlamm entwickelt bzw. adaptiert werden. Die Bestimmung der Konzentrationsniveaus der Einzelsubstanzen ist jedoch Voraussetzung einer Risikobewertung. Da es sich dabei um ionische und polare Verbindungen handelt, war generell die Analytik der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie der Gaschromatographie vorzuziehen.

4.1.1 Auswahl der Parameter

Für die Quantifizierung von quaternären Ammoniumverbindungen sind Einzelstandards erforderlich, wobei analytisch immer die Ammoniumalkylgruppe detektiert wird. Das Gegenion (Chlorid oder Bromid) wird dabei nicht erfasst. Die Einzelstandards werden zum großen Teil als Benzalkonium- oder Dialkyldimethylammoniumbromide verkauft (siehe u.a. Tabelle).

Tab. 3: käuflich erwerbende Standards

Dialkyldimethylammoniumchloride		CAS
Didecyldimethylammoniumbromid (C-10)	Aldrich 382310-5G	2390-68-3
Didodecyldimethylammoniumbromid (C-12)	Fluka 36785	3282-73-3
Ditetradecyldimethylammoniumbromid (C-14)	Aldrich 419877-5G	68105-02-2
Dihexadecyldimethylammoniumbromid (C-16)	Aldrich 42,022-0	70755-47-4
Diocadecyldimethylammoniumbromid (C-18)	Fluka 40165	3700-67-2
Benzalkoniumchloride		
Benzylododecyldimethylammoniumbromid (C-12)	Fluka 13373	7281-04-1
Benzyltetradecyldimethylammoniumchlorid (C-14)	Fluka 13401	139-08-2
Benzylhexadecyldimethylammoniumchlorid (C-16)	Fluka 13400	122-18-9
Benzylstearyldimethylammoniumchlorid.H ₂ O (C-18)	Aldrich 22,901-6	206752-43-4



4.1.2 Bestimmung der quaternären Ammoniumverbindungen in Wasserproben

Aufgrund ihrer Struktur reichern sich Tenside bevorzugt an Grenzflächen ihrer Lösungen an. Sie wirken emulgierend und setzen die Oberflächenspannung des Wassers herab. Die ionischen Eigenschaften werden durch quaternäre Ammoniumstrukturen bewirkt.

In der Literatur werden Verfahren zur Bestimmung der ausgewählten QAVs in Wasserproben beschrieben (RADKE et al., 1999; BARCO et al., 2003; FERRER et al.; 2001), wobei die Proben grundsätzlich filtriert und ohne Schwebstoffanteile analysiert werden. Diese Vorgehensweise erscheint nicht zweckmäßig, da QAVs vermutlich an Feststoffteilchen adsorbiert werden und für die Berechnung der Gesamtfracht der Anteil, der an Schwebstoffen adsorbiert ist, nicht vernachlässigbar ist.

Zwei unterschiedliche Verfahren werden für die Extraktion der QAVs aus Wasserproben beschrieben. Danach erfolgt die Extraktion der Analyten mit einem organischen Lösungsmittel aus angesäuertem Wasser oder über spezielle Festphasensäulchen. Zwei Probleme erschweren dabei die Bestimmung. Einerseits kann es zu hohen Blindwerten kommen, wenn nicht alle verwendeten Glasgeräte speziell gereinigt und ausgeheizt werden. Des Weiteren adsorbieren die QAVs (wie fast alle anderen Tenside) zum Teil irreversibel an der Glaswand. Ausgehend von dieser Problemstellung wurde am Umweltbundesamt eine Methode zur Bestimmung von QAVs in Wasserproben (Oberflächen- und Abwasser) erarbeitet, wobei nicht filtrierte Proben untersucht werden sollten. Die verwendeten Glasgeräte wurden nach der Grundreinigung ausnahmslos mit Chloroform ausgespült und zumindest 10 h im Trockenschrank ausgeheizt. Sowohl für die Probenahme als auch für die Probenvorbereitung wurden nur Glasgeräte verwendet, da bei Plastik die Adsorption der QAVs verstärkt auftritt. Chloroform, das LAS (Lineare Alkylbenzol Sulfonate – ein anionisches Tensid) im Überschuss enthielt, wurde direkt bei der Probenahme den Wasserproben zugesetzt, um die Wandadsorptionen minimal zu halten. Die Wasserproben wurden insgesamt dreimal mit Chloroform extrahiert, wobei sowohl die Wasserphase als auch die Schwebstoffe erfasst wurden. Die Extrakte wurden eingeengt, in Methanol überführt und der Analyse über die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie zugeführt. Die Methode wurde in einer SOP zusammengefasst und in den Akkreditierungsumfang aufgenommen.

4.1.3 Bestimmung der quaternären Ammoniumverbindungen in Sediment und Klärschlamm

Die gezogenen Sedimentproben wurden luftgetrocknet und < 63 µm gesiebt. Diese Fraktion wurde für die weiteren Analysen verwendet. Klärschlammproben wurden gefriertrocknet und danach für eine bessere Homogenität gemahlen.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind nur einige Methoden zur einzelanalytischen Erfassung der ausgewählten Leitsubstanzen aus Festproben bekannt. FERRER et al. (2002) verwendeten Accelerated Solvent Extraction (ASE) für die Extraktion von Benzalkoniumchloriden aus Sedimenten. Eine Schweizer Forschergruppe extrahierte Sedimente und Klärschlamm mittels der Ultraschalltechnik und mittels Supercritical Fluid Extraction (SFE) (FERNÁNDEZ et al.; 1996).

Man hat sich bemüht, sowohl die Erfahrungen der Extraktion von Wasserproben als auch die Erfahrungen der Tensidanalytik von Festproben zu Nutze zu machen. Basis der Überlegungen zur Extraktion von Sedimenten und Klärschlamm war die Verwendung von Soxhlet Apparaturen, da sie eine extensive (mehrmalige) Extraktion erlauben. Des Weiteren musste dies in saurem Milieu durchgeführt werden. Daher wurde bei der Extraktion kontinuierlich Salzsäure der Probe zugesetzt. Als Extraktionsmittel wurde Methanol, das eine bessere Benetzung der Festprobe bewirkt, verwendet. Die restliche Aufarbeitung wurde der von flüssigen Proben angepasst.

4.1.4 Analytik über Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die ersten grundlegenden Arbeiten zur HPLC Analytik von QAVs wurden schon in den frühen 80er Jahren veröffentlicht. Die Charakteristika des Verfahrens sind die Trennung über eine Partisil PAC Säule (Cyan-ammino modifizierte Säule) und die Verwendung eines Leitfähigkeitsdetektors, um auch nicht UV adsorbierende QAVs wie z.B. Dialkyldimethylammoniumchloride detektieren zu können. Die ermittelte Nachweisgrenze über das Gesamtverfahren (mit Anreicherung bei der Extraktion) war mit 2 µg/l erreicht. Die Verwendung des Leitfähigkeitsdetektor erfordert jedoch eine isokratische Arbeitsweise, wodurch die Trennung der Analyten unter Umständen problematisch ist.

Eine weitere sehr gute Möglichkeit zur empfindlichen Detektion ist der Einsatz eines Nachsäulen-Ionenpaar Systems, wobei sich ein fluoreszierendes Ionenpaar bildet, das der Fluoreszenzdetektion zugeführt werden kann. Diese Analysensysteme wurden 1991 entwickelt.

Seit einigen Jahren werden vermehrt Massendetektoren in der HPLC eingesetzt. Die kationischen Tenside eignen sich besonders für die Detektion mittels Massendetektor, da sie leicht ionisierbar sind. Sowohl die Benzalkoniumchloride (von C12 bis C18) als auch die Dialkyldimethylammoniumverbindungen (von C10 bis C18) wurden daher am Umweltbundesamt über Hochleistungsflüssigkeitschromatographie getrennt und mittels MS/MS Technik detektiert, wobei ein geeignetes Gradientenprogramm entwickelt werden musste, dass sowohl eine einwandfreie Trennung als auch eine problemlose Ionisierung gewährleisten konnte. Es wurde eine Trennmethode angewandt, bei der beide chemisch unterschiedliche Gruppen der QAVs gemeinsam analysiert werden können. Die MS/MS Technik zeichnet sich durch eine äußerst selektive Bestimmung der Analyten aus und gewährleistet vor allem sehr tiefe Nachweisgrenzen von unter 5 ng/l oder 1 µg/kg je Analyt. Die nachfolgende Abbildung zeigt einen Vergleich einer Sedimentprobe mit einem 100 ng/ml Standard (unteres Chromatogramm). Die Chromatogramme zeichnen sich durch hohe Sensitivität und Selektivität (d.h.: keine Interferenzpeaks) aus. In der nachfolgenden Tabelle sind die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der einzelnen Analyten zusammengefasst.

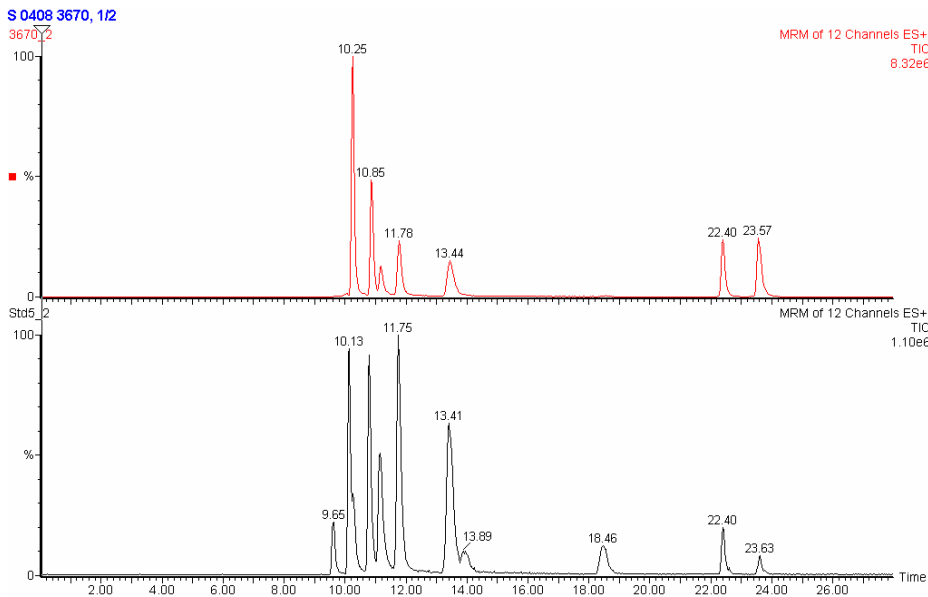


Abb. 1: Chromatogramme einer Sedimentprobe (oben) und eines Standards (unten) mit einer Konzentration von 100 ng/ml; Peaks in der Reihenfolge von links nach rechts

Tab. 4: Retentionszeiten, Nachweis und Bestimmungsgrenzen für Oberflächen-, Abwasser und Indirekteinleiter sowie Sedimente und Klärschlämme

	Retentionszeit [min]	NG [ng/l]	BG [ng/l]	NG [$\mu\text{g/kg}$]	BG [$\mu\text{g/kg}$]
BAC-C12	9,6	6	12	0,3	1,1
BAC-C14	10,1	6	12	0,3	1,1
DDAC-C10	10,9	6	12	0,2	0,7
BAC-C16	11,2	6	12	0,2	0,8
DDAC-C12	11,8	6	11	0,2	0,7
BAC-C18	13,4	6	11	0,5	1,8
DDAC-C14	18,5	6	11	0,3	1,1
DDAC-C16	22,4	6	11	0,5	1,7
DDAC-C18	23,6	11	22	1,0	3,5

4.2 Analysenumfang

Aufgrund der ersten Analysenergebnisse wurde der Analysenumfang leicht geändert und der Problemstellung angepasst, weil höhere Adsorptionsraten der QAVs an Schwebstoffen, Sedimenten und Klärschlämmen festgestellt wurden. So wurden statt der ursprünglich geplanten 24 Oberflächengewässer nur 22 untersucht; die Anzahl der beprobten Indirekteinleiter wurde von 12 auf 19 erhöht. 21 Abwasserproben wurden auf die ausgewählten Leitparameter analysiert. Auch bei den Proben mit fester Matrix kam es zu kleinen Änderungen. Es wurden insgesamt 21 Sedimentproben (anstatt 24) auf QAVs bestimmt. Weiters wurden zusätzlich 6 Klärschlämme in das Arbeitsprogramm aufgenommen.

4.3 Ergebnisse der Expositionsanalyse

Zwei Beprobungskampagnen ausgewählter Fließgewässer wurden durchgeführt. Neben Gewässerproben wurden auch Sedimentproben an der jeweiligen Probenahmestelle gezogen.

Folgende untenstehenden Oberflächengewässer und zugehörige Probenahmestellen wurden ausgewählt und beprobt.

Tab. 5: Probenahmestellen Fließgewässer

Fließgewässer	Probenahmestelle
Liesing	Blumentalbrücke oberhalb Einlauf KA Blumental Kledering unterhalb Einlauf KA Blumental
Ybbs	Gleiß Amstellen oberhalb Einlauf KA Amstetten Neumarkt unterhalb Einlauf KA Amstetten
Schwechat	Helental Maria Lanzendorf Alberner Hafen
Donau	Kritzendorf Alberner Hafen Haslau

Die erste Beprobungsphase wurde im Juni 2004 während einer Regenwetterperiode durchgeführt. Die zweite Beprobungsphase erfolgte im August 2004 und war repräsentativ für eine Trockenwetterperiode. Bei den Probenahmen wurden an Fließgewässerprobenstellen die konventionellen Gewässerparameter Temperatur, pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Leitfähigkeit gemessen.

Tab. 6: Konventionelle Gewässerparameter

Ort	Datum	pH	T	O ₂		LF
1. Beprobung			°C	mg/l	%	µS/cm
Liesing/ob.KA	02.06.04	8,0		8,8	88	210
Liesing/un.KA	02.06.04	7,7	15	8,0	82	370
Ybbs/Amstetten	01.06.04	8,4	13	10	96	410
Ybbs/Gleiß	01.06.04	8,5	13		220	370
Ybbs/Neumarkt	01.06.04	8,6	15	11		420
Schwechat/Helenental	02.06.04	8,4	12	12	110	660
Schwechat/M.Lanzend	02.06.04	8,1	15	8,2	82	600
Schwechat/Albern	02.06.04	8,2	15	8,3	84	720
Donau/Kritzendorf	10.06.04		16	10	100	330
Donau/Albern	10.06.04		16	9,1	93	370
Donau/Haslau Fähr	10.06.04		18	7,5	80	320



Ort	Datum	pH	T	O ₂		LF
				mg/l	%	
2. Beprobung			°C			μS/cm
Liesing/ob.KA	09.08.04	8,7	24	16	190	870
Liesing/un.KA	09.08.04	8,1	24	8,7	110	1100
Ybbs/Amstetten	09.08.04	8,2	19	8,1	89	540
Ybbs/Gleiß	09.08.04	8,3	17	9,6	100	490
Ybbs/Neumarkt	09.08.04	8,5	19	9,9	110	530
Schwechat/Helenental	09.08.04	8,2	18	10	110	720
Schwechat/M.Lanzend	09.08.04	8,3	20	9,2	130	650
Schwechat/Albern	09.08.04	8,4	21	10	120	700
Donau/Kritzendorf	10.08.04	8,5	21	9,7	110	330
Donau/Albern	09.08.04	8,3	22	11	130	400
Donau/Haslau Fähre	09.08.04	8,6	22	11	130	440

4.3.1 Oberflächenwasser

In allen Wasserproben wurden QAVs bestimmt, wobei z.T. unterschiedliche Konzentrationen festgestellt wurden. Die höchsten Belastungen treten bei Benzalkoniumchloriden mit einer C-Kettenlänge von C-12 und C-14 auf; bei den Dialkyldimethylammoniumchloriden sind Vertreter mit einer C-Kettenlänge von C-10 und C-18 am häufigsten detektiert worden (siehe u. a. Tabellen). Dies ist auch in Übereinstimmung mit dem Einsatz der am Markt befindlichen und eingesetzten QAVs. Bis auf eine Ausnahme (Liesing oberhalb der Kläranlage) wurden Konzentrationsniveaus der Einzelsubstanzen unterhalb von 1 μg/l bestimmt. Grundsätzlich sind die Belastungen an Benzalkoniumchloriden höher als an Dialkyldimethylammoniumchloriden. Zu Vergleichszwecken wurden die deskriptiven statistischen Kenndaten wie Mittelwert und Median, Minimum und Maximum angegeben und mit Daten aus der Literatur verglichen. Die Berechnung der statistischen Kenndaten erfolgte nur dann, wenn mehr als die Hälfte der Ergebnisse größer der Bestimmungsgrenze war. Zur Berechnung wurden alle Ergebnisse einbezogen. Werte kleiner der Bestimmungsgrenze wurden mit der Nachweisgrenze berechnet, für Substanzen, welche nicht nachweisbar (n.n.) waren, wurde Null eingesetzt.

Der höchste gemessene Wert wurde bei der Liesing oberhalb der Kläranlage mit 1900 ng/l BAC C-12 gemessen. Die Mediane der einzelnen Substanzen lagen aber generell unterhalb von 100 ng/l. Aufgrund der damaligen Wetterlage (Sturm und Regen) war die Liesing vermehrt mit Schwebstoffen belastet, an denen die untersuchten Leitparameter adsorbiert waren. Für die in Klammer gesetzten statistischen Eckdaten wurde die Liesing nicht miteinbezogen.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Analysen zusammengefasst, die Angabe erfolgt auf 2 signifikante Stellen und bezieht sich immer auf das entsprechende Ammoniumchlorid.

Tab. 7: Ergebnisse DDAC Oberflächenwasser - Juni 2004 [ng/l]

	DDAC-C10	DDAC-C12	DDAC-C14	DDAC-C16	DDAC-C18
Liesing oberhalb KA	150	22	n.n.	30	83
Liesing unterhalb KA	81	13	n.n.	44	77
Ybbs Amstetten oberhalb KA	33	11	n.n.	< BG	22
Ybbs Gleis	46	19	n.n.	18	22
Ybbs Neumarkt	24	< BG	< BG	< BG	22
Schwechat Helenental	31	< BG	n.n.	n.n.	< BG
Schwechat Maria Lanzend.	69	15	< BG	50	190
Schwechat Albern	12	n.n.	< BG	12	33
Donau - Haslau Fähre	17	n.n.	< BG	n.n.	< BG
Donau - unter Albern Hafen	15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donau - unter Kritzendorf	22	n.n.	n.n.	< BG	< BG
NG	6	6	6	6	11
BG	12	11	11	11	22
MW	45 (35)	-	-	-	44 (40)
Median	31 (28)	-	-	-	22
Min	12 (12)	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Max	150 (81)	22 (19)	<BG	50 (50)	190

Tab. 8: Ergebnisse BAC Oberflächenwasser - Juni 2004 [ng/l]

	BAC-C12	BAC-C14	BAC-C16	BAC-C18
Liesing oberhalb KA	1900	510	110	94
Liesing unterhalb KA	97	74	100	86
Ybbs Amstetten oberhalb KA	27	12	12	14
Ybbs Gleis	25	24	16	19
Ybbs Neumarkt	15	16	12	13
Schwechat Helenental	48	21	12	14
Schwechat Maria Lanzend.	290	100	61	66
Schwechat Albern	110	47	30	37
Donau - unter Kritzendorf	36	<BG	<BG	n.n.
Donau - unter Albern Hafen	67	26	<BG	<BG
Donau - Haslau Fähre	52	18	<BG	<BG
NG	6	6	6	6
BG	12	12	12	11
MW	242 (77)	78 (34)	34 (26)	32 (26)
Median	52 (50)	24 (23)	12 (12)	14 (14)
Min	15 (15)	<BG	<BG	n.n.
Max	1900 (290)	510 (100)	110 (100)	94 (86)

Im August 2004 wurden die gleichen Flüsse noch einmal beprobt, wobei die Proben weniger mit den quaternären Ammoniumverbindungen belastet waren als im Untersuchungszeitraum Juni 2004.

Tab. 9: Ergebnisse DDAC Oberflächenwasser - August 2004 [ng/l]

	DDAC-C10	DDAC-C12	DDAC-C14	DDAC-C16	DDAC-C18
Liesing o KA	120	n.n.	n.n.	21	54
Liesing u KA	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	34
Ybbs Amstetten o KA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ybbs Gleis	13	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ybbs Neumarkt	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Schwechat Helenental	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Schwechat Maria Lanzend.	< BG	n.n.	n.n.	12	31
Schwechat Albern	< BG	n.n.	n.n.	< BG	28
Donau - unter Kritzendorf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donau - unter Albern Hafen	69	n.n.	n.n.	< BG	< BG
Donau - Haslau Fähre	< BG	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
NG	6	6	6	6	11
BG	12	11	11	11	22
MW	-	-	-	-	-
Median	-	-	-	-	-
Min	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Max	120	n.n.	n.n.	21	54

Tab. 10: Ergebnisse BAC Oberflächenwasser - August 2004 [ng/l]

	BAC-C12	BAC-C14	BAC-C16	BAC-C18
Liesing o KA	45	50	44	18
Liesing u KA	67	34	< BG	< BG
Ybbs Amstetten o KA	< BG	< BG	n.n.	n.n.
Ybbs Gleis	25	31	< BG	n.n.
Ybbs Neumarkt	< BG	14	n.n.	n.n.
Schwechat Helenental	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Schwechat Maria Lanzend.	26	26	n.n.	< BG
Schwechat Albern	60	31	< BG	< BG
Donau - unter Kritzendorf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Donau - unter Albern Hafen	140	76	< BG	18
Donau - Haslau Fähre	25	14	< BG	11
NG	6	6	6	6
BG	12	12	12	11
MW	37	26	-	-
Median	25	26	-	-
Min	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Max	140	76	44	18

Vergleich mit der internationalen Literatur:

Unter Verwendung der Disulfidblau Methode (Gesamtbestimmung aller kationischen Tenside) wurden Oberflächenwässer untersucht und Konzentrationen zwischen 4 bis 42 µg/l festgestellt (OSBURN, 1982; TOPPING, et al.; 1982).

4.3.2 Sedimente

21 Sedimente wurden auf die ausgewählten QAVs analysiert. Bei der Liesing war eine Sedimentprobenahme nicht möglich, daher wurden die abfiltrierten Schwebstoffe analysiert. Die Analysenwerte lagen zwischen nicht nachweisbar ($< 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS) bis $3,6 \text{ mg}/\text{kg}$ TS. Wie schon bei den Oberflächengewässern waren die Konzentrationen an BAC-C12 am höchsten. Auffallend waren wiederum die hohen Werte bei den langkettigen DDAC (C18). Höhere Belastungen traten speziell in der Liesing (Schwebstoffe) sowie in der Schwechat (Sedimente) auf. Für die in Klammer gesetzten Werte wurden die Schwebstoffkonzentrationen der Liesing nicht miteinberechnet. Die Belastungen in der Schwechat nahmen meist im Verlauf zu, wobei ein Maximum im Mündungsbereich der Donau festgestellt wurde.

Tab. 11: Ergebnisse DDAC Sedimente - Juni 2004 [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TM]

	DDAC-C10	DDAC-C12	DDAC-C14	DDAC-C16	DDAC-C18
Liesing o KA *	370	49	< BG	120	370
Liesing u KA *	510	13	n.n.	9	< BG
Ybbs Amstetten o KA	12	n.n.	n.n.	11	53
Ybbs Gleis	21	n.n.	n.n.	8	40
Ybbs Neumarkt	9,0	n.n.	n.n.	5	25
Schwechat Helenental	< BG	n.n.	n.n.	15	73
Schwechat Maria Lanzend.	12	n.n.	n.n.	140	690
Schwechat Albern	30	n.n.	n.n.	27	110
Donau - unter Kritzendorf	16	6,0	10	590	2100
Donau - unter Albern Hafen	47	1,0	< BG	82	330
Donau - Haslau Fähre	6,0	n.n.	n.n.	20	66
NG	0,2	0,2	0,3	0,5	1,0
BG	0,7	0,7	1,1	1,7	3,5
MW	94 (18)	-	-	93 (110)	351 (428)
Median	16 (14)	-	-	20 (21)	73 (92)
Min	< BG	n.n.	n.n.	5,0 (5,0)	< BG (25)
Max	510 (47)	49 (6,0)	10 (10)	590 (590)	2100 (2100)

* Bei der Liesing war eine Sedimentprobenahme nicht möglich, daher wurden die abfiltrierten Schwebstoffe analysiert.

Tab. 12: Ergebnisse BAC Sedimente - Juni 2004 [$\mu\text{g}/\text{kg TM}$]

	BAC-C12	BAC-C14	BAC-C16	BAC-C18
Liesing o KA *	3.600	1.600	350	290
Liesing u KA *	3.000	780	150	140
Ybbs Amstetten o KA	60	20	3,0	2,0
Ybbs Gleis	22	12	3,0	4,0
Ybbs Neumarkt	53	17	2,0	n.n.
Schwechat Helenental	6,0	n.n.	1,0	<.BG
Schwechat Maria Lanzend.	33	18	6,0	7,0
Schwechat Albern	81	37	22	43
Donau – unter Kritzendorf	86	63	17	10
Donau – unter Albern Hafen	150	62	10	8,0
Donau – Haslau Fähre	30	6,0	1,0	n.n.
NG	0,3	0,3	0,2	0,5
BG	1,1	1,1	0,8	1,8
MW	647 (61)	238 (29)	51 (8,0)	46 (9,0)
Median	60 (57)	20 (19)	6,0 (5,0)	7,0 (6,0)
Min	6,0 (6,0)	n.n	1,0 (1,0)	n.n.
Max	3.600 (150)	1.600 (63)	350 (22)	290 (43)

* Bei der Liesing war eine Sedimentprobenahme nicht möglich, daher wurden die abfiltrierten Schwebstoffe analysiert.

Die Analysenergebnisse der Klärschlammproben sowie Abwasser- und Indirekteinleiteruntersuchung werden der leichten Lesbarkeit wegen in den nachfolgenden Kapiteln zusammengefasst und diskutiert. Bei der zweiten Probenahme wurden 10 Sedimente entnommen, wobei die Liesing bei Kledering beprobt wurde, um eine Sedimententnahme zu gewährleisten. Die Konzentrationsniveaus entsprachen der ersten Probenahme.

Tab. 13: Ergebnisse DDAC Sedimente - August 2004 [$\mu\text{g}/\text{kg TM}$]

	DDAC-C10	DDAC-C12	DDAC-C14	DDAC-C16	DDAC-C18
Liesing / Kledering	370	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
Ybbs Amstetten o KA	16	< BG	< BG	19	120
Ybbs Gleis	88	< BG	< BG	12	40
Ybbs Neumarkt	47	3,0	< BG	23	84
Schwechat Helenental	1,0	< BG	< BG	16	33
Schwechat Maria Lanzend.	63	7,2	7,1	440	1900
Schwechat Albern	110	4,8	4,9	240	680
Donau - unter Kritzendorf	7,6	1,8	2,1	160	620
Donau - unter Albern Hafen	120	3,5	2,2	140	540
Donau - Haslau Fähre	120	3,0	1,6	80	310
NG	0,2	0,2	0,3	0,5	1,0
BG	0,7	0,7	1,1	1,7	3,5
MW	94	2,4	1,9	113	433
Median	76	2,4	1,0	52	215
Min	1,0	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
Max	370	7,2	7,1	440	1900

 Tab. 14: Ergebnisse BAC Sedimente - August 2004 [$\mu\text{g}/\text{kg TM}$]

	BAC-C12	BAC-C14	BAC-C16	BAC-C18
Liesing/Kledering	1.100	510	12	4,6
Ybbs Amstetten o KA	52	23	5,6	3,0
Ybbs Gleis	39	31	11,0	13
Ybbs Neumarkt	140	55	12	10
Schwechat Helenental	3,4	2,1	2,0	3,3
Schwechat Maria Lanzend.	120	77	30	39
Schwechat Albern	280	120	43	44
Donau - unter Kritzendorf	29	14	6,4	3,8
Donau - unter Albern Hafen	180	140	21	16
Donau - Haslau Fähre	160	120	23	17
NG	0,3	0,3	0,2	0,5
BG	1,1	1,1	0,8	1,8
MW	210	109	17	15
Median	130	66	12	12
Min	3,4	2,1	2,0	3,0
Max	1.100	510	43	44

OSBURN (1982) und GERIKE et al. (1994) untersuchten Flusssedimente auf kationenaaktive Substanzen (DBAS) und wiesen Gehalte zwischen 20 und 140 $\mu\text{g}/\text{kg}$ nach. FERRER, et al. (2002) analysierte mittels LC-MS 4 Sedimente auf BAC-C12, BAC-C14 und BAC-C16. Die Konzentrationen lagen in dieser Studie in Bereich von 21 bis 260 $\mu\text{g}/\text{kg}$. FERNÁNDEZ, et al. (1996) fanden 30 mg/kg DDAC in einem Sediment aus dem Mittelmeer.



4.4 Schlussfolgerungen der Expositionsanalyse

Für die Bestimmung der ausgewählten Leitsubstanzen konnten validierte Methoden eingesetzt werden, die niedrige Bestimmungs- und Nachweisgrenzen gewährleisten. Im Vergleich zu den Fluoreszenzdetektoren, die im $\mu\text{g/l}$ bzw. mg/kg Bereich messen, können mit der LC-MS/MS ng/l bzw. $\mu\text{g/kg}$ quantifiziert werden. Durch die Selektivität sind auch Proben wie Zu- und Abläufe von Kläranlagen, Abwässer von Indirekteinleitern und Klärschlämmen der Analyse der Einzelsubstanzen zugänglich.

Die Ergebnisse der QAV Untersuchungen bei Oberflächenwassern zeigen, dass QAV im ng/l Bereich anzutreffen sind. Die Maxima liegen bei DDAC-C10 bzw. BAC-C12. Da die QAV an den Schwebstoffen adsorbieren, weisen schwebstofffreie Gewässer höhere QAV Gehalte in den Wasserproben auf.

Die Gehalte der Sedimente lagen zum größten Teil im $\mu\text{g/kg}$ Bereich. Vereinzelt wurden Konzentrationen im mg/kg Bereich festgestellt, wobei Maxima vor allem bei den langkettigen Dialkyldimethylammoniumchloriden (DDAC-C16 und DDAC-C18) sowie BAC-C12 nachgewiesen wurden.

5 INDIREKTEINLEITER

5.1 Auswahl der Indirekteinleiter

Vom Einsatzgebiet der QAV ist ihre Verwendung in Haushalt und Industrie wahrscheinlich. Aus diesem Grund wurden verschiedene Indirekteinleiter und zum Vergleich auch ein reines Haushaltsgebiet beprobt. Zusätzlich wurde ein Schwerpunkt auf Krankenhäuser und Wäschereien gelegt. Da sich im Laufe der Probenahmen und Analysen offene Fragen bei der Abklärung der Ursachen der erhöhten Konzentrationen im Abwasser der untersuchten Wäscherei ergaben, wurde der Bereich Wäscherei genauer betrachtet.

Es wurde eine Kleinstadt (30000 Einwohner) für die Probenahme ausgewählt, weil sich einerseits im Einzugsbereich für die Fragestellung interessante Indirekteinleiter befinden und weil andererseits für verschiedene Probenahmestellen bereits Erfahrungen von früheren Probenahmen vorlagen.

Die Abwässer der Kläranlage dieser Kleinstadt (1) werden in Ortskanalnetzen im Mischsystem gesammelt und an die Verbandssammelkanäle übergeben. Die Betriebe haben Verträge mit dem Abwasserverband, in denen Mengen und Qualität des Abwassers geregelt wird. Der größte industrielle Einleiter der Kläranlage ist eine Papierfabrik mit ca. 30.000 EGW. Nachfolgend sind weitere Indirekteinleiter, die als möglicherweise relevant eingestuft wurden sind und deswegen beprobt wurden, zusammengefasst. Die Zahl in der Klammer steht für den Probenahmeort (z.B. Kleinstadt).

- Hallenbad (1): potentielle Verwendung der QAV als Desinfektionsmittel, die generelle Desinfektion erfolgt mittels Chlor aus einer Flaschenanlage
- Wäscherei (1): potentielle Verwendung als Desinfektionsmittel, Tenside oder indirekter Eintrag über das Waschgut (z.B. Spitalswäsche). Nachdem die Untersuchungen der Proben vergleichsweise hohe Konzentrationen an QAV zeigten, obwohl die eingesetzten Reinigungsprodukte (lt. Wäscherei) keine QAV enthielten, wurde beschlossen, zur Klärung der Herkunft der QAV weitere Proben aus den verschiedenen Waschstrassen zu ziehen.
- Papierfabrik (1): potentielle Verwendung als Reinigungs- und Desinfektionsmittel
- Molkerei (1): potentielle Verwendung als Reinigungs- und Desinfektionsmittel
- Wohngebiet (1): potentielle Verwendung als Reinigungs- und Desinfektionsmittel, zur Abschätzung des Eintrags aus dem Haushalt
- Wäscherei (2): potentielle Verwendung als Desinfektionsmittel, Tenside oder indirekter Eintrag über das Waschgut, diese Messstelle wurde als Vergleichsmessstelle zur Wäscherei (1) gewählt.
- Krankenhaus (2): potentielle Verwendung als Desinfektionsmittel im Spitalbereich
- Wellness Center (2): potentielle Verwendung als Desinfektionsmittel
- Molkerei (2): potentielle Verwendung als Reinigungs- und Desinfektionsmittel
- Zulauf und Ablauf (kleine kommunale KLA) (6)



In der betreffenden Marktgemeinde (6) gibt es sehr viele Haushalte (mehr als 50), die Schwimmbäder besitzen. Da die QAVs auch für die Schwimmbadpflege in diversen Baumärkten vertrieben werden, ist es interessant, den Einfluss auf die QAV-Konzentration im Zulauf der Kläranlage durch den Betrieb der Kleinbäder zu sehen. Obwohl diese kommunale Kläranlage kein Indirekteinleiter ist, wird diese Zulaufprobe als Indirekteinleiter betrachtet, um den Einfluss der Swimmingpools zu erfassen.

5.2 Entnahme von repräsentativen Proben bei Indirekteinleitern

5.2.1 Art der Probenahme

Die Proben wurden entweder zeitproportional mittels automatischer Probenahmegeräte (M) oder als qualifizierte Stichproben (S) entnommen.

5.2.2 Organisation und Durchführung der Probenahmen

P steht für Probestelle und PN für Probenahme. Die begleitenden Buchstaben a und b entsprechen Probenahme in verschiedenen Zeiträumen. PN TU steht für die Probenahme, die von der TU Wien bei der Molkerei (2) und bei der Tierkörperverwertung durchgeführt wurde. Die Zahlen in Klammer drücken den Probenahmeort aus. Die Proben mit dem Index (1) sind aus der Kleinstadt, während jene mit dem Index (2) aus einer Großstadt stammen. Index (6) steht für eine kleine Marktgemeinde. In den Tabellen 16 und 17 werden Probenahmezeiten angegeben.

P1 (a, b): Wäscherei (1) Ablauf (M): Gesamtablauf

P2: Papierfabrik (1) (M): Ablauf

P3: Hallenbad (1) (S)

P4: Krankenhaus (1) (M)

P5: Wohngebiet (1) (M)

P6: Kläranlage Zulauf (1) (M)

P7: Kläranlage Ablauf (1) (M)

P8: Krankenhaus (2) (S)

P9 (a, b): Kläranlage (6) Zulauf (M) einer Marktgemeinde mit vielen Swimming-Pools

P10 (a, b): Kläranlage (6) Ablauf (M) einer Marktgemeinde mit vielen Swimming-Pools

P11: Molkerei (1) (M)

P12: Wäscherei (1) vor MF (S): Industrie Waschstrasse vor der Mikrofiltration (MF)

P13: Wäscherei (1) nach MF (S): Industrie Waschstrasse nach der Mikrofiltration (MF)

P14: Wäscherei (1) Spital Waschstrasse (S)

P15: Wäscherei (2) (S)

P16: Molkerei (3) (TU)

P17: Wellness Center (2) (S)

P18: Krankenhaus (2) Stationsabwasser (M): Zulauf der SIG Versuchsanlage

Tab. 15: Probestelle und Probenahme

Zahl	Probenahmedatum	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
PN1	01.06.04 - 02.06.04	x	x	x	x	x	X	x			
PN2	10.08.04 - 11.08.04								x	x	x
PN3	11.08.04 - 12.08.04									x	x
PN4	24.08.04 - 25.08.04	x									

Tab. 16: Probestelle und Probenahme

Zahl	Probenahmedatum	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18
PN1	01.06.04 - 02.06.04							
PN2	10.08.04 - 11.08.04							
PN3	11.08.04 - 12.08.04							
PN4	24.08.04 - 25.08.04	x	x	x	x			
PN5	05.10.04 - 06.10.04							x
PN TU	10.06.04 - 11.06.04					x	x	

5.2.3 Ausrüstung

5.2.3.1 Probenahmegeräte

Für die Entnahme der QAV Proben wurden Glasgefäße bzw. Plastikgefäße (5-10 l) in die Probenahmegeräte eingesetzt. Vor allem bei jenen Proben, bei denen geringe Konzentrationen zu erwarten waren, wurden Glasgefäße verwendet. Die üblicherweise in Probennehmern vorhandenen 2h-Mischgefäße wurden durch größere Sammelbehälter ersetzt, um Verluste zu vermeiden. Um die Adsorptionen gering zu halten, wurden die Gefäße und Pumpenschläuche vor Beginn der Sammlung mit dem betreffenden Wasser gespült. Die Proben zur Bestimmung der allgemeinen Abwasserparameter im SIG Labor wurden nach den Probenahmen in Plastikgefäße abgefüllt. Für die QAV-Proben aus der Indirekteinleiterbeprobung wurden die Gesamtproben in Glasflaschen abgefüllt, mit Na-Azid konserviert und mit einem LAS-Chloroformgemisch stabilisiert.



5.2.3.2 Messgeräte und Methoden

Zur Messung der physikalischen Parameter (pH, LF, O₂, Temp.) wurden WTW-Handmessgeräte verwendet. In Tabelle 18 werden die Parameter und Messverfahren angegeben.

Tab. 17: Liste der Parameter

Parameter/Prüfung	Prüfverfahren
Abfiltrierbare Stoffe (AFS)	Gravimetrie, DIN 38409-2-2
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)	DIN EN 1485, Schüttelverf.
Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)	DIN EN 1899-1
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	DIN 38409-41-1
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	DIN EN 1484
Ammonium - N (NH ₄ -N)	Photometrie, DIN 38406-5-1
Nitrit - N (NO ₂ -N)	Photometrie, DIN EN 26777
Nitrat - N (NO ₃ -N)	IC, ÖNORM EN ISO 10304-1
Norg (siehe TKN)	Berechnet aus TKN und NH ₄ -N
Gelöster Sauerstoff (O ₂)	DIN EN 25814
Phosphor (Pges)	Photometrie, DIN 38414-12
pH	Potentiometrie, DIN 38404
Phosphat - P (PO ₄ -P)	Photometrie, DIN EN ISO 6878
Temperatur (T)	DIN 38404-4-2
Kjeldahl Stickstoff (TKN)	Titration, DIN EN 25663
organischer Kohlenstoff (TOC)	DIN EN 1484

5.2.3.3 Sonstiges Zubehör

Darunter sind Gegenstände wie Kanister, Rührer zum Mischen der Proben, Flaschen, Trichter, Kabeltrommeln und die Ausstattung für Arbeitsschutz und Sicherheit zu verstehen.

5.2.4 Beschreibung der Probenahmestellen

5.2.4.1 P1: Wäscherei (1): Gesamtablauf

Die Großwäscherei mit einer Tagesleistung von 36 Tonnen Wäsche pro Tag sammelt ihre Abwässer in zwei Stapelbecken. Durch Pumpen wird eine gleichmäßige Einleitung in den Kanal erzeugt. Um 15:00 war der Durchfluss zwischen 10,8 und 11,4 l/s, der

Wasserverbrauch ist 34 m³/Std (Zählerstand: 1190600 m³-191380 m³ über 23 Std).

Verteilung nach Wäscheart:

- Krankenhaus-Station und Inkontinenz (Frottee, Inkontinenzwäsche, Kleinteile, ...): 42 %
- Bekleidung Lebensmittelindustrie und Krankenhaus: 10 %
- Industrierwäsche (Bekleidung, Maschinenputztücher und Schmutzstopmatten): 7 %
- OP (Steril und Unsterilware): 13 %
- Flachwäsche (Bettwäsche, Lohn- und Gastronomiewäsche): 28 %

Ein Teil des Abwassers, das bei der Industrierwäsche anfällt, wird in einer eigenen Abwasserreinigungsanlage (Öltrennung und Feststofffilter) aufbereitet, bevor es in den Kanal eingeleitet wird. Die KH-Wäsche wird separat gewaschen.

Die Wärme wird aus dem Abwasser zurückgewonnen.

Eingesetzte Waschmittel sind von Fa. Kreussler (OP+Industrie) und Johnson Diversey (Rest).

Die 24-Std Mischproben wurden am 01.06.04/02.06.04 (zeitproportional: 40 ml/6 Minuten, Start: 15:00) bzw. 24.08.04/25.08.04, (Start: 08:00) mit einem automatischen Probenehmer gesammelt (Plastikgefäß). Die Probenahmen erfolgten im Übergabeschacht der Wäscherei (1) in den Kanal.

5.2.4.2 P2: Papierfabrik (1): Ablauf

Die Papierfabrik liefert mengenmäßig und infolgedessen auch bei einigen Parametern frachtmäßig den Hauptanteil am Zulauf zur Kläranlage (1).

Der Übergabeschacht, in dem auch die Probenahme stattfand, befindet sich am linken Flussufer und ist mit dem Werk durch einen Dükker verbunden. In diesem Strang werden nur Betriebsabwässer entsorgt und mit durchschnittlich 280 m³ pro Stunde entspricht dies ca. 30 % der gesamten gegenwärtigen Zulaufmenge der angeschlossenen Kläranlage.

Die Messwerte von Temperatur, Leitfähigkeit, sowie pH-Wert werden zur Kläranlage übertragen und aufgezeichnet. Der Durchfluss war ca. 80 l/s.

Auf einem Waldweg, neben einem ca. 10 m hohen Wasserspeicher ist der Probenahmeschacht durch zwei Einstiege, je 60 cm Ø, begehbar ausgeführt. Hohe Luftfeuchtigkeit, aufgrund der Abwassertemperatur von über 30° C, wirkt sich erschwerend bei Arbeiten im Schacht aus.

Die Probe wurde beim Venturi-Übernahmeschacht gemeinsam mit dem KA-Personal mit einem automatischen Probenehmer genommen und in einem 10 L-Kunststoffgefäß gesammelt.

24-Std Mischprobe PN: 01.06.04/02.06.04 Start 08:00 (Abwassertemperatur 33° C, Einleitung, Probenehmer: 40 ml/6 Minuten, 10 L-Kunststoffgefäß, Durchfluss: 80 l/s Venturi vor Ort.

5.2.4.3 P3: Hallenbad (1)

Das Hallenbad hat zwei Badebecken: Sportbecken (ca. 1.5m * 25m * 15m = 560 m³) und Erlebnisbecken (ca. 250 m³)

Es werden ca. 60 m³ frisches Wasser pro Tag (ca. 40 m³ für Erlebnisbecken und 20 m³ für Sportbecken) abhängig von der Wasserqualität zugesetzt. Ebensoviele Wasser wird über Filter abgezogen und zur Kläranlage abgeleitet.

Die Probe wurde in Form einer Stichprobe während des Rückspülvorganges bei der Filterspülung des Erlebnisbeckenfilters vom Personal gezogen.

Rückspülvolumen: 31 m³ davon 5 l aufgehoben (im Glasgefäß)

PN: am 02.06.04; 08:00

5.2.4.4 P4: Krankenhaus (1)

Die Probenahmestelle, an der alle Abwässer dieses Indirekteinleiters erfasst werden konnten, liegt mitten auf der Zufahrtsstraße des Krankenhauses und konnte daher nicht benutzt werden. Deshalb musste als Kompromiss ein Schacht gewählt werden, an dem zusätzlich häusliches Abwasser mitbeprobte wurde (Abbildung 2)

Nachteilig für die Beprobung dieses Schachtes war nicht nur der überaus schwere Deckel, sondern bedingt durch die Hanglage auch das große Gefälle des Kanals und ein großer Anteil an Fremdwasser (Hangwasser).



Abb. 2: Probenahmestelle P4

An dem senkrechten Steher lagerten sich innerhalb kurzer Zeit große Mengen an Hygienepapier an. Der Saugschlauch musste bei jeder Kontrolle vom Hygienepapier befreit werden, um trotz dieser schwierigen Verhältnisse genügend Abwasser zu sammeln. Erschwerend für die Installation und die Betreuung dieser Stelle wirkte sich noch die Enge des Schachtes, sowie die Tiefe von ca. 4 m aus. Dabei musste der in den Schacht gehängte Probenehmer aus Mangel eines Energieanschlusses mit Akkus betrieben werden.



24-Std Mischprobe

Konsenswassermenge KH: 350 m³/d

Probenahme PN: 01.06.04/02.06.04 Start: 16:10

Da sich die Ansaugleitung verstopfte, wurde ein Teil der Probe aus der Ansaugrinne geschöpft.

5.2.4.5 P5: Wohngebiet (1)

Im Pumpenschacht werden die häuslichen Abwässer von ca. 60 - 70 Einwohnern gesammelt. In diesem Einzugsgebiet sind weder Industrie noch Gewerbebetriebe. Die anfallenden Wassermengen wurden über die auf der Kläranlage aufgezeichnete Pumpenlaufzeit errechnet.

Der Innendurchmesser des Pumpenschachtes beträgt ca. 2,70 m und ist durch eine Schachtöffnung ($\varnothing = 60$ cm) begehbar. Zwei weitere etwas größere Schachtöffnungen dienen zur Wartung der Pumpen. Vom kleineren Einstiegsschacht gelangt man auf eine gesicherte Plattform, von der es zum höchsten normalen Wasserstand noch ca. 5,5 m sind.

Der Wasserstand im Schacht wird aufgezeichnet. Aus den Pumpenlaufzeiten und dem Niveau wird der Durchfluss volumetrisch ermittelt und berechnet.

Pumpe: Ein bei 100 cm Pumpe, Aus bei 80 cm

letzte Reinigung Feb/März

Berechnet: 26,9 m³ / Tag.

Probenahme: 02.06.04; Start: 15:00

Entnahme einer Mischprobe aus dem Pumpenschacht

5.2.4.6 P6: Kläranlage (1) Zulauf

Die Kläranlage hat eine Kapazität von 150.000 EW. Im Zulauf werden routinemäßig mengenproportionale Proben gezogen. Diese Probenahme erfolgt im Zulaufgerinne, nach dem Sandfang und vor dem Fettabscheider. Es wurde eine Teilprobe der routinemäßigen 24-Stunden Mischprobe des Zulaufs entnommen, gemischt, konserviert und stabilisiert.

Die Probenahmestelle wurde von den Klärwärtern betreut.

24-Std Mischprobe

10 L-Kunststoffgefäß

Anfang PN: 01.06.04/02.06.04 Start: 08:00

5.2.4.7 P7: Kläranlage (1) Ablauf

Im Ablauf wurden ebenfalls die sonst für die Eigenüberwachung vorgesehenen Proben von der Kläranlage zur Verfügung gestellt. Entnahmestelle ist der Sammel-schacht nach den Nachklärbecken.

24-Std Mischprobe

10 L-Glasflasche

Anfang PN: 01.06.04/02.06.04; Start: 08:00

5.2.4.8 P8: Krankenhaus (2)

Der gesamte Wasserverbrauch des Krankenhauses (2) liegt bei jährlich ca. 1.215.000 m³, das entspricht ungefähr einer durchschnittlichen täglichen Abwassermenge von 3.330 m³/Tag.

Um eine repräsentative Probe zu gewinnen, wurden qualifizierte Stichproben von den 4 Einleitstellen in den Kanal entnommen und zu einer Mischprobe vereinigt.

PN: 11.08.04, 10:00-12:00

5.2.4.9 P9: Kläranlage (6) Zulauf

Die Kläranlage wurde 1998 für 3.700 Einwohnerggleichwerte gebaut.

Sie ist mit zwei Belebungsbecken á 525 m³, zwei Nachklär-Rundbecken D = 10 m, mittlere Tiefe 4,30 m und einem Schlammeindicker V = 350 m³ ausgestattet.

Die Probenahme erfolgt im Zulaufgerinne vor dem Rechen in ca. 1 m vom Boden. Der Zulaufdurchfluss ist durchschnittlich ca. 700 m³/Tag.



Abb. 3: Probenahmestelle P9

24-Std Mischproben

1. Tag: 100 ml/30 min, 5l-Glasflasche

PN: 10.08.04/11.08.04 Start: 14:00

2. Tag: 100 ml/30 min, 5l-Glasflasche

PN: 11.08.04/12.08.04 Start: 14:30.



5.2.4.10 P10: Kläranlage (6) Ablauf

Der Durchfluss im Ablauf ist ebenfalls ca. 700 m³/Tag. Die Probenahmestelle befand sich in ca. 1 m Tiefe.

24-Std Mischprobe

1. Tag: 100 ml/30 min, PN-Stelle: 5l-Glasflasche

PN: 10.08.04/11.08.04 Start: 13:40.

2. Tag: 100 ml/30 min, PN-Stelle: 5l-Glasflasche

PN: 11.08.04/12.08.04 Start: 14:15

5.2.4.11 P11: Molkerei (1)

Die Molkerei verarbeitet ca. 2.000-2.500 l Milch pro Tag. Die gesamte Wasserverbrauchsmenge der Molkerei beträgt ca. 650 m³/Tag, ca. 200 m³/Tag davon fließen zur KA (1) und ca. 450 m³/Tag werden in der KA der Firma behandelt. Es wurde eine qualifizierte Stichprobe am 24.08.04 des in den Kanal abgeleiteten Abwassers entnommen.

PN: 24.08.04, 14:00

5.2.4.12 P12: Wäscherei (1) Industrie Waschstraße vor der Mikrofiltration (MF)

Während der Probenahme wurden 2,5 t/Tag Industrierwäsche gewaschen.

Die Wäscherei (1) betreibt in der Waschstrasse der Industrierwäsche zur Abwasserreinigung vor der Ableitung in den Kanal eine Mikrofiltrationsanlage zur Entfernung von Ölen und gröberen Verunreinigungen. Da die Probe sehr stark mit Ölen verunreinigt war, war sie nicht filtrierbar bzw. aufarbeitbar, wodurch verschiedene Parameter (inkl. QAV) nicht analysiert werden konnten.

PN: 26.08.00, 12:00

Stichprobe von dem 5.000L-Arbeitstank vor dem Feststofffilter

5.2.4.13 P13: Wäscherei (1) Industrie Waschstraße nach MF

PN: 26.08.00, 11:30

Stichprobe von dem Permeattank nach dem Feststofffilter

5.2.4.14 P14: Wäscherei (1) Spital Waschstraße

Stichprobe aus dem Vor- und Hauptwäsche“tank“

PN: 26.08.04, 10:30-11:00

Stichprobe 2,5 L Abwasser aus der Vorwäsche (Kammer 4 von der Senkingwaschstraße) und 2,5 L Abwasser der Hauptwäsche (Kammer 7 von der Senkingwaschstraße) gemischt

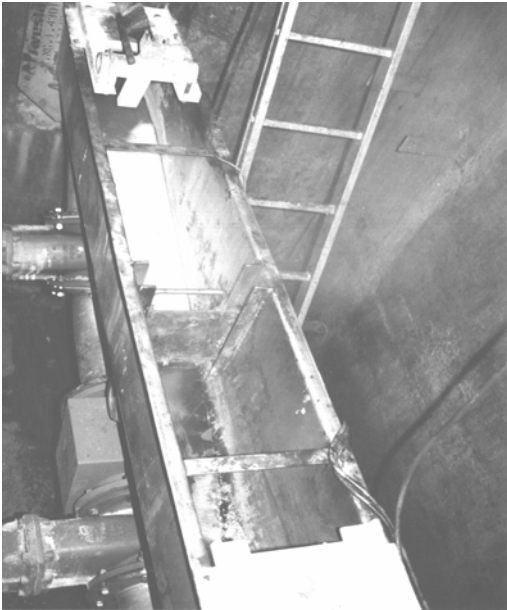


Abb. 4: Probenahmestelle P14

5.2.4.15 P15: Wäscherei (2)

Die Wäscherei (2) betreibt in einer Großstadt eine Wäscherei mit einem Durchsatz von ca. 42 Tonnen pro Tag Gesamtwäsche, davon 80 % Krankenhauswäsche und 20 % Hotelleriewäsche. Im Zeitraum der Probenahme waren 3 Waschstraßen in Betrieb. Das Abwasser wird kontinuierlich in den städtischen Kanal geleitet.

Es wurde eine Stichprobe vom Ablaufbecken ca. 10 m³ entnommen, wodurch eine gute Durchmischung gewährleistet war. Der Wasserverbrauch ist ca. 500 m³ pro Tag.

Indirekteinleitung in den Kanal

PN: 25.08.04, 17:00

5.2.4.16 P16: Molkerei (3)

Die Prozessabwässer der Molkerei werden am Betriebsgelände gesammelt und neutralisiert (NaOH). In einer eigenen, 4 km langen Druckrohrleitung gelangen die Prozessabwässer zur Kläranlage K3. Dort werden sie in einem Kontaktbecken V = 1.800 m³) mit dem Überschussschlamm der kommunalen Anlage K3 zur Adsorption der Inhaltsstoffe kontaktiert und in einem eigenen Verfahrensschritt unabhängig vom Belebungsverfahren der Kläranlage K3 gereinigt. Die von M3 eingeleitete organische Belastung liegt zwischen 20.000 und 30.000 EW, die Abwassermenge

bei $Q \sim 500 \text{ m}^3/\text{d}$. Die Probenahme von M3 erfolgte mit einem automatischen Probenahmegerät auf dem Gelände der Kläranlage K3 als mengenproportionale Tagesmischprobe (01/02. und 02/03.06.2004).

5.2.4.17 P17: Wellness Center (2)

Die Probe wurde als Stichprobe aus dem Einleitrohr in den Vorfluter von Mitarbeitern der TU entnommen.

5.2.4.18 P18: Krankenhaus (2) Teilstrom Zulauf der SIG Versuchsanlage

Im KH (2) wurde das Abwasser der WCs und Duschen der onkologischen Station zusammengefasst und in eigenen Ableitungen in zwei Sammelbehälter (je 2 m^3) aufgefangen, gemischt und in einer kleinen Kläranlage mit aerober Stufe und externer Membran gereinigt. Die Abwasserprobe wurde aus einem der Sammel tanks entnommen.

Für die Foto-Fenton-Versuche wurden Proben aus dem Sammel tank und aus dem Ablauf tank nach der Versuchskläranlage gezogen.

5.2.5 Untersuchungsergebnisse der Indirekteinleiterproben

In den Tabellen 18 - 21 werden die Ergebnisse der Untersuchungen auf konventionelle Abwasserparameter beziehungsweise auf QAVs dargestellt.

Tab. 18: Physikalische und chemische Untersuchungen der Indirekteinleiterproben

Parameter		Wäscherei (1) Juni	Wäscherei (1) Aug.	Papier (1)	Hallenbad (1)	Kranken- haus (1)	Wohngebiet (1)
AFS	mg/l	165	115	47	1	258	235
AOX	$\mu\text{g/l}$	308	134	280	151	767	37
BSB	mg/l	165	57	337	3	354	196
CSB	mg/l	583	385	717	20	856	514
DOC	mg/l	105	57,7	248	2,0	143	47,6
NH ₄ -N	mg/l	1,6	0,34	0,05	0,03	19,1	40,0
NO ₂ -N	mg/l	0,004	0,008	0,003	0,003	0,003	0,003
NO ₃ -N	mg/l	0,1	< 0,1	0,3	3,9	0,1	0,1
Norg	mg/l	8,6	9,1	4,5	1,0	22,2	16,0
Pges	mg/l	14,1	13,4	0,10	0,07	6,5	8,3
PO ₄ -P	mg/l	4,9	9,6	0,03	0,02	5,0	6,6
TOC	mg/l	282	122	288	2,0	269	217
pH	-	8,91	8,9	7,82	7,67	7,94	8,37
ORP	mV	63	-167	152	749	100	94
O ₂	mg/l	1,3	< 0,01	2,5	7,9	5,5	2,3
T	°C	17,6	22,2	20,0	20,1	21,5	15,6



Tab. 19: Physikalische und chemische Untersuchungen der Indirekteinleiterproben

Parameter		Krankenhaus (2)	Kläranlage ZU (6) Juni	Kläranlage ZU (6) Aug.	Kläranlage AB (6) Juni	Kläranlage AB (6) Aug.	Molkerei (1)
AFS	mg/l	188	162	93	7	898	5
AOX	µg/l	54	345	346	22	68	15
BSB	mg/l	38	66	26	< 3	763	< 3
CSB	mg/l	220	354	173	< 20	1590	< 20
DOC	mg/l	36,4	54,2	16,1	6,0	30,4	5,7
NH4-N	mg/l	23,9	18,6	19,5	0,31	28,8	0,26
NO2-N	mg/l	0,003	0,003	0,006	< 0,003	0,005	0,003
NO3-N	mg/l	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Norg	mg/l	9,7	13,6	9,1	1,4	53,5	1,1
Pges	mg/l	5,5	5,0	3,4	1,1	19,8	0,26
PO4-P	mg/l	4,3	2,3	2,4	1,1	9,2	0,22
TOC	mg/l	91	127	75	6,2	529	5,7
pH	-	-	7,27	7,54	7,63	7,7	7,67
ORP	mV	-	-50	-156	84	-14	171
O2	mg/l	-	0,9	0,85	7	0,47	7,2
T	°C	-	26,7	24,5	26,8	16,6	27,7

Tab. 20: Physikalische und chemische Untersuchungen der Indirekteinleiterproben

Parameter		Wäscherei (1) vor MF	Wäscherei (1) nach MF	Wäscherei (1) Spital	Wäscherei (2)	Molkerei (3)	Wellness (2)	Krankenhaus (2)
AFS	mg/l	Pnf*	38	57	46	2100	12	-
AOX	µg/l	52.400	80	173	59	-	-	-
BSB	mg/l	48000	640	260	226	-	-	-
CSB	mg/l	488000	2110	866	466	2530	49	716
DOC	mg/l	Pnf*	596	270	170	-	-	-
NH4-N	mg/l	Pnf*	4,6	1,1	0,79	18,57	1,12	68,8
NO2-N	mg/l	Pnf*	0,44	0,054	0,14	0	0,01	0,003
NO3-N	mg/l	Pnf*	10,7	5,6	10,2	0,03	0,07	< 0,1
Norg	mg/l	575	40,3	14,6	7,0	39,8	1,73	11,9
Pges	mg/l	Pnf*	20,4	29,2	31,6	16,3	0	14,2
PO4-P	mg/l	<1.000	8,9	0,87	7,9	15,7	0,04	-
TOC	mg/l	586000	688	274	240	885	1,4	269
pH	-	11,08	10,5	9,85	-	-	-	1
ORP	mV	-89	4,0	59	-	-	-	287
O2	mg/l	2,78	7,46	-	-	-	-	-
T	°C	49,5	44,2	-	-	-	-	26,2

Pnf*: Probe nicht filtrierbar

Tab. 21: Ergebnisse DDAC Indirekteinleiter [$\mu\text{g/l}$]

Indirekteinleiter	DDAC-C10	DDAC-C12	DDAC-C14	DDAC-C16	DDAC-C18
Wellness	18	< BG	0,011	0,021	0,12
Molkerei (1)	0,014	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Molkerei (3)	0,29	n.n.	n.n.	< BG	< BG
Wohngebiet (Kommunales Abwasser) (1)	0,30	n.n.	n.n.	0,039	0,026
Hallenbad (1)	0,017	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Papier (1)	0,094	0,081	0,015	0,023	0,12
Tierkörperverwertung	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Krankenhaus (1)	210	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,35
Krankenhaus (2)	10	< 0,06	< 0,06	< 0,11	0,2
Teilstrom Krankenhaus (2)	0,64	0,045	0,12	0,23	0,97
Wäscherei (1) (Juni 2004)	64	88	7,7	6,9	9,5
Wäscherei (1) (Aug. 2004) Ablauf	44	29	4,3	1,8	3,2
Wäscherei (1) Ind. Waschstr. nach Membranfilt. (Aug. 2004)	87	2,2	< 0,22	1,1	4,3
Wäscherei (1) Spital Waschstr. (Aug. 2004)	82	1,8	< 0,11	0,65	2,7
Wäscherei (2)	8,1	0,35	< 0,11	0,40	1,5
NG	0,006	0,006	0,006	0,006	0,011
BG	0,012	0,011	0,011	0,011	0,022
KA (1) Zulauf gesamt (Juni 04)	14	1,3	0,21	0,29	1,4
KA (1) Ablauf (Juni 04)	0,024	< BG	n.n.	< BG	0,026
KA (6) Zulauf 1. Tag (Sept.04)	8,0	0,034	0,045	0,89	1,7
KA (6) Ablauf 1. Tag (Sept.04)	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
KA (6) Zulauf 2. Tag (Sept.04)	6,9	0,017	0,036	0,71	1,6
KA (6) Ablauf 2. Tag (Sept.04)	< BG	n.n.	n.n.	0,012	n.n.

Tab. 22: Ergebnisse BAC Indirekteinleiter [$\mu\text{g/l}$]

Indirekteinleiter	BAC-C12	BAC-C14	BAC-C16	BAC-C18
P17 - Wellness	46	15	0,19	0,028
P11 - Molkerei (1)	1,4	0,62	0,012	0,025
P 16- Molkerei (3)	20	4,6	0,12	n.n.
P5 - Wohngebiet (Kommunales Abwasser) (1)	4,1	1,5	0,015	< BG
P3 - Hallenbad (1)	0,11	0,031	n.n.	n.n.
P2 - Papier (1)	2,0	0,51	0,048	0,026
Tierkörperverwertung	< BG	n.n.	n.n.	n.n.
P4 - Krankenhaus (1)	2800	1100	27	1,5
P8 - Krankenhaus (2)	1140	480	27	2,4
P18 - Teilstrom Krankenhaus (2)	0,63	0,39	0,013	0,025
P1 - Wäscherei (1) (Juni 2004)	2100	620	21	11
P1 - Wäscherei (1) (Aug. 2004) Ablauf	620	230	10	2,4
P12 - Wäscherei (1) Ind. Waschstr. nach Membranfiltration (Aug. 2004)	160	63	2,0	0,11
P14 - Wäscherei (1) Spital Waschstr. (Aug. 2004)	120	50	1,5	0,81
P15 - Wäscherei (2)	69	24	2,1	1,3
NG	0,006	0,006	0,006	0,006
BG	0,012	0,012	0,012	0,011
KA (6) Zulauf 1. Tag	7,2	5,0	0,35	0,27
KA (6) Ablauf 1. Tag	2,1	0,24	n.n.	n.n.
KA (6) Zulauf 2. Tag	4,9	2,4	0,18	0,14
KA (6) Ablauf 2. Tag	0,43	0,068	n.n.	< BG

Die Ergebnisse der QAV-Untersuchung bei Indirekteinleitern zeigen, dass QAV im ng/l- bis mg/l-Bereich anzutreffen sind (siehe Tabelle 22 und 23). Am häufigsten davon ist DDAC-C10 bzw. BAC-C12 mit bis zu 2.000 bzw. 3.000 $\mu\text{g/l}$ in den hochbelasteten Indirekteinleiterabwässern. Andere QAV wie DDAC-C12 bzw. BAC-C14 sind zwar häufig, aber in geringeren Konzentrationen von 100 bzw. 600 $\mu\text{g/l}$ nachzuweisen. DDAC-C14, DDAC-C16, DDAC-C18 bzw. BAC-C16 und BAC-C18 kommen im Bereich von bis zu 10 bzw. 30 $\mu\text{g/l}$ vor.

5.2.6 Schlussfolgerungen

Die Frachtberechnungen ergeben für die Stadtgemeinde (1) die in den Tabellen 24 bis 27 dargestellten Ergebnisse. Die Tabellen 23 und 25 zeigen die Frachten für die verschiedenen Messstellen in g/d. Um die Frachten aufsummieren zu können, wurden die mmol/d berechnet und in den Tabellen 24 und 26 präsentiert. Für die Bilanzierung wurden die Werte unter der Nachweisgrenze mit Null und die Werte zwischen Bestimmungsgrenze und Nachweisgrenze mit 50 % der Konzentration der Bestimmungsgrenze angenommen.

Tab. 23: DDAC-Frachtberechnungen für die Stadtgemeinde (1) (g/d)

Indirekteinleiter	DDAC-C10	DDAC-C12	DDAC-C14	DDAC-C16	DDAC-C18
	g/d	g/d	g/d	g/d	g/d
Wäscherei (1)	60,4	83,1	7,27	6,51	8,97
Papierfabrik (1)	0,63	0,54	0,10	0,15	0,81
Hallenbad (1)	5,27·10 ⁻⁴	< NG	< NG	< NG	< NG
Krankenhaus (1)	73,5	< BG	< BG	< BG	0,12
Wohngebiet (1)	3,47	< NG	< NG	0,45	0,31
KA (1) Zulauf	294	27,3	4,41	6,10	29,4
KA (1) Ablauf	0,51	< NG	< NG	< NG	0,56

Tab. 24: DDAC-Frachtberechnungen für die Stadtgemeinde (1) (mmol/d)

Indirekteinleiter	DDAC-C10	DDAC-C12	DDAC-C14	DDAC-C16	DDAC-C18	Summe DDAC	Anteil (am Zulauf)
	mmol/d	mmol/d	Mmol/d	mmol/d	mmol/d	mmol/d	%
Wäscherei (1)	167	199	15,4	12,3	15,3	409	43,0
Papierfabrik (1)	1,75	1,30	0,21	0,29	1,38	4,93	0,52
Hallenbad (1)	0,001	0	0	0	0	0	0
Krankenhaus (1)	203	17,5	17,5	17,5	0,21	256	26,9
Wohngebiet (1)	9,60	0	0	0,85	0,51	11,0	1,15
KA (1) Zulauf	814	65,4	9,32	11,5	50,2	950	100
KA (1) Ablauf	1,44	0	0	0	0,96	2,39	0,25



Tab. 25: BAC-Frachtberechnungen für die Stadtgemeinde (1) (g/d)

Indirekteinleiter	BAC-C12	BAC-C14	BAC-C16	BAC-C18
	g/d	g/d	g/d	g/d
Wäscherei (1)	1982	585	19,8	10,4
Papierfabrik (1)	13,4	3,43	0,32	0,17
Hallenbad (1)	0,003	9,61.10 ⁻⁴	< BG	< BG
Krankenhaus (1)	980	385	9,45	0,53
Wohngebiet (1)	47,4	17,4	0,17	< BG
KA (1) Zulauf	2732	819	18,1	7,57
KA (1) Ablauf	3,24	1,12	< BG	< BG

Tab. 26: BAC-Frachtberechnungen für die Stadtgemeinde (1) (mmol/d)

Indirekt-einleiter	BAC-C12	BAC-C14	BAC-C16	BAC-C18	Summe BAC	Anteil (am Zulauf)
	mmol/d	mmol/d	mmol/d	mmol/d	Mmol/d	%
Wäscherei (1)	5.830	1.590	50,1	23,5	7.495	72,6
Papierfabrik (1)	39,5	9,31	0,81	0,40	50,1	0,48
Hallenbad (1)	0,01	0,003	0	0	0,01	0
Krankenhaus (1)	2882	1046	23,9	1,19	3.954	38,3
Wohngebiet (1)	139,5	47,2	0,44	10,4	197	1,91
KA (1) Zulauf	8.035	2.227	45,6	17,1	10.325	100
KA (1) Ablauf	9,54	3,10	8,65	0	21,2	0,002

Die Untersuchungen zeigen, dass QAV vor allem aus zwei Quellen kommen: Krankenhäuser (38 % der BAC und 27 % der DDAC-Fracht des Kläranlagenzulaufs, bezogen auf die molaren Anteile) und Wäschereien (73 % der BAC und 43 % der DDAC-Fracht des Kläranlagenzulaufs, bezogen auf die molaren Anteile) (Abbildung 5 und Abbildung 6). In Krankenhäusern (ca. 3000 µg/l BAC-C12) werden sie wegen ihrer Desinfektionseigenschaften eingesetzt. In Wäschereiabwässern (ca. 2000 µg/l BAC-C12) finden sie sich entweder wegen ihrer Desinfektionseigenschaften oder wegen ihrer tensidischen Eigenschaften oder sie kommen durch indirekten Eintrag über das Waschgut ins Abwasser. Allerdings ist bei näherer Betrachtung der Wäschereiabwasserströme kein wesentlicher Unterschied zwischen einer Belastung der Spital- und Industriewaschstrassen feststellbar. Die gemessene Fracht aus dem Haushaltsgebiet wurde auf die 30000 Einwohner hochgerechnet. Trotzdem ist der Beitrag der Haushalte nur gering (ca. 3 % für DDAC und < 1 % für BAC).

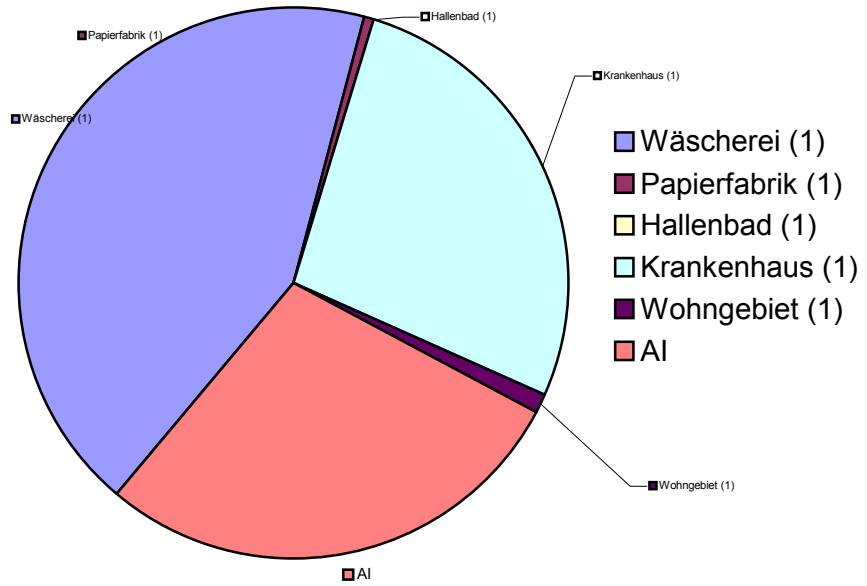


Abb. 5: Anteil (%) der Gesamt DDAC (AI: andere Indirekteinleiter) am Kläranlagezulauf

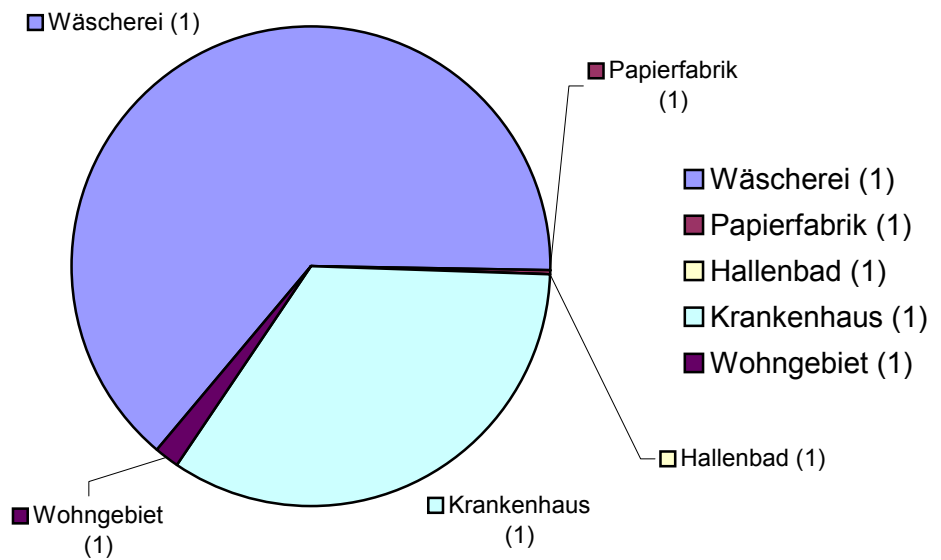


Abb. 6: Anteil (%) der Gesamt BAC am Kläranlagezulauf



Die Verteilung der einzelnen Stoffe bleibt im Großen und Ganzen von den Einleitern bis zum Zulauf in die Kläranlage gleich (Abbildung 7 und Abbildung 8). Eine Verschiebung von den länger-kettigen zu den kurzkettigen Substanzen kann aufgrund der geringen Probenzahlen nicht auf Signifikanz geprüft werden.

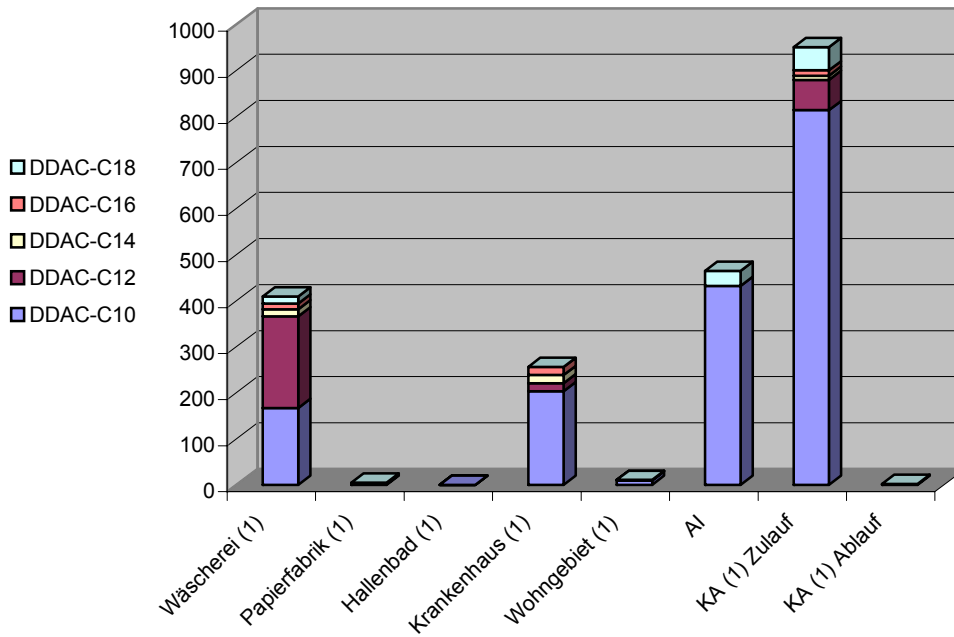


Abb. 7: DDAC-Verteilung (mmol/d) in der Kläranlage und bei den Indirekteinleitern (AI: andere Indirekteinleitern)

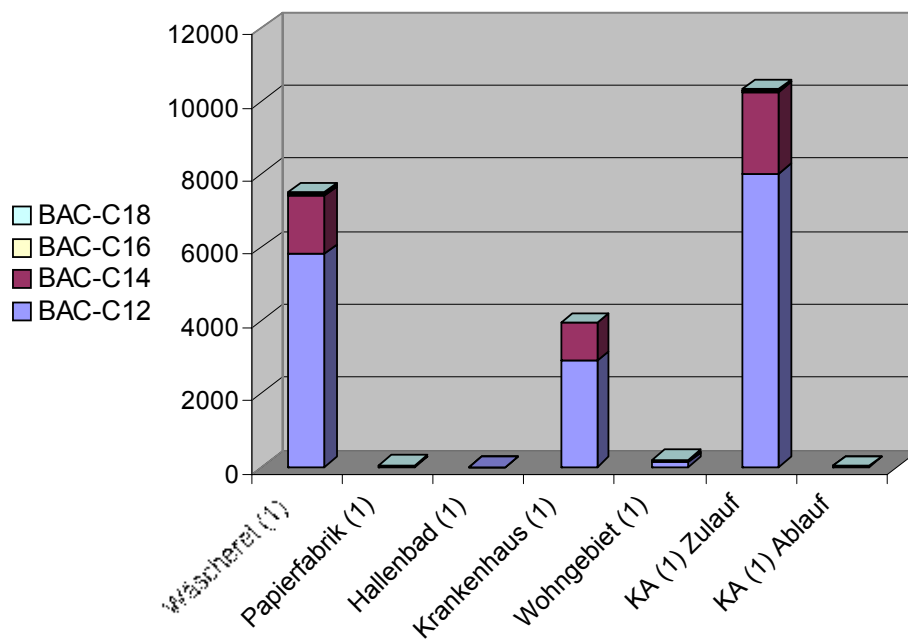


Abb. 8: BAC-Verteilung (mmol/d) in der Kläranlage und bei den Indirekteinleitern

Im Abwasser des Hallenbades (1), das mit Chlor desinfiziert wurde, waren relativ geringe QAV Konzentrationen (bis 0,02 µg/l DDAC bzw. 0,10 µg/l BAC), während an einer zweiten Untersuchungsstelle in einem Wellness Center (2) die Konzentrationen wesentlich höher, im Bereich von 18 µg/l DDAC bzw. 61 µg/l BAC, waren. In den zwei untersuchten Molkereien wurden DDAC in geringen Konzentrationen und relativ wenig BAC (bis 20 µg/l BAC-C12) gemessen.

Die ermittelten Konzentrationen im Wohngebiet (1) stimmen tendenziell mit jenen im Kläranlagenzulauf (6) der Marktgemeinde mit vielen privaten Schwimmbädern überein; es wurden fast keine DDAC (bis 0,10 bzw. 0,30 µg/l DDAC-C10) und BAC-Konzentrationen (bis 2 bzw. 4 µg/l BAC-C12) gemessen.

Im untersuchten Abwasser einer Papierfabrik und dem der TKV waren die QAV-Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze.

5.3 Grundlagenarbeiten zur Ermittlung von Reduktionsmöglichkeiten durch „Advanced Oxidation Processes“

5.3.1 Versuche

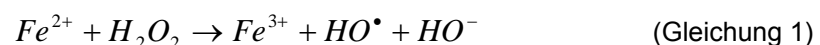
Im Projektteil „Indirekteinleiter“, sollte auch die Möglichkeit der Reduktion der QAV-Konzentrationen durch AOP ermittelt werden. Als effizientes Verfahren wurde die Photo-Fenton Oxidation ausgewählt. In einem ersten Ansatz wurde die Oxidation von BAC in entionisiertem Wasser und in Abwasser untersucht, in einem weiteren Ansatz wurde die Oxidation von DDAC in entionisiertem Wasser durchgeführt.

5.3.2 Theorie der „Advanced Oxidation Processes (AOP)“

Verschiedene Autoren (KRUTZLER et al., 1999; CHIRON et al., 2000) beschreiben die AOP mit UV (FALLMANN et al., 1999; HUSTON et al., 1999; CHIRON et al., 2000; KANG et al., 2000) oder mit Sonnenlicht (BAUER et al., 1999; LIN et al., 1999; PUPO NOGUEIRA et al., 2002; GERNJAK et al., 2003) als Methoden zum Abbau, bzw. zur Entfernung von nicht bzw. von schlecht abbaubaren Substanzen.

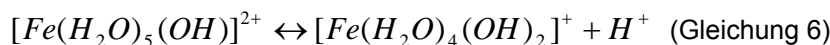
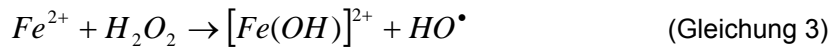
Sehr effektiv ist die Photo-Fenton Methode, eine Kombination von Fe(II) mit H₂O₂, die 1894 von H.J.H. FENTON entdeckt wurde. Dieses Oxidationsverfahren (Krutzler et al., 1999; CHIRON et al., 2000) kombiniert H₂O₂/Fe/UV-Vis (Gleichung 1) und führt zur Produktion von sehr starken Hydroxylradikalen. Es kombiniert Eisen mit sichtbarem Licht um die Ausbeute der Hydroxylradikalproduktion zu erhöhen und die Effizienz der Oxidation zu steigern.

Fe(II) wird von H₂O₂ oxidiert, während ein Äquivalent HO[•] produziert wird. Durch Bestrahlung mit Licht bis zu einer Wellenlänge von 580 nm (Gleichung 2) wird das vorher entstandene Fe(III) zu Fe(II) reduziert, während es als lichtabsorbierende Spezies wirkt, wird ein weiteres HO[•] Radikal produziert.





Gleichung 1 wird besser ausgedrückt in Form von Gleichung 3 und Gleichung 2 als Gleichung 4, weil Fe(III) Ionen normalerweise als Hexaaquakomplexe existieren (KRUTZLER et al., 1999).



Ideale Bedingungen ergeben sich beim Arbeiten bei pH-Werten zwischen 2 und 4, um die Hexaaquakomplexe des Eisens (Gleichung 5 und Gleichung 6) zu dissoziieren (KRUTZLER et al., 1999). Bei pH-Werten über 6 kann die Dissoziation nicht mehr so leicht stattfinden und das Eisen steht möglicherweise nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung. Das Eisen sollte nach der Reaktion entfernt werden, da es zu Verunreinigungen des Wassers führen kann.

5.3.2.1 Material und Methoden

Material

Für die Versuche mit dem technischen BAC-Produkt (BAC_{tech}) wurde folgendes BAC-Salz verwendet: 48-52 % Reinheit, BAC-C8 5 %, BAC-C10 6 %, BAC-C12 50 %, BAC-C14 19 %, BAC-C16 10 %, BAC-C18 10 % (ARQUAD CB-50, AKZO NOBEL). Mittels Elementaranalyse wurden 4.2 %w/w $N_{\text{organisch}}$ und 72%w/w C_{total} bzw. 71%w/w $C_{\text{organisch}}$ gemessen.

Es wurden auch Reinprodukte verwendet: BAC-C16 (Fluka, 97 % Reinheit), BAC-C18 (Aldrich), BAC-C12/BAC-C14 (FLUKA, 95 % Reinheit, mit 60 % BAC-C12 und 40 % BAC-C14) und DDAB-C10 (ALDRICH).

Die verwendete technische Mischung eines DDAC Salzes ($DDAC_{\text{tech}}$) hatte folgende Eigenschaften: 74-77 % Reinheit, Verteilung: DDAC-C8 5 %, DDAC-C10 6 %, DDAC-C12 50 %, DDAC-C14 19 %, DDAC-C16 10 %, DDAC-C18 10 % (ARQUAD 2C-75, AKZO NOBEL).

Die meisten Versuche wurden in entionisiertem Wasser durchgeführt. Die Abwassertests wurden entweder mit rohem Krankenhausabwasser (Mischprobe des Gesamtabflusses), bzw. wurde Abwasser vom Zulauf und Ablauf der SIG Versuchsanlage, die mit einem Abwasserteilstrom des Krankenhauses (2) betrieben wird, verwendet. Die Proben wurden entweder nativ oder gespikt verwendet.

Eisen- und Wasserstoffperoxidzugabe: Fe(II) als $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ und H_2O_2 als Perhydrol (30 %).

Methode

Die Photo-Fenton Oxidationsversuche von BAC_{tech} im entionisierten Wasser wurden mit 55 mg/l BAC (ca. 0,16 mmol/l) entsprechend 38 mg/l TOC und 2,3 mg/l N_{organic} durchgeführt. Die Eisen- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen lagen bei 4 mg/l Fe (0,07 mmol/l) und zwischen 170 mg/l (5 mmol/l) und 780 mg/l (23 mmol/l) H₂O₂. Die pH Werte waren zwischen 5,5 und 6 ohne H₂O₂ und bei pH 4 bis 4,3 mit H₂O₂. Die stöchiometrische H₂O₂ –Zugabe (berechnet nach OECD) betrug 390 mg/l (11,5 mmol/l) unter der Annahme, dass N zu Nitrat oxidiert wird (bzw. 360 mg/l (10,5 mmol/l) ohne Nitratproduktion). Die H₂O₂-Zugabe wurde variiert. Entweder wurde die gesamte Menge zu Beginn zugesetzt oder in Teilmengen nach jeweils 10 min während der ersten Reaktionsstunde.

Die Photo-Fenton Oxidationsversuche von den BAC-Reinprodukten im entionisierten Wasser wurden mit 60 mg/l BAC-C16 bzw. BAC-C18 (0,17 bzw. 0,15 mmol/l) entsprechend 50 mg/l TOC durchgeführt. Die Eisenkonzentration lag bei 20 mg/l Fe (0,35 mmol/l). Die Wasserstoffperoxidkonzentrationen waren 80 mg/l H₂O₂ (2,45 mmol/l), 160 mg/l H₂O₂ (4,90 mmol/l) und 330 mg/l H₂O₂ (9,80 mmol/l). Die pH Werte lagen bei pH 3 bis 4 mit H₂O₂. Die stöchiometrische H₂O₂ –Zugabe (berechnet nach OECD) betrug 430 mg/l (12,7 mmol/l) unter der Annahme, dass N zu Nitrat oxidiert wird (bzw. 400 mg/l (11,9 mmol/l) ohne Nitratproduktion) für beide Wirkstoffe. Das H₂O₂ wurde zu Beginn zugesetzt. Die Wasserstoffperoxidkonzentrationen entsprachen 20, 40 und 80 % der stöchiometrischen H₂O₂-Konzentrationen.

Um die Abwasserversuche praxisrelevant zu gestalten, wurden mit BAC-gespikte Abwasserproben (ca. 0,16 mmol/l) mit relativ hohem TOC-Gehalt ohne Zugabe von Eisen bei pH 8 (ohne den pH mittels Säure oder Lauge zusätzlich zu verändern) behandelt. Die zugesetzte H₂O₂-Konzentration lag bei 2400 mg/l (70 mmol/l), und betrug das 5-Fache der stöchiometrischen Konzentration. Zum Vergleich wurde die TOC-Veränderung in nicht gespikten Proben analysiert.

Die Photo-Fenton Oxidationsversuche von DDAC_{tech} im entionisierten Wasser wurden auch mit 55 mg/l DDAC (ca. 0,16 mmol/l) entsprechend 40 mg/l TOC und 1,7 mg/l N_{organic} durchgeführt. Die Eisen- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen waren bei 4 mg/l Fe (0,07 mmol/l) und zwischen 190 mg/l (5,6 mmol/l) und 390 mg/l H₂O₂ (11,5 mmol/l). Die pH Werte lagen auch bei pH 5 bis 6 ohne H₂O₂ und bei pH 3,5 bis 4,5 in Anwesenheit von H₂O₂. Die stöchiometrische H₂O₂ –Zugabe betrug 370 mg/l (11 mmol/l) unter Annahme, dass N zu Nitrat oxidiert wird (bzw. 350 mg/l (10,4 mmol/l) ohne Nitratproduktion). Das H₂O₂ wurde immer zu Beginn des Versuches zugesetzt.

Schließlich wurden Photo-Fenton Abbauversuche mit Krankenhausabwasser durchgeführt. Das Abwasser wurde roh und mit 0,1 mg/l bezogen auf TOC DDAC-C10, BAC-C10, -C12, C14 und C16 gespikt behandelt. Die Eisen- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen lagen bei 2 mg/l Fe (0,036 mmol/l) und 80 mg/l H₂O₂ (2,5 mmol/l). Das H₂O₂ wurde immer zu Beginn des Versuches zugesetzt.

Reaktor

Der Reaktor besteht aus einer runden 2 l Glasflasche mit einem gekühlten Quarzeinsatz zur Aufnahme des Mitteldruckstrahlers TQ 150 Quecksilberreaktor (Labor-UV-Reactorsystem 2, Heraeus). Die Lampe emittiert von 190 nm bis 600 nm (230V, 50 Hz) und hat eine Anschlussleistung von 150 W. Nach außen wurde die UV-Strahlung mittels einer Alu-Folie abgeschirmt (Abbildung 9). Die Kenndaten der Lampe und der Eintrag der Strahlungsleistung werden in Abbildung 10 und Tabelle 27 gezeigt.



Abb. 9: Reaktor mit Mitteldruckstrahler TQ 150

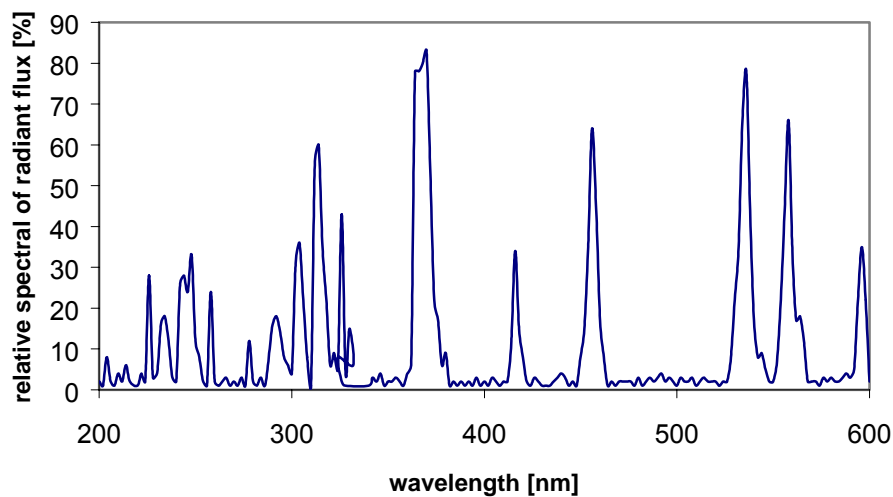


Abb. 10: Strahlungsleistung der Lampe

Tab. 27: Vergleich der Strahlungsleistung der UV-Lampe mit der auf die Erdoberfläche auftreffenden Strahlung

UV-Lampe		Erdoberfläche		UV Lampe TQ 150 Lampenwand		UV Lampe TQ 150 Reaktorwand	
Beschreibung	Bereich	Strahlungsleistung	Strahlungsleistung	Strahlungsleistung	Strahlungsleistung	Strahlungsleistung	Strahlungsleistung
	(nm)	(W/m ²)	(%)	(W/m ²)	(%)	(W/m ²)	(%)
UVC	100-280	0	0	406.8	18.5	170.9	18.5
UVB	280-315	1.2	0.1	354.4	16.2	149.3	16.2
UVA	315-380	41.7	4.4	321.8	14.7	135.6	14.7
Sichtbar	380-780	897.9	95.5	1110.0	50.6	467.6	50.6
Gesamte Strahlung		940.8	100	2192.0	100	923.5	100

Analysen

Die Elimination von BAC und DDAC wurde im ersten Schritt mittels TOC-Messung mit einem SHIMADZU TOC 500 Analyser (Messprinzip: thermische Oxidation) verfolgt. Ammonium, Nitrit und Nitrat wurden mittels photometrischer Bestimmung für Ammonium bzw. Ionenchromatographie nachgewiesen. Der pH-Wert und das Redox-Potential wurden mit elektrischen Sonden gemessen. Die Konzentration des Wasserstoffperoxids wurde durch iodometrische Titration ermittelt.

5.3.3 Ergebnisse und Diskussion der Photo-Fenton Versuche

5.3.3.1 Versuche in dem höheren TOC-Bereich

Versuche mit BAC_{tech} im entionisierten Wasser

Die Blankversuche (UV Strahlung und UV Strahlung in Anwesenheit von Fe) zeigen (Abbildung 11), dass sich BAC mittels UV Strahlung (UV) bzw. eisenkatalysierter UV Strahlung (UV/Fe) nur zu 13 % (UV) bzw. 18 % basierend auf den TOC-Abbau entfernen lässt.

Durch die Photo-Fenton Oxidation, das heisst in Anwesenheit von H₂O₂ zusätzlich zu UV und Fe, konnte innerhalb einer Bestrahlungszeit von 9 Stunden eine TOC-Reduktion zwischen 70 und fast 100 % erreicht werden (Abbildung 12). Die Halbwertszeiten, bezogen auf TOC-Reduktion lagen zwischen 45 Minuten und 3 Stunden. Die schnellste TOC-Umsetzung wurde bei einer sofortigen stöchiometrischen H₂O₂-Zugabe und 30 % H₂O₂-Überschuss im Falle der sukzessiven (consecutive addition) Zugabe (Abbildung 13) (ohne signifikanten Unterschied) ermittelt. Bei H₂O₂-Konzentrationen, die doppelt so hoch wie die stöchiometrische Konzentration waren, war die TOC-Entfernung weniger gut, da H₂O₂ als Hydroxylradikalfänger wirkt (GOGATE et al., 2004; GOGATE et al., 2004). Unterstöchiometrische H₂O₂-Gaben führten zu inkompletten Reaktionen (Abbildung 14).

Während der Photo-Fenton Oxidation wurde Ammonium und Nitrat produziert, Nitrit konnte nicht nachgewiesen werden. Ammonium konnte nachgewiesen werden, allerdings blieb die Konzentration unter 0,3 mg/l in den Versuchen mit unterstöchiometrischen H_2O_2 -Gaben. In dem Fall von stöchiometrischen bzw. überstöchiometrischen H_2O_2 -Gaben zeigten die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Kurven eine zeitliche Verzögerung von 30 Minuten bzw. einer Stunde, während der die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration bezogen auf die Ausgangskonzentration konstant blieb. Nach 8 Stunden UV Bestrahlung stieg sie linear bis auf 1,1-1,2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$).

Nitrat blieb mit unterstöchiometrischen H_2O_2 -Gaben konstant auf der Ausgangskonzentration (d.h. unter der Bestimmungsgrenze von 0,1 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$). Bei stöchiometrischen bzw. überstöchiometrischen H_2O_2 -Gaben blieb die $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentration wieder 3 Stunden bzw. 4 Stunden lang konstant auf der Ausgangskonzentration. Nach 6 Stunden kam es zu einer $\text{NO}_3\text{-N}$ -Zunahme bis 0,5 bzw. 0,6 mg/l gefolgt von einer leichten Abnahme bei Ende der Strahlungsdauer.

Nitrit wurde in allen Fällen gemessen, blieb aber immer unter der Bestimmungsgrenze.

Der pH war ziemlich konstant bei 5,7-6 ohne H_2O_2 und nahm mit H_2O_2 während der Reaktion ab von pH 4-4,3 auf pH 3,4-3,7. Eisenausfällungen konnten nicht beobachtet werden. Das Redoxpotential veränderte sich von 470 mV zu 440 mV bei stöchiometrischem H_2O_2 und H_2O_2 -Überschuss und zu 360 mV bei unterstöchiometrischen H_2O_2 -Bedingungen.

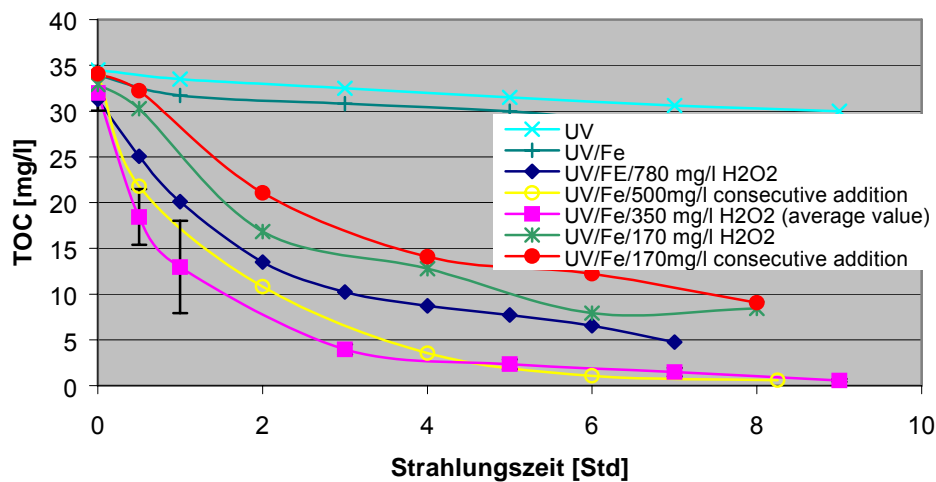


Abb. 11: Verminderung der BACtech-Konzentration (gemessen als TOC) im RO-Wasser

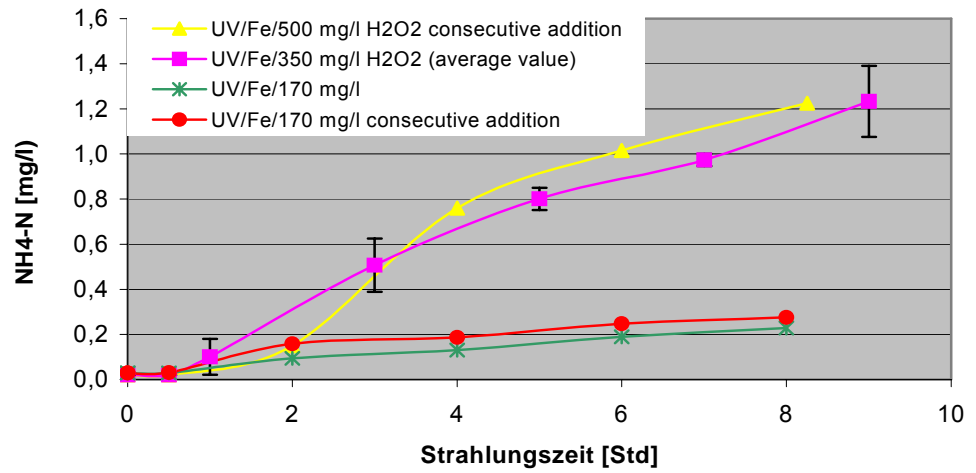


Abb. 12: Steigerung der NH₄-N-Konzentration aus BAC_{tech} im RO-Wasser

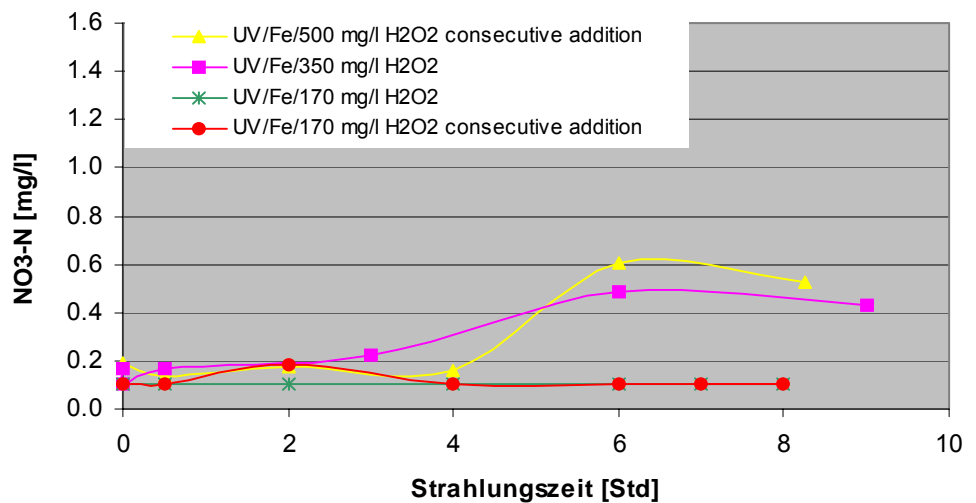


Abb. 13: Entwicklung der NO₃-N-Konzentration bei Bestrahlung von BAC_{tech} in RO-Wasser

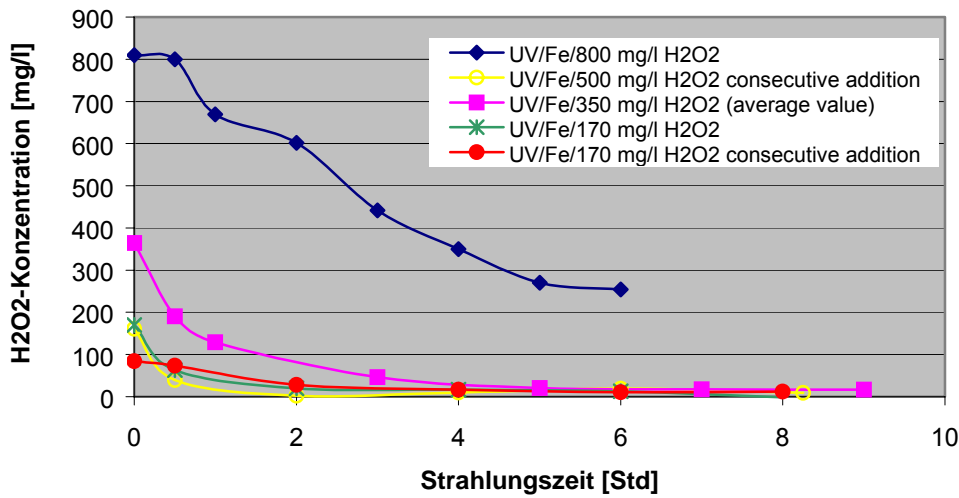


Abb. 14: Verminderung der H₂O₂-Konzentration bei der BAC_{tech}-Behandlung

Es zeigt sich, dass durch das AOP-Verfahren der TOC aus den QAV rasch angegriffen wird und, dass die Stickstofffreisetzung etwas verzögert erfolgt, wobei zuerst NH₄-N in Lösung nachzuweisen ist. Etwas später ist auch Nitrat vorhanden, das offensichtlich direkt aus dem organischen Stickstoff entsteht.

Versuche mit BAC-Reinprodukten in entionisiertem Wasser

Die Ergebnisse der Photo-Fenton Oxidation von BAC-C16 bzw. BAC-C18 wurden in Abbildung 15 bzw. Abbildung 16 gezeigt.

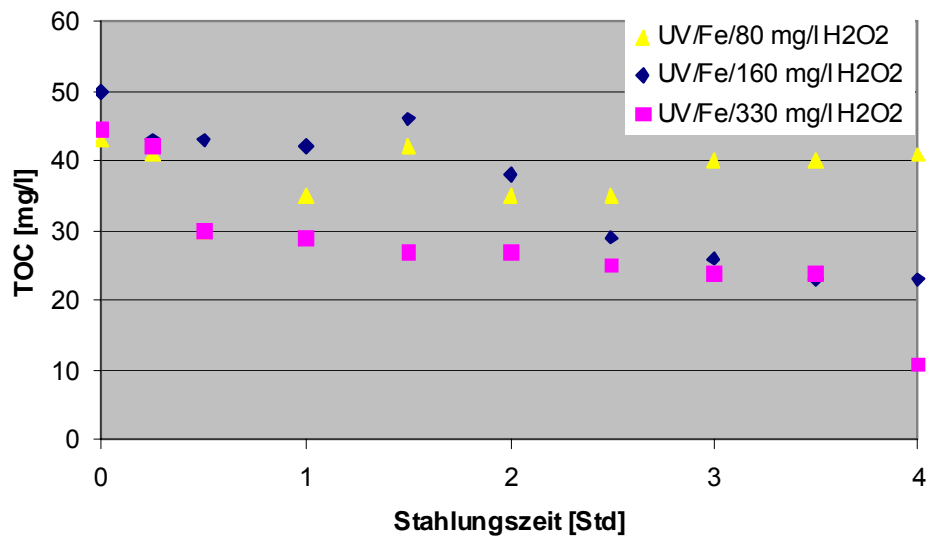


Abb. 15: Verminderung der BAC-C16-Konzentration (gemessen als TOC) im RO-Wasser

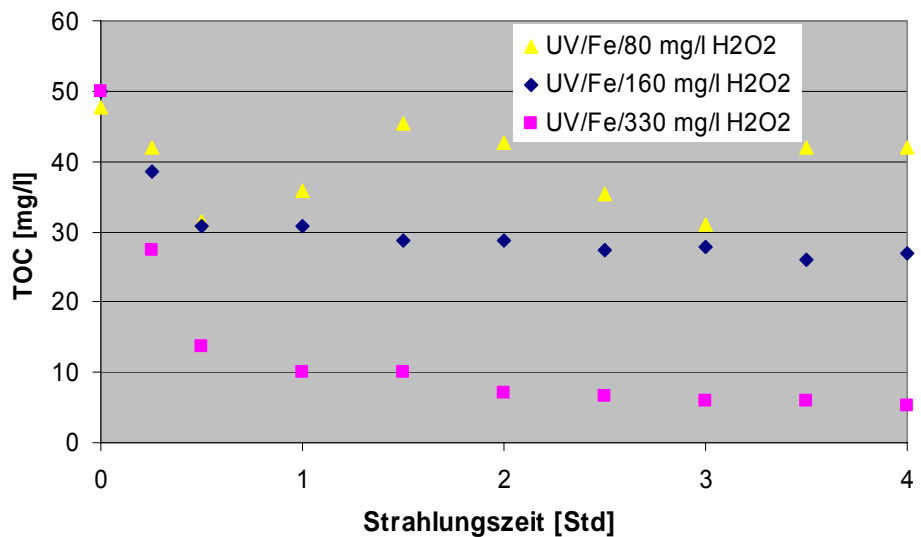


Abb. 16: Verminderung der BAC-C18-Konzentration (gemessen als TOC) im RO-Wasser

Die Abbildung 15 zeigt, dass BAC-C16 nach einer Photo-Fenton Oxidation von einer Stunde je nach H_2O_2 -Zugabe ein TOC-Konzentrationsplateau erreicht. H_2O_2 -Zugaben von 20%, 40% bzw. 80 % der stöchiometrischen H_2O_2 -Menge führen zu einer Reduktion von 20, 40 bzw. 90 % vom zugesetzten BAC-C16 (bezogen auf TOC). Die Halbwertszeit lag bei 80 % H_2O_2 bei 15 Minuten. Abbildung 16 zeigt für BAC-C18 längere Reaktionszeiten als für BAC-C16. In der Photo-Fenton Oxidation

mit 20 % der stöchiometrischen H_2O_2 -Konzentration wurde die TOC-Konzentration nur um wenige Prozent reduziert; mit 40 % der stöchiometrischen H_2O_2 -Konzentration blieb die TOC-Konzentration 2 Stunden hoch und wurde dann innerhalb der nächsten 2 Stunden auf 50 % des TOCs reduziert; mit 80 % der stöchiometrischen H_2O_2 -Konzentration wurde die TOC-Konzentration nach einer Bestrahlungszeit von 2 Stunden um die Hälfte reduziert und blieb bei diesem Wert bis zum Ende der Photo-Fenton Oxidationsbehandlung.

Abwasserversuche

Die Halbwertszeiten lagen für den TOC in Abwasser bei 8 Stunden und für den TOC in gespiktem Abwasser bei 6 Stunden. In Abbildung 17 sind die Konzentrationen an TOC im Abwasser und dotiertem Abwasser und die zugehörigen H_2O_2 -Konzentrationen (Sekundärachse) dargestellt. Aus dem organischen Stickstoff wurde sowohl Ammonium als auch Nitrat, nicht jedoch Nitrit gebildet.

Der natürliche pH reduzierte sich von 8,3 auf 7,1 im Abwasser und von 8 auf 6,8 im mit BAC gespiktem Abwasser. Das Redoxpotential erhöhte sich von 210 nach 260 mV am Ende, mit einem Maximum von 290 mV nach 4 Stunden Reaktionszeit.

Vom H_2O_2 wurden 90% im Abwasser und 95 % im BAC gespikten Abwasser umgesetzt, obwohl es im 5 fachen Überschuss vorhanden war.

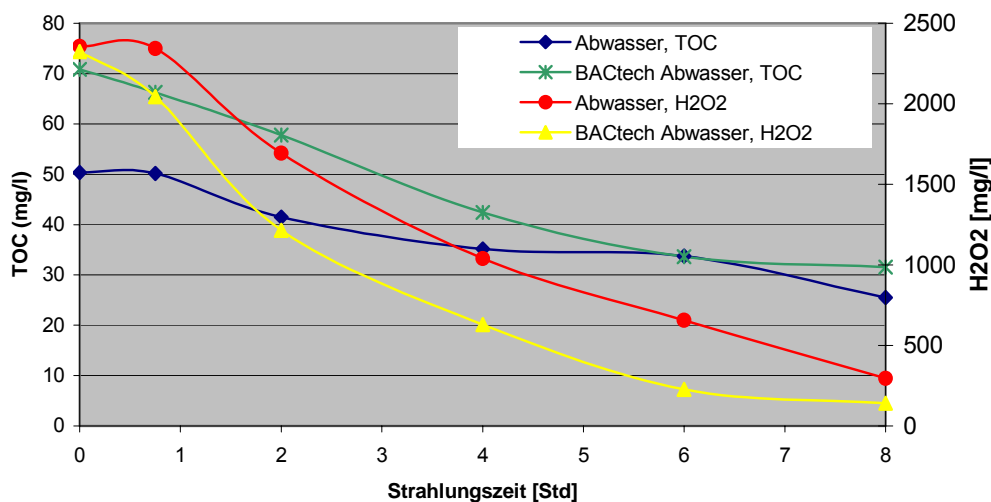


Abb. 17: Verminderung der BAC_{tech} -Konzentration (auf TOC bezogen) im Abwasser/dotierten Abwasser

Versuche mit $\text{DDAC}_{\text{tech}}$ in entionisiertem Wasser

Die Abbildung 18 zeigt, dass $\text{DDAC}_{\text{tech}}$ stabil gegen UV Licht und eisenkatalysierte UV Strahlung ist. Sobald H_2O_2 zugegeben wird, wird die Substanz abgebaut. Innerhalb von 8 Stunden Photo-Fenton Oxidation wurden 30 bis über 90 % TOC abgebaut. Die Halbwertszeit, für die stöchiometrische H_2O_2 -Zugabe, bezogen auf TOC-Reduktion, lag bei 1,5 Stunden. Während der Photo-Fenton Oxidation wurde Ammonium und Nitrat produziert, Nitrit konnte nicht nachgewiesen werden. Die

schnellste TOC Umsetzung wurde bei einer stöchiometrischen H_2O_2 (bei sofortiger Zugabe) ermittelt.

Der pH war ziemlich konstant und nahm nur leicht von pH 3,8-4 nach pH 4-4,3 zu. Eisen wurde nicht ausgefällt, wobei alle Proben die mit Eisen versetzt wurden, nach kurzer Strahlungszeit eine typische orange Eisenfarbe zeigten.

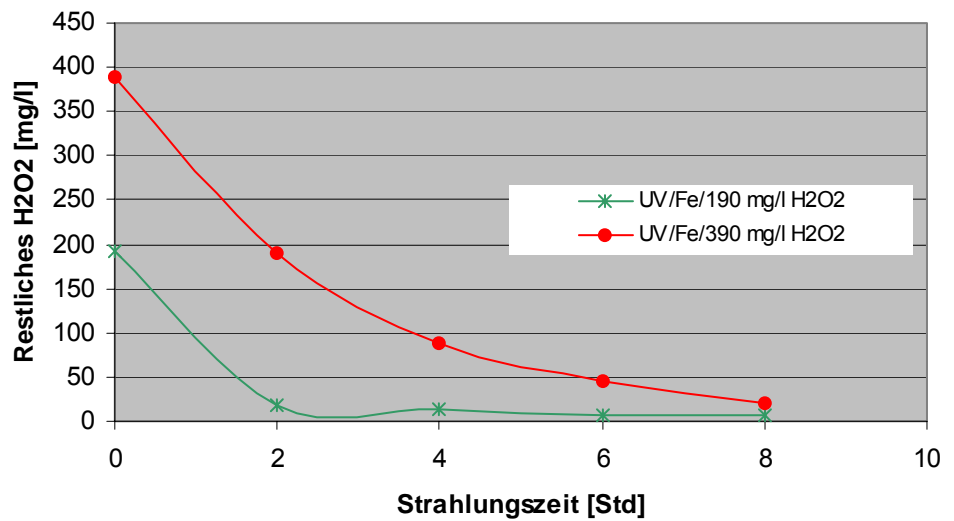


Abb. 18: Verminderung der $DDAC_{tech}$ -Konzentration (bezogen auf TOC)

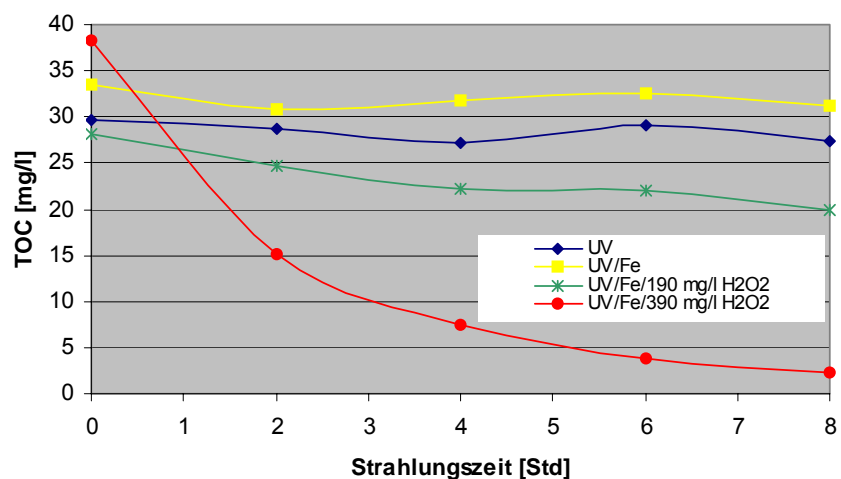


Abb. 19: Verminderung der H_2O_2 -Konzentration bei der $DDAC_{tech}$ -Behandlung

Vergleich BAC und DDAC Reaktivität zur Photo-Fenton Oxidation

Die ersten Daten (Tabelle 28) zeigen, dass BAC wesentlich schneller als DDAC reagieren. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass BAC einen Benzylring haben, der eine direkte UV Licht Absorption erlaubt, während DDAC, mit der linearen Kette das Licht nicht absorbieren.

Tab. 28: Halbwertszeitenvergleich (Stunden) der Photo-Fenton Oxidation des BAC_{tech} und des $DDAC_{tech}$

Schadstoffe	halbstöchiometrische H_2O_2 Zugabe	stöchiometrische H_2O_2 Zugabe
BAC	2	0,7
DDAC	> 8	1,5

5.3.3.2 Versuche mit realen Konzentrationen

Von DDAC und BAC wurden z.T. bis zu 3000 $\mu\text{g/l}$ in den Krankenhaus- und Wäschereiabwasserproben gemessen. Aus diesem Grund wurden die Photo-Fenton Oxidationsversuche in natürlichen und mit im unteren mg/l -Bereich gespickten Krankenhausabwasser durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurden der Ablauf des Krankenhauses (2) d.h.einerseits eine Mischprobe des Gesamtabwassers, andererseits der Ablauf des Krankenhaus Teilstromes der SIG Versuchsanlage verwendet.

Der Ablauf des Krankenhauses (2) wurde direkt, während der Ablauf des Krankenhaus Teilstromes direkt und gespickt (0,1 mg/l DDAC-C10, BAC-C12, -C14, -C16 und -C18, berechnet als TOC), mit Photo-Fenton Oxidation behandelt wurde.

Die Abbildung 20 zeigt die Verminderung der TOC-Konzentrationen der Krankenhausabwässer und Tabelle 30 stellt die QAV-Konzentrationen in den Abwässern vor and nach Photo-Fenton Oxidation dar.

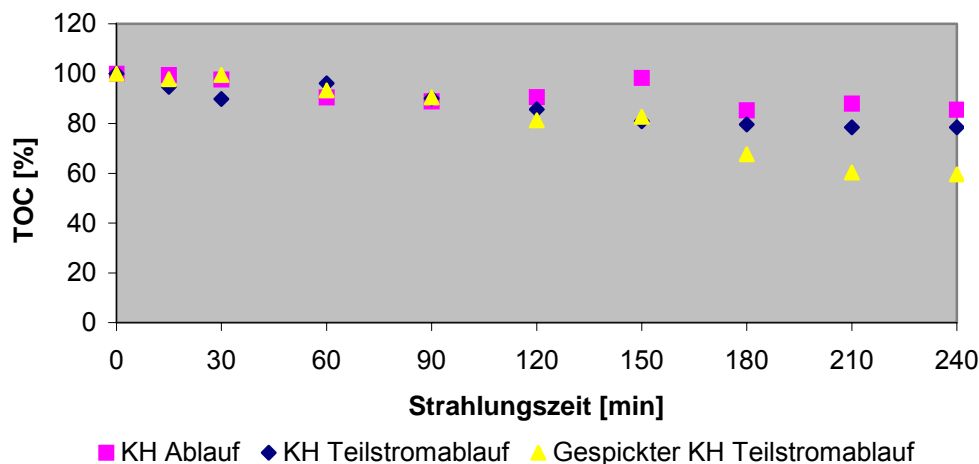


Abb. 20: Verminderung der TOC-Konzentration der Krankenhausabwässer (KH: Krankenhaus)

Tab. 29: QAV-Konzentrationen ($\mu\text{g/l}$) vor and nach der Photo-Fenton (FP) Oxidationsbehandlung

Verbindung	Krankenhaus Ablauf		Krankenhaus Teilstromzulauf		Krankenhaus Teilstromablauf		Gespikter Krankenhaus Teilstromablauf	
	vor PF	nach PF	vor PF	vor PF	nach PF	vor PF	nach PF	
DDAC-C10	3,9	2,1	0,09	0,01	0	85	0,21	
DDAC-C12	0,5	0	0,01	0	0	0	0	
DDAC-C14	0,5	0	0,01	0	0	0	0	
DDAC-C16	0,5	0,03	0,05	0	0	0	0	
DDAC-C18	1,3	0,16	0,24	0	0	0	0	
BAC-C12	97	0,06	0,11	0,01	0,01	76	0,2	
BAC-C14	47	0,07	0,06	0,02	0	45	0,17	
BAC-C16	1,2	0,04	0,02	0,01	0,01	130	0,12	
BAC-C18	0,9	0,03	0,02	0	0,03	62	0,13	

Die geringen BAC-C12- und BAC-C16-Konzentrationen, die in der Krankenhausteilstromablaufprobe nach der Photo-Fenton Reaktion zu finden sind, und die vor der Behandlung nicht enthalten waren, sind vermutlich auf eine Kontamination des Abwassers während des Umfüllens aus dem Reaktor zurückzuführen.

Es lässt sich zeigen, dass QAV gegen die Photo-Fenton Oxidation sehr empfindlich sind (Tabelle 29) sogar in Anwesenheit von, auf den TOC des Abwassers bezogenen, weit unterstöchiometrischen H_2O_2 -Gaben. Extrem interessant ist, dass der TOC während der Photo-Fenton Oxidation relativ wenig abgebaut wurde (Abbildung 20), obwohl die QAV total zerstört wurden (Tabelle 29). Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass in der Praxis wahrscheinlich eine nur kurze Photo-Fenton Oxidationsbehandlung des Abwassers eine wesentliche QAV-Verringerung bewirken kann. Weitere Versuche sind notwendig, die die Reaktionskinetik nach noch kürzerer Behandlung beschreiben. Laut Literatur könnte eine kurze UV-Bestrahlung (bei im Abwasser üblicherweise vorkommenden Eisenkonzentrationen, die ähnlich den hier angewandten Eisenkonzentrationen sind) oder die Photo-Fenton Oxidation des Abwassers die biologische Abbaubarkeit von QAV in Abwasser erhöhen.

5.3.3.3 Vergleich mit der Literatur

Über den Photoabbau von quaternären Ammonium Verbindungen (QAV) gibt es relativ wenig verfügbare Literatur. Allerdings sind einige Berichte über Photolyse (Abbau durch Sonnenlicht oder UV-Licht) und Photodegradation (durch UV-Licht mit TiO_2 als Katalysator) zu finden, aber kaum über die Photo-Fenton-Oxidation.

Aus der Literatur ist die Wirkung des UV- bzw. Sonnenlichts auf die biologische Abbaubarkeit von QAV nicht eindeutig abzuschätzen. In einem Review von Boethling, (1984) bezüglich „Environmental Fate“ von QAV in der Umwelt, wurde die Photodegradation von QAV durch Sonnenlicht behandelt. Einerseits wurde Sonnenlicht als Faktor beschrieben, der den biologischen Abbau von QAV in einem Testsystem hemmen kann. Während DDAC-C18 und BAC-C12 unter norma-



len Bedingungen innerhalb mehrerer Tage vollständig abgebaut wurde, wurde der Abbau in Anwesenheit von Sonnenstrahlung nach 50-60% gestoppt. Erklärt wird dies durch die Bildung von schwer abbaubaren Metaboliten aus DDAC-C18 und BAC-C12 durch die Sonnenstrahlung. Andererseits wurde von Neufahrt (zitiert in Hubert, 1982), eine Verminderung des Kohlenstoff- bzw. Stickstoff-Gehalts von 75 auf 55,4 % bzw. von 13,8 auf 8,9 % innerhalb von 16-72 Stunden bei UV-Lichtstrahlung, beschrieben, wobei beim Abbau keine Hemmung feststellbar war. Boethling (1984) fand allerdings, dass die Versuchsdetails sehr skizzenhaft sind, hält das Thema aber für interessant.

Ohtaki et al. (2000) untersuchten die Photodegradation von 0,5 mM Alkyltrimethylammonium (ATMA) und zeigten, dass C8-TMA (Ausgangslösung ca. 85 mg/l), C12-TMA (Ausgangslösung ca. 115 mg/l) und C16-TMA (Ausgangslösung ca. 190 mg/l) innerhalb von 8, 11 und 10 Stunden um 80 % reduziert und innerhalb von 30, 35 und über 40 Stunden vollkommen abgebaut wurden. Die Abbaugeschwindigkeit sinkt aber nach 80%-Abbau, übereinstimmend mit dem Verhältnis des Kohlenstoffs der Alkylkette zum Kohlenstoff der Methylgruppen. Daraus wurde geschlossen, dass der Abbau des Kohlenstoffes der Alkylkette einfacher ist als der der Methylgruppen.

Texier et al. (1998) berichtet über die Photodegradation (TiO_2) von kationischen Tensiden während der Photodegradation von einerseits Eosin und andererseits des Farbstoffes Malachitgrün. In dem Versuch wurden die kationischen Tenside dazu verwendet, die Adsorption der Schadstoffe am Katalysator TiO_2 zu erhöhen.

Shariq Vohra et al. (2003) haben die Photodegradation von 0,02, 0,1 und 0,5 mM Benzyltrimethylammoniumchlorid, n-Dodecyltrimethylammoniumchlorid und n-Octyltrimethylammoniumchlorid zur Adaptierung und Optimierung des Katalysators studiert. Dadurch wurde erkannt, dass ein SiO_2 -gedopteter TiO_2 Katalysator die Reaktion beschleunigen kann. Zahlen bezüglich Reaktionsgeschwindigkeit vs. Strahlungszeit wurden nicht angegeben.

Hidaka et al. haben intensive Untersuchungen über den Abbau kationischer Tenside gemacht (Hidaka et al., 1989; Hidaka et al., 1990; Hidaka et al., 1992; Hidaka et al., 1995). Sie beobachteten, dass die aromatische Kette oxidiert wurde und dass Nitrat- und Ammoniumionen von N-hältigen Substraten gebildet wurden. Besonders in Hidaka et al., (1989) wurde Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid (BDDAC) als der Photodegradation zugänglich beschrieben. Von besonderem Interesse war, dass 0,1 mM Benzyl-tetradecyl-dimethylammoniumchlorid (BTDAC) (Hidaka et al., 1995) photoabgebaut wurde: nach 9 Stunden UV-Strahlung wurde eine lineare bis 50% CO_2 -Mineralisation geschafft. Die Menge von entstandenen NH_4 -Ionen ist höher als die von NO_3 -Ionen, deren Konzentration immer unter 0,01 mM blieb während die von NH_4 -Ionen mit der Strahlungsdauer stieg. NH_4^+ - und NO_3^- -Produktionsdaten zeigten eine zeitliche Verzögerung, vermutlich, weil das N-Atom von den Methyl-, Benzyl- und Dodecylgruppen geschützt wurde. Die NH_4 -Entstehungsgeschwindigkeit ist ca. 2,3-mal schneller als die von CO_2 .

In unseren Photo-Fenton Abbaueversuchen wurden 0,2 mM einer technischen BAC Mischung innerhalb von 6 Stunden komplett abgebaut, bezogen auf den TOC-Gehalt. Da Hidaka et al. (1995) ihre Versuche nach einer gewissen Strahlungszeit beendet haben, ist es unmöglich abzuschätzen, ob die Photodegradation auch zum kompletten Abbau des Stoffes geführt hätte. Es wurden sonst die gleichen Eigenschaften bezüglich N-Abbau festgestellt:

- Die Freisetzung vom Ammonium und Nitrat wurden auch in unseren Versuchen nach einer zeitlichen Verzögerung beobachtet.
- $\text{NH}_4\text{-N}$ wurde in höherem Ausmaß produziert als $\text{NO}_3\text{-N}$. Nur mit stöchiometrischen und überstöchiometrischen H_2O_2 -Zugaben lagen die $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze (0,1 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ entsprechend 0,007 mM $\text{NO}_3\text{-N}$).
- In den Versuchen mit stöchiometrischer H_2O_2 -Zugabe stieg die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration linear nach 30 Minuten bis auf 1,2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ (0,09 mM $\text{NH}_4\text{-N}$)
- Die $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen waren höher in unseren Versuchen und entstanden plateaumässig: 30 Minuten Zeitverzögerung gefolgt von einem 2 Stunden-Plateau auf 0,2 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ (0,015 mM $\text{NO}_3\text{-N}$), danach gefolgt von einer Erhöhung bis 6 Stunden Strahlungszeiten auf 0,5 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ (0,035 mM $\text{NO}_3\text{-N}$) und einem Plateau bei dieser Konzentration bis zum Ende der Reaktion.

In einer Studie über UV/ H_2O_2 -Behandlung als Voroxidationsverfahren für den biologischen Abbau von quaternären Ammoniumverbindungen (Adams et al., 2000) wurde festgestellt, dass die biologische Abbaubarkeit von BAC durch H_2O_2 /UV-Strahlung erhöht wurde. Im Gegensatz hat diese Bestrahlung kaum Einfluss auf die biologische Abbaubarkeit von DDAC. 30 Minuten UV Strahlung würden reichen, die biologische Abbaubarkeit von BAC von 0 bis 90 % in einem Bioassay zu steigern, währenddessen DDAC nach 2 Stunden Reaktionszeit unverändert bleibt. Ob die Schadstoffe durch H_2O_2 /UV abgebaut wurden oder nicht wurde nicht nachgewiesen, da der Hauptpunkt des Artikels ihre biologische Entfernung war.

5.3.3.4 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der QAV-Untersuchung bei Indirekteinleitern zeigen, dass QAV im ng/l- bis niedrigen mg/l-Bereich anzutreffen sind. Am häufigsten davon ist DDAC-C10 bzw. BAC-C12 mit bis zu 2 bzw. 3 mg/l in den hochbelasteten Abwässern zu finden. Vor allem zwei Quellen, Krankenhäuser und Wäschereien, lieferten im Fall einer Kleinstadt 70 % der DDAC und fast 100 % der BAC-Fracht im Kläranlagenzulauf.

Bei anderen Indirekteinleitern wie einem Hallenbad (1) oder Wellness Center (2) waren die Konzentrationen unterschiedlich. Dort wo mit Chlor desinfiziert wurde, waren relativ geringe QAV Konzentrationen messbar (bis 20 ng/l DDAC bzw. 100 ng/l BAC), während im Abwasser des Wellness Centers die Konzentrationen im Bereich von 18 $\mu\text{g/l}$ DDAC bzw. 61 $\mu\text{g/l}$ BAC waren. In Molkereien wurden DDAC in geringen Konzentrationen und BAC bis 20 $\mu\text{g/l}$ (BAC-C12) gemessen. Im untersuchten Abwasser der Papierfabrik und dem der Tierkörperverwertung waren die QAV- Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze. Die ermittelten Konzentrationen im Wohngebiet stimmen tendenziell mit jenen im Kläranlagenzulauf einer kleineren Gemeinde überein.

Die Photo-Fenton Oxidation von hohen QAV-Konzentrationen (ca. 50 ppm Wirkstoff) zeigt, dass eine Bestrahlungszeit von 9 Stunden zu einer TOC-Reduktion zwischen 70 und fast 100 % für BAC bzw. zwischen 30 und über 90 % für DDAC führte. Die Halbwertszeiten, bezogen auf TOC-Reduktion, lagen zwischen 45 Minuten und 3 Stunden bzw. zwischen 1,5 und über 9 Stunden für BAC bzw. DDAC. Während der Photo-Fenton Oxidation wurde Ammonium und Nitrat produziert, Nitrit konnte nicht nachgewiesen werden.



Die Photo-Fenton Oxidation von Abwasser und mit ca. 50 ppm BAC gespiktem Abwasser führte erfolgreich zum Abbau des organischen Kohlenstoffes des Wirkstoffes mit Halbwertszeiten (bezogen auf TOC) von 8 und 6 Stunden. Aus dem organischen Stickstoff wurde sowohl Ammonium als auch Nitrat, nicht jedoch Nitrit gebildet.

In weiteren Versuchen mit Abwasser wurden, mit einer Bestrahlungszeit von 4 Stunden und einer, bezogen auf den Gesamt-TOC der Probe, relativ niedrigen H_2O_2 -Zugabe, trotz einer TOC-Verringerung von nur 15 %, sehr gut abgebaut. BAC reagierte wesentlich schneller als DDAC.

Es zeigt sich, dass QAV in Hinblick auf eine Photo-Fenton Oxidation empfindlich sind, und somit auch mit niedriger H_2O_2 -Zugabe entfernt werden können. Durch das AOP-Verfahren wird der TOC in BAC und DDAC rasch angegriffen, wobei die Stickstofffreisetzung etwas verzögert erfolgt. Wichtig ist, dass es nicht erforderlich ist, den gesamten TOC im Abwasser zu entfernen, um die QAV in Abwässern abzubauen.

6 ABWASSERREINIGUNG

In diesem Projektteil wurden grundlegende Untersuchungen über das Verhalten ausgewählter quaternärer Ammoniumverbindungen (QAV) im Zuge der konventionellen Abwasserreinigung durchgeführt. Eine Literaturrecherche zur Erhebung vorliegender Daten und Akquirierung einer Datenbasis über die Substanzgruppen sollte als Basis für die Untersuchungen dienen. Neben der Beurteilung über die grundlegende Bedeutung der QAVs für Kläranlagen wurde die Hemmwirkung ausgewählter Substanzgruppen für den Kohlenstoffabbau und die Nitrifikationsleistung untersucht. Bei den Untersuchungen über die Hemmwirkung wurde zwischen akuter und chronischer Hemmung unterschieden. Für die Erhebung einer Dosis-Wirkungsbeziehung wurden Respirationsmessungen in verschiedenen Konzentrationsbereichen durchgeführt. Die Beurteilung der chronischen Hemmwirkung wurde mit Durchlaufversuchen in Laborkläranlagen untersucht. Zur Bestimmung aktueller Konzentrationsbereiche von Zu- und Ablauf in Kläranlagen, sowie zur Ermittlung charakteristischer Stoffeigenschaften, wie Adsorptions- und Abbauverhalten, wurden ausgewählte Anlagen mit unterschiedlichen Belastungsschemen beprobt.

Für die im Weiteren beschriebenen Versuchsansätze wurden folgende Testsubstanzen herangezogen:

Tab. 30: Ausgewählte Testsubstanzen der quaternären Ammoniumverbindungen

Benzalkoniumchloride	Cs	Abkürzung	CAS
Benzyl-dimethyldodecyl-ammonium bromid	C12	BAC C12	7281-04-1
Benzyl-dimethyltetradecyl-ammonium chlorid	C14	BAC C14	139-08-2
Benzyl-dimethylhexadecyl-ammonium chlorid	C16	BAC C16	122-18-9
Benzyl-dimethylstearyl-ammonium chlorid	C18	BAC C18	206752-43-4
Benzalkoniumchlorid	C12/C14	BAC C12/C14	8001-54-5
Dialkyldimethylammoniumchloride	Cs	Abkürzung	CAS
Didecyldimethyl-ammonium bromid	C10	DDAC C10	2390-68-3
Didodecyldimethyl-ammonium bromid	C12	DDAC C12	3282-73-3
Dihexadecyldimethyl-ammonium bromid	C14	DDAC C14	68105-02-2
Dihexadecyldimethyl-ammonium bromid	C16	DDAC C16	70755-47-4
Dimethyldioctadecyl-ammonium bromid	C18	DDAC C18	3700-67-2



6.1 Grundlegende Versuche zur Hemmwirkung

Infolge des mengenmäßig hohen Einsatzes der quaternären Ammoniumverbindungen als Biozide und der nachweislich hohen Konzentrationen, die im Zulauf von Kläranlagen (vgl. Kapitel 5.2.5) auftreten, kommt den quaternären Ammoniumverbindungen eine große Bedeutung hinsichtlich ihrer Wirkung während der Abwasserreinigung zu. Um Aufschluss über das Verhalten dieser Stoffe im Verlauf der Abwasserreinigung zu gewinnen, wurde ihr Einfluss auf den Kohlenstoffabbau und die Nitrifikation untersucht. Aufgrund der Sensibilität der Nitrifikanten ist eine nicht ausschließbare Beeinflussung dieser Bakterien durch die QAVs von großer Bedeutung für die Stickstoffentfernung.

Für die Ermittlung der Hemmwirkung der QAVs wurden zwei Versuchsansätze gewählt. Grundsätzlich wird zwischen einer akuten und einer chronischen Hemmung unterschieden. Für den Versuchsansatz der akuten Hemmwirkung wurde die Aktivität der Mikroorganismen in Belebtschlämmen mittels Respirationsmessungen bei einmaliger Zugabe unterschiedlicher Substanzkonzentrationen untersucht. Die Testansätze wurden als Kurzzeitversuche durchgeführt.

Für die Beurteilung einer chronischen Hemmwirkung wurde die langfristige Auswirkung der Testsubstanzen auf die Aktivität der Mikroorganismen untersucht. Dies wurde in Form von Durchlaufversuchen bei kontinuierlicher Dosierung konstanter Konzentrationen und Mengen der Testsubstanzen ermittelt. Die Versuche wurden in Laborkläranlagen durchgeführt.

6.1.1 Respirationsversuche in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen – Akuthemmung

6.1.1.1 Respirationsversuche mit Ethanol als Lösungsvermittler

Respirationsversuche wurden mit ausgewählten Einzelwirkstoffen unter Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen durchgeführt.

Bei den Atmungsmessungen wurde der Sauerstoffverbrauch von Belebtschlamm gemessen, wodurch auf Umsatzraten des verwendeten Substrates geschlossen werden kann. Infolge der Einfachheit der Atmungsmessung ist es möglich über den Einfluss der Testsubstanzen sehr rasch Informationen auf die Umsatzgeschwindigkeiten zu erhalten. Besonders die maximale Stickstoffatmung lässt einen Rückschluss auf die vorliegende Nitrifikationskapazität bzw. Hemmung der Nitrifikation zu (Svardal, 1993 und Svardal, 1997). Durch die Ermittlung der Kohlenstoffgrundatmung wird auch auf die Hemmung des Kohlenstoffabbaues geschlossen.

Material und Methoden

Aufgrund der teils sehr geringen Löslichkeit der QAVs (< 3 mg/l) wurden nur 7 von den ausgewählten 10 Substanzen untersucht. Die verbleibenden drei Teststoffe (BAC 18, DDAC 16, DDAC 18) wiesen derart geringe Löslichkeiten auf, dass eine Verwendung hoher Ethanolmengen als Lösungsvermittler notwendig gewesen wäre, was als zu große Verfälschung der Versuchsbedingungen erachtet wurde, da auch Ethanol in hoher Konzentration eine hemmende Wirkung aufweist. Für die Untersuchungssubstanzen wurden Konzentrationsbereiche von jeweils 0,02 mg/l, 0,2 mg/l, 0,5 mg/l, 1 mg/l, 5 mg/l, 10 mg/l, 50 mg/l bis 100 mg/l gewählt. Die Substanzen wurden in Ethanol gelöst.

Bei den vorab durchgeführten Respirationsversuchen wurden folgende Substanzen untersucht:

Tab. 31: Ausgewählte Substanzen für die Respirationsversuche

Benzalkoniumchloride	
Benzalkoniumchlorid	Gemisch C12/C14 - UBA
Benzyl-dimethyldodecyl-ammonium bromid	C12
Benzyl-dimethyltetradecyl-ammonium chlorid	C14
Benzyl-dimethylhexadecyl-ammonium chlorid	C16
Dialkyldimethylammoniumchloride	
Didecyldimethyl-ammonium bromid	C10
Didodecyldimethyl-ammonium bromid	C12
Dihexadecyldimethyl-ammonium bromid	C14

Die Durchführung der Respirationsmessungen wurde nach der Beschreibung von Svardal (1993) ausgeführt. Belebtschlamm einer konventionell betriebenen kommunalen Kläranlage (Ausbaugröße 300000 EW) mit vollständiger Nitrifikation wurde zuerst in 0,5 l Probengefäßen vorbelüftet, wobei mindestens 10 Minuten vor Beginn der Messung $\text{NH}_4\text{-N}$ mit 15 mg/l zuzugeben ist. Zusätzlich wird die Probe mit der entsprechend Menge an Testsubstanz versetzt. Nach Kontrolle der Temperatur und des pH-Wertes wird die Probe in das Atmungsgefäß gefüllt, luftblasenfrei verschlossen, die Sauerstoffsonde für die Messung eingesetzt und mit der Aufzeichnung der Sauerstoffkonzentration begonnen. Sobald die Sauerstoffkonzentration um 3 mg/l abgenommen hat, wird die Schlammprobe in der Atmungseinheit mit 10 mg/l Allylthioharnstoff (ATH) aufgestockt. Durch die Zugabe von ATH erfolgt eine Hemmung der Nitrifikanten, wodurch eine verringerte Abnahme der Sauerstoffkonzentration ersichtlich werden soll. Trifft dies nicht zu, kann davon ausgegangen werden, dass bereits im Vorfeld eine Hemmung der Nitrifikanten stattgefunden hat, was bei den Versuchsansätzen auf die Dosierung der Untersuchungssubstanzen zurückzuführen ist. Nach Beenden der Messung kann die Atmung aus dem Sauerstoffverbrauch pro Zeiteinheit ($\Delta\text{O}_2/\Delta t$) berechnet werden.



Als Kontrolle wurde zu Beginn jeder Messserie eine Referenzmessung mit einer unveränderten Schlammprobe durchgeführt, um die Veränderung des Kohlenstoffabbaues durch die Zugabe der zu untersuchenden Substanzen bestimmen zu können. Außerdem konnte so eine bereits bestehende Hemmung der Nitrifikanten durch die Dosierung der Substanzen ausgeschlossen werden und nur Werte für die unbeeinflusste Stickstoffatmung eruiert werden.

Ergebnisse

Die Versuchsdurchführung zeigte für alle untersuchten Stoffe das Auftreten einer Nitrifikationshemmung, wie auch eine Beeinflussung des Kohlenstoffabbaues mit zunehmender Konzentration der Testsubstanzen. Infolge der Lösung der QAV-Verbindungen in Ethanol wurden als Referenz Untersuchungen mit reinem Ethanol in den gleichen Konzentrationsbereichen, wie jene der Testsubstanzen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bereits ab einer Zugabekonzentration von 0,5 mg/l (entspricht 0,5 Vol.%) eine Hemmung der Nitrifikation mit 5,9 % und des Kohlenstoffabbaues von 6,5 % auftrat. Alternativ wurde das Lösungsmittel Methanol untersucht. Auch hierbei zeigte der Vergleich zwischen unbehandelter Referenzprobe und mit Methanol versetzter Schlammprobe einen signifikanten Einfluss auf die Nitrifikation, 19 % Hemmung bei 0,02 mg/l (0,02 Vol.%) Methanolzugabe. Für den Kohlenstoffabbau konnte eine Beeinflussung (2,4 %) ab einer Zugabekonzentration von 0,2 mg/l beobachtet werden. Bei dieser Dosiermenge lag die Hemmung der Stickstoffgrundatmung bereits bei 93 %.

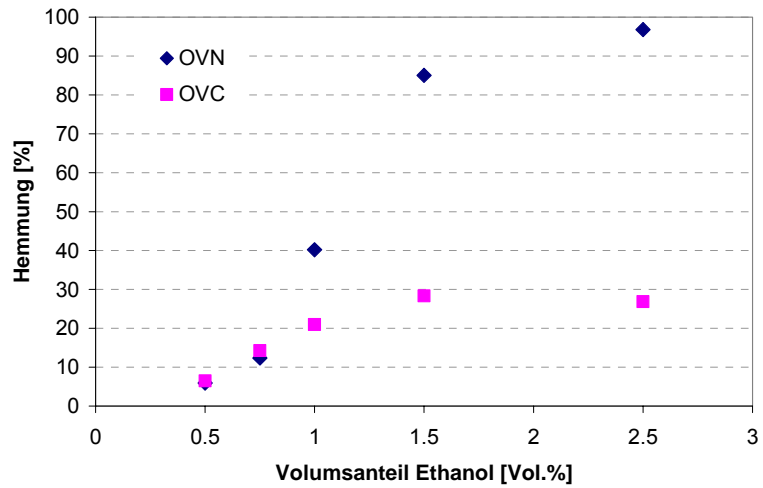


Abb. 21: Darstellung der Hemmwirkungen von Ethanol auf die Kohlenstoff-(OVC) und Stickstoffgrundatmung (OVN) in [%] in Abhängigkeit des in die Schlammprobe dosierten Volumenanteils

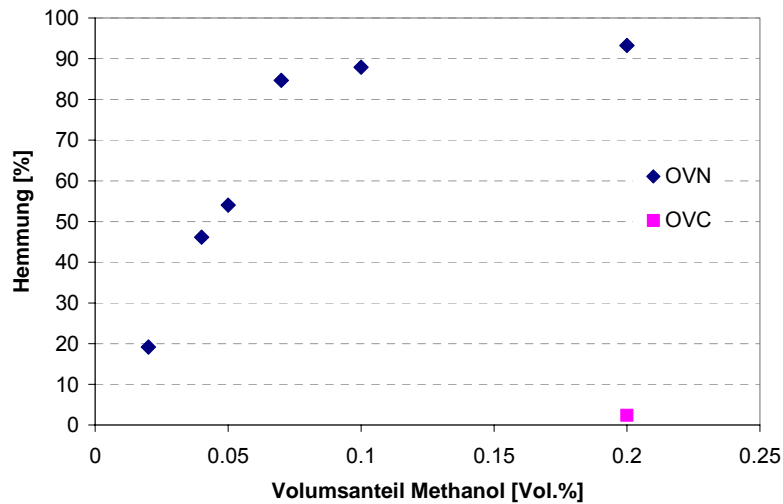


Abb. 22: Darstellung der Hemmwirkungen von Methanol auf die Kohlenstoff-(OVC) und Stickstoffgrundatmung (OVN) in [%] in Abhängigkeit des in die Schlammprobe dosierten Volumenanteils.

Infolge dieser Messergebnisse wurde die Anwendung der in den Lösungsmitteln Ethanol bzw. Methanol aufbereiteten Testsubstanzen für die Anwendung bei der Respirationsmessung als ungeeignet erachtet. Die Versuche wurden aus diesem Grund ohne die Verwendung von Lösungsmitteln wiederholt. Eine Bestimmung der Hemmwirkung der Testsubstanzen unter Bezugnahme auf die Referenzergebnisse



für Ethanol wurde als nicht adäquat erachtet, da keine plausiblen Ergebnisse trotz wiederholter Versuchsdurchführung erzielt werden konnten.

6.1.1.2 Respirationsversuche ohne Lösungsvermittler

Für die Untersuchungen ohne Lösungsvermittler wurden alle in Tabelle 31 aufgelisteten Substanzen auf ihre Kohlenstoff- bzw. Stickstoffhemmung getestet.

Bei diesen Versuchsansätzen wurden die Testsubstanzen in Trinkwasser bzw. für die höheren Konzentrationsbereiche (5 mg/l bis 100 mg/l) in filtriertem Kläranlagenablauf gelöst. Es wurde kein Ethanol als Lösungsvermittler eingesetzt.

Material und Methoden

In einem ersten Ansatz wurden die Chemikalien in Leitungswasser gelöst, um den hemmenden Einfluss des Ethanols als Lösungsmittel (siehe Pkt. 6.1.1.1) ausschließen zu können. Aufgrund der geringen Löslichkeit, konnten für alle Substanzen nur Stammlösungen mit Konzentrationen zwischen 0,01 mg/l und maximal 1 mg/l hergestellt werden. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm einer konventionell betriebenen kommunalen Kläranlage mit vollständiger Nitrifikation und einer Ausbaugröße von 12.00 EW durchgeführt, die unter keinem maßgeblichen Einfluss von Industrie- oder Krankenhausabwasser steht. Da die Zugabe größerer Volumen der mit Leitungswasser hergestellten Stammlösungen zum Belebtschlamm in einer Verdünnung resultierte, wurden nur die geringen Konzentrationsbereiche bis maximal 0,5 mg DDAC/l und 1 mg BAC/l untersucht.

Tab. 32: Auflistung der ausgewählten Testkonzentrationen [mg/l] und der zugehörigen Aufstockkonzentrationen bzw. dosierten Volumina [ml] der Substanzgruppen

Konzentration [mg/l]	Dosiertes Volumen [ml]		
	C10, C12	DDAC C14, C16	C18
1	-	-	50
5	25	50	250
10	50	100	500
25	125	250	-
50	250	-	-
	BAC		
	C12, C14	C16	C18
5	-	25	50
10	5	50	100
25	-	125	250
50	25	250	500
100	50	-	-

Für die Ermittlung der Hemmwirkung bei höheren Konzentrationen (1 – 100 mg/l) wurden die Substanzen in faltenfiltriertem Ablauf der genannten Kläranlage gelöst. Der für den Versuchsansatz vorgesehene Belebtschlamm wurde zuerst zum Absetzen in einen Standzylinder gegeben, der Überstand entnommen und mit der entsprechenden Menge der Testsubstanz-Stammlösung auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt. Die Menge an entnommenem Überstand bzw. zudosiertem Volumen entsprach der jeweils benötigten Aufstockkonzentration und variierte je nach einzustellender Konzentration (vgl. Tabelle 32). Die weitere Messung erfolgte, wie in Kapitel 6.1.1.1 beschrieben (Ammonium- bzw. Allylthioharnstoffzugabe, Vorbelüften; Referenzmessung, etc.).

Ergebnisse

Die Ergebnisse über die Hemmwirkungen bzw. –schwellen der einzelnen Substanzen sind in Tabelle 33 und Tabelle 34 zusammengefasst.

Tab. 33: Hemmwirkung der untersuchten Substanzen bei unterschiedlichen Konzentrationen auf die Kohlenstoffatmung (OVC)

Konzentration [mg/l]	0,02	0,2	0,5	1	5	10	25	50	100
BAC									
C12	-	-	-	-	k. A.	-	+	++	++
C14	-	-	-	+/-	k. A.	k. A.	+		++
C16	-		-	-	-	-	-	+	
C18	-	-	-	-	-	-	-	-	
DDAC									
C10	-	-	-	+/-	-	-	-	++	
C12	-	-	-	-	+	+/-	k. A.	-	
C14	-	-	-	+/-	+/-	k. A.	k. A.		
C16	-	-	k. A.	k. A.	+/-	k. A.	k. A.		
C18	-	k. A.	k. A.	-	k. A.				

++ stark hemmend (> 40 %); + hemmend (20-40 %); +/- teilweise hemmend (10-20 %); - nicht hemmend (< 10 %); k. A. keine Aussage



Tab. 34: Hemmwirkung der untersuchten Substanzen bei unterschiedlichen Konzentrationen auf die Stickstoffatmung (OVN)

Konzentration [mg/l]	0,02	0,2	0,5	1	5	10	25	50	100
BAC									
C12	-	-	-	-	k. A.	-	+/-	+	++
C14		-	-	+/-	++	k. A.	++		++
C16	-	-	+	+	k. A.	k. A.	+/-	+/-	
C18	-	-	k. A.	-	-	-	-		
DDAC									
C10	-	-	-	k. A.	k. A.	-	-	+/-	
C12	-	-	-	+/-	+	+/-	-	+/-	
C14	-	+/-	-	-	+/-	+/-	k. A.		
C16	-	+/-	+/-	+/-	k. A.	k. A.	k. A.		
C18	-	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.				

++ stark hemmend (> 40 %); + hemmend (20-40 %); +/- teilweise hemmend (10-20 %);
 - nicht hemmend (< 10 %); k. A. keine Aussage

Generell zeigen die Atmungsversuche, dass kurzkettige QAVs eine stärkere Hemmwirkung aufwiesen als langkettige. Bei den langkettigen Substanzen (C18) war die Hemmung, falls überhaupt vorhanden, sehr gering (C16).

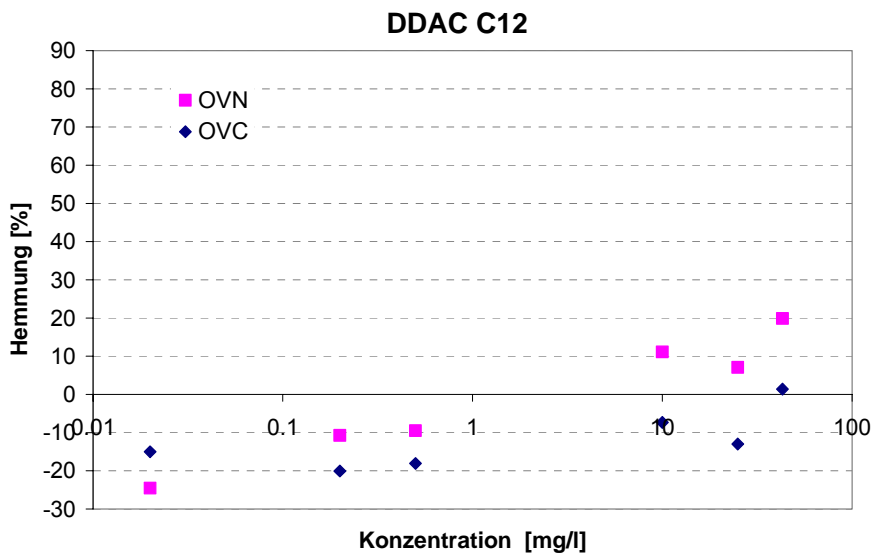


Abb. 23: Darstellung der Hemmwirkungen von DDAC C12 auf die Kohlenstoff- (OVC) und Stickstoffgrundatmung (OVN) in [%] in Abhängigkeit der Konzentration

Die Versuche zeigten, dass eine Hemmwirkung bei den dargestellten Substanzen für OVC und OVN durchschnittlich erst ab einer Konzentration von > 10 mg/l einsetzte. Diese Ergebnisse decken sich mit jenen von Boethling (1984), der einen Einfluss auf die Respiration ebenfalls erst bei Konzentrationen von 10 mg/l erfasste. Bei DDAC C12 konnte eine Beeinflussung der Kohlenstoffgrundatmung sogar erst ab einer Dosierung von > 50 mg/l festgestellt werden (Abbildung 23). Der Vergleich zwischen den beiden Substanzgruppen BACs und DDACs ließ erkennen, dass die Benzalkoniumchloride höhere Hemmwirkungen bei übereinstimmenden Konzentrationen aufwiesen als die Dialkylammoniumchloride.

Wie den Abbildungen entnommen werden kann, konnte ein Zusammenhang zwischen Konzentration und Hemmintensität festgestellt werden. Vor allem bei den BACs schien der Anstieg der Hemmwirkung mit der Konzentration exponentiell zuzunehmen, siehe Abbildung 24 Abbildung 25.

Die Hemmung sowohl der Kohlenstoff- (OVC) als auch der Stickstoffatmung (OVN) war bei Konzentrationen < 0,5 mg QAV/l in der Regel vernachlässigbar gering (< 10 %).

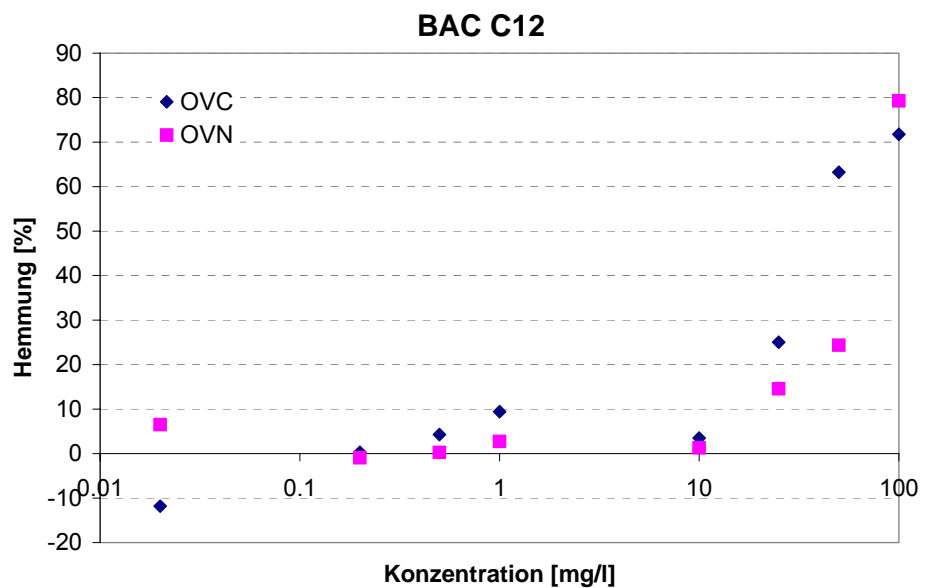


Abb. 24: Darstellung der Hemmwirkungen von BAC C12 auf die Kohlenstoff- (OVC) und Stickstoffgrundatmung (OVN) in [%] in Abhängigkeit der Konzentration

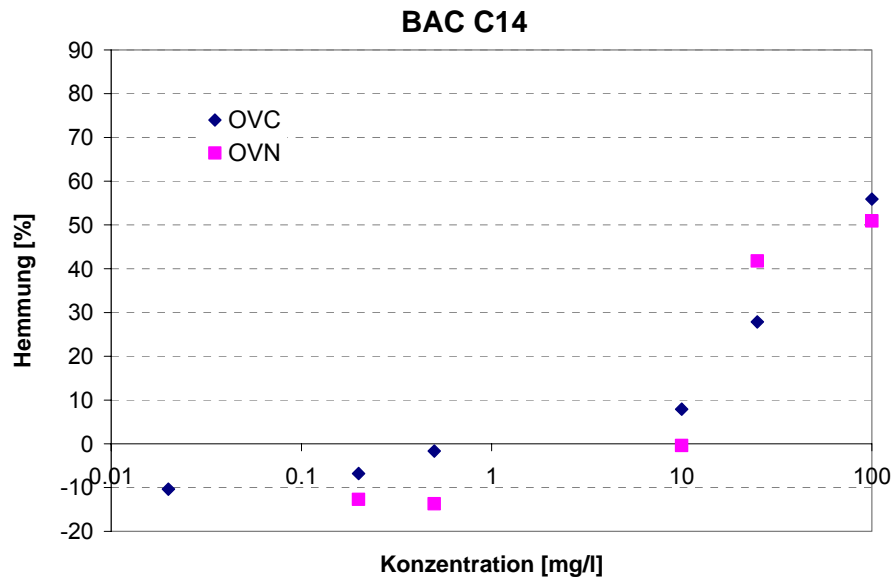


Abb. 25: Darstellung der Hemmwirkungen von BAC C14 auf die Kohlenstoff- (OVC) und Stickstoffgrundatmung (OVN) in [%] in Abhängigkeit der Konzentration

Die Respirationsversuche für die Akuthemmung haben ergeben, dass grundsätzlich bei den BACs deutlichere Hemmwirkungen zu verzeichnen sind. Diese Substanzgruppe führt bei geringeren Dosierkonzentrationen als die DDACs zu Einwirkungen auf die Respiration (vgl. Tabelle 33 und 34). Hinsichtlich des Einflusses auf die Kohlenstoff- und Stickstoffatmung konnte keine dezidierte Aussage über eine größere Beeinflussung auf eine der beiden Atmungen ermittelt werden. Die Ergebnisse der Hemmung liegen bei Kohlenstoff- und Stickstoffatmung in ähnlichen Größenordnungsbereichen.

Zusammenfassung

Die Akuthemmung stellt infolge der Ergebnisse der Respirationsversuche keine besorgniserregende Relevanz für Abwasserreinigungsanlagen dar, da bei den BACs (C12-C16) erst ab Konzentrationen von 0,5 - 1 mg/l Akuthemmungen aufgetreten sind und bei den DDACs erst ab 5 mg/l (ausgenommen C14) mit Hemmwirkungen zu rechnen ist. Zum Vergleich lagen die analysierten Zulaufkonzentrationen der untersuchten Kläranlagen deutlich unterhalb der in den Respirationsversuchen ermittelten Wirkschwellen, bei max. C_{zu} BAC-C12 = 170 $\mu\text{g/l}$ und max C_{zu} DDAC-C10 = 41 $\mu\text{g/l}$.

6.1.2 Hydrolyse

Zur Beurteilung der Hemmwirkung der QAV-Substanzen wurde ein weiterer Versuch zur Hydrolyse, der Umbau von organischem Stickstoff in Ammonium-Stickstoff, durchgeführt.

Material und Methoden

Für den Versuchsansatz wurden fünf 2 l Messbecher mit 1,9 l synthetischem Abwasser (L28: Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium, Halbkontinuierlicher Belebtschlammtest – SCAS) gefüllt (Tabelle 35). Die Testsubstanzen wurden als Gemisch in Konzentrationen von je 0,1, 1, 5 und 10 mg/l zugegeben und direkt im synthetischen Abwasser gelöst. Die Versuchsansätze wurden über eine Zeitdauer von 13 Tagen betrieben und dabei kontinuierlich gerührt, um eine gleichmäßige Durchmischung zu gewährleisten. Die Versuche wurden mit synthetischem Abwasser durchgeführt, um die Abnahme des organischen Stickstoffes und die Zunahme an $\text{NH}_4\text{-N}$ über eine längere Zeitdauer verfolgen zu können, da es in diesem Fall zu einer reduzierten Reaktionsgeschwindigkeit kommt. Beim Zusetzen von Belebtschlamm wäre ein rascher Reaktionsverlauf der Hydrolyse zu erwarten gewesen. Außerdem konnte durch die Verwendung von synthetischem Abwasser vorab eine Adsorptionswirkung bei Zugabe der Substanzen ausgeschlossen werden, da frisch hergestelltes synthetisches Abwasser den Vorteil bietet schwebstofffrei zu sein.

Tab. 35: Zusammensetzung des synthetischen Abwassers

Trinkwasser	1.000 ml
Pepton	160 mg
Fleischextrakt	110 mg
Harnstoff	30 mg
Natriumchlorid (NaCl)	7 mg
Calciumchlorid-Dihydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	4 mg
Magnesiumsulfat-Heptahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	2 mg
Dikaliumhydrogenphosphat (K_2HPO_4)	28 mg

Zweimal täglich wurden pH-Wert und Temperatur der Versuchsansätze kontrolliert und jeweils 10 ml Testsubstanz aus den gut durchmischten Messbechern entnommen. Folgende Parameter der gezogenen Proben wurden analysiert: N_{ges} , $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_x\text{-N}$.

Die Auswertung zur Ermittlung einer Hemmung der Abnahme an organischem Stickstoff wurde über eine nichtlineare Regression errechnet, dabei wurde die folgende Gleichung angesetzt:



$$C = C_0 \cdot \exp^{(-k \cdot t)} \quad \text{Gleichung 1}$$

C_0	Referenzkonzentration
C	tatsächliche Konzentration
k	Steigung
t	Versuchsdauer

Angenommen wurde, dass die Abnahme des organischen Stickstoffes einer Kinetik erster Ordnung folgt. Aus der Ermittlung des k -Wertes und Bezugnahme auf die Referenz wird die Hemmung abgeschätzt und in [%] ausgedrückt.

Ergebnisse

Aus den gemessenen Stickstoffkonzentrationen wurde der organische Stickstoffgehalt ermittelt und mit den Ammonium-Stickstoffkonzentrationen der einzelnen Versuchsansätze und der Referenz verglichen. Aus den Versuchen geht hervor, dass mit einer steigenden Konzentration der Testsubstanzen der Umbau von org. N in $\text{NH}_4\text{-N}$ abnimmt und der Vorgang mit reduzierter Geschwindigkeit abläuft.

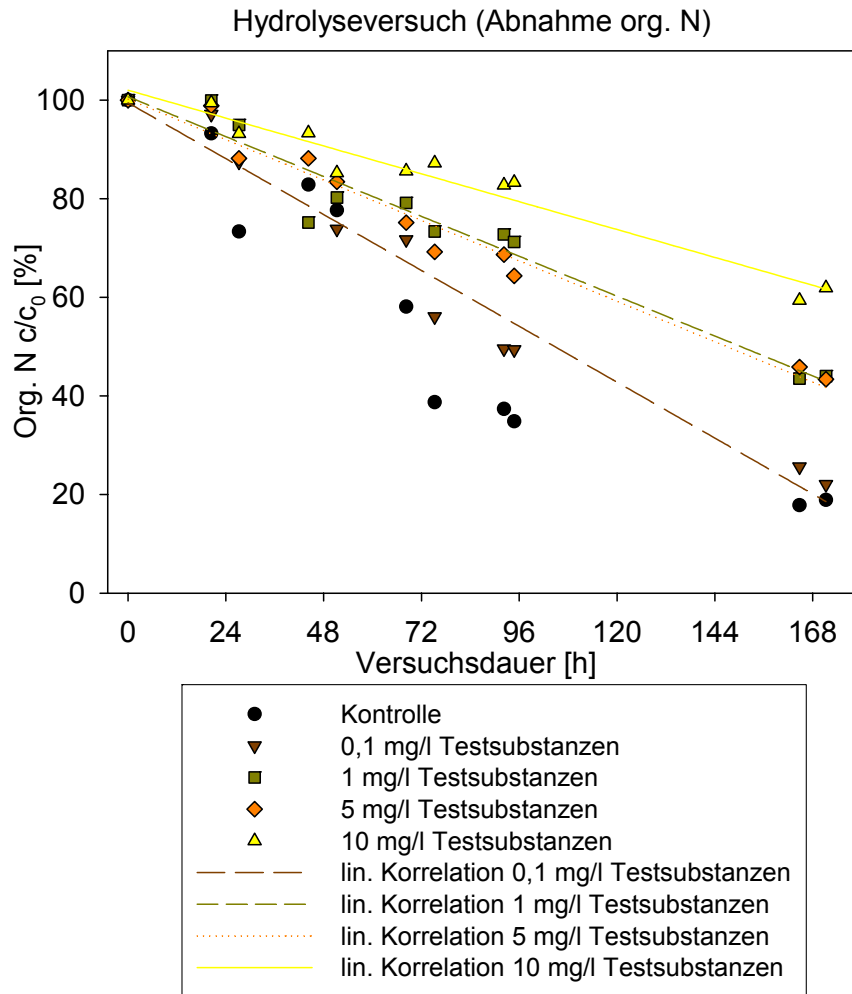


Abb. 26: Änderung der Konzentrationen von org. N während des Versuchsverlaufes bei den unterschiedlichen Testkonzentrationen der Versuchsansätze.

In Abbildung 26 und Abbildung 27 sind die Ergebnisse für org. N und $\text{NH}_4\text{-N}$ dargestellt. Zur Verdeutlichung der Abweichung der mit den Testsubstanzen versetzten Versuchsansätze ist die lineare Korrelation der Konzentrationsergebnisse der einzelnen Testreihen dargestellt. In der Grafik ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Dosierhöhe der Testsubstanzen (in Abbildung 26 und Abbildung 27 mit heller werdenden Farben signalisiert) die Hydrolyse des org. Stickstoffes abnimmt. Analog dazu erfolgt auch die Zunahme von $\text{NH}_4\text{-N}$ langsamer bei den Versuchsansätzen mit höherer Konzentration der Testsubstanz.

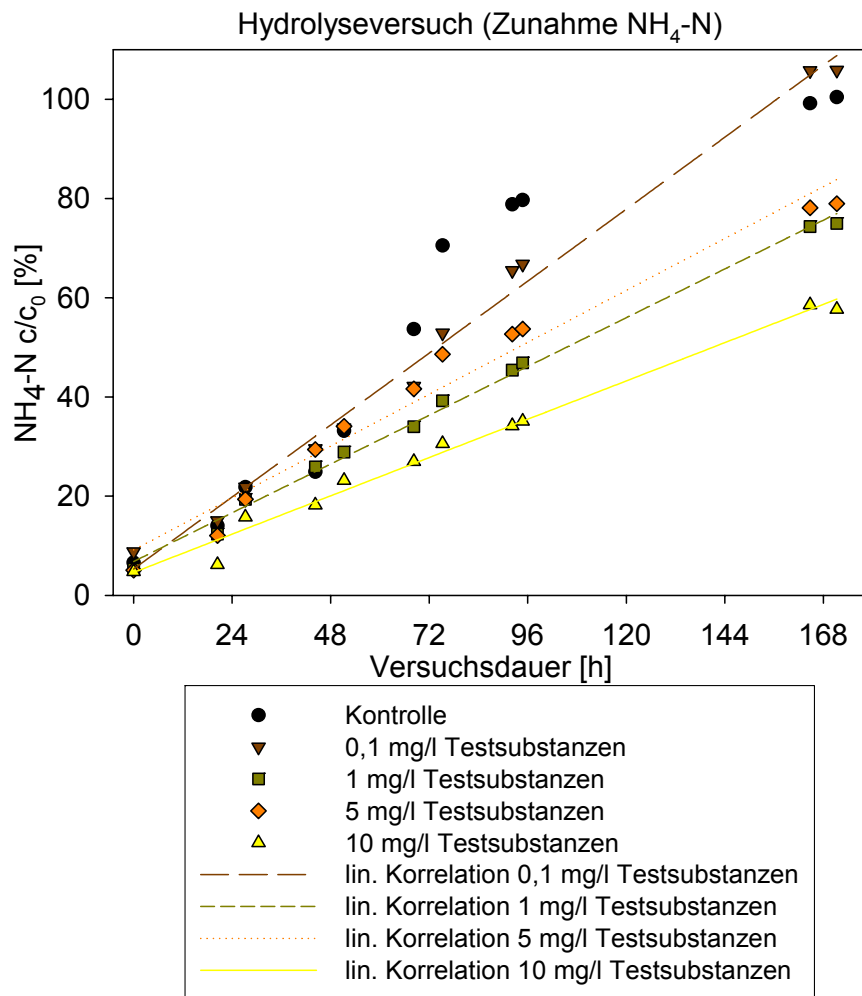


Abb. 27: Änderung der Konzentrationen von $\text{NH}_4\text{-N}$ während des Versuchsverlaufes bei den unterschiedlichen Testkonzentrationen der Versuchsansätze.

Bei der Ermittlung der Hemmrate hinsichtlich der Abnahme des org. Stickstoffes bestätigte sich die Abhängigkeit von der Konzentrationshöhe. Demnach führt die Zugabe der QAVs zu einer dosisabhängigen Hemmung von 9 % bei 0,1 mg/l, zu rund 50 % bei 1 und 5 mg/l, sowie bis zu 71 % bei 10 mg/l bei einer Versuchsdauer von rund 13 Tagen. Reziprok erwies sich auch die Zunahme von $\text{NH}_4\text{-N}$ durch die zugegebenen Testsubstanzen als gehemmt, was eine korrespondierende zunehmende Hemmrate zeigt, bei einer Zugabedosis von 1 mg/l 18 %, 22 % bei 5 mg/l und über 100 % bei 10 mg/l. Bei einer Testkonzentration von 0,1 mg/l wurde kein Anzeichen für eine Hemmwirkung festgestellt. Die rechnerisch ermittelten Hemmraten in Abhängigkeit der Testkonzentrationen sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Tab. 36: Hemmung der Abnahme von org. N bzw. Zunahme von $\text{NH}_4\text{-N}$ bei Dosierung verschiedener Testsubstanz-Konzentrationen.

	Hemmung [%]			
Testkonzentration [mg/l]	0.1	1	5	10
org. N	9	51	50	71
$\text{NH}_4\text{-N}$		18	22	> 100

Zusammenfassung

Der Versuch der Hydrolyse des organischen Stickstoffes zu $\text{NH}_4\text{-N}$ zeigte, dass infolge der Zugabe der QAVs eine Hemmwirkung auftrat. Die Abnahme der org. Stickstoffkonzentration wies eine zunehmende Hemmung bei steigender Konzentration der Testsubstanzen auf. Reziprok wurde ebenso eine konzentrationsabhängige verringerte Zunahme des Ammonium-Stickstoffes festgestellt. Die Hemmwirkung der Hydrolyse wird auf eine Maskierung durch die zudosierten Testsubstanzen zurückgeführt. Die rechnerisch über eine nicht lineare Regression ermittelten Hemmraten erreichten für org. N bis zu 71 %, für $\text{NH}_4\text{-N}$ sogar über 100 % bei einer Testsubstanzkonzentration von 10 mg/l.

6.1.3 Durchlaufversuche – Chronische Hemmwirkung

Neben den Versuchen über die Akuthemmung wurde die chronische Hemmwirkung infolge der Dosierung der Testsubstanzen untersucht. Auf diese Weise wurde der Einfluss von geringen Konzentrationen (100 $\mu\text{g/l}$ – 2 mg/l) untersucht, die bei einer einmaligen Zugabe keine akute Beeinflussung zeigten, wobei bei einer kontinuierlich Belastung über einen längeren Zeitraum durchwegs Auswirkungen auf die Abwasserreinigung denkbar sind. Für die Beurteilung der chronischen Hemmwirkung der QAVs bei der Abwasserreinigung wurden Durchlaufversuche im Labormaßstab betrieben. Die Versuche sollten Aufschluss über die Wirkungsweise der QAVs auf die Reinigungsleistung der Kläranlage geben, wobei hier wesentliches Augenmerk auf die Nitrifikationsleistung gelegt wurde. Wie bereits eingangs erwähnt, stellt die Nitrifikation infolge der Forderung nach Stickstoffelimination den wesentlichen Verfahrensschritt in der Abwasserreinigung dar. Eine Beeinträchtigung der Nitrifikanten durch hemmende Substanzen würde weit reichenden Folgen für den Reinigungsprozess selbst, sowie für den Betrieb der Anlage und folglich über die Ausleitung für die aquatische Umwelt mit sich bringen.

Material und Methoden

Für die Versuche wurden zwei Kompaktkläranlagen über einen Zeitraum von 6 Monaten mit künstlichem Abwasser beschickt. Die Anlagen wurden parallel betrieben, die Zugabekonzentrationen beliefen sich auf 100 $\mu\text{g/l}$ bis 2 mg/l. Die Testsubstanzen wurden in Ethanol gelöst, das gleichzeitig als Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation genutzt wurde. Der Konzentrationsbereich wurde so gewählt, dass er in der Größenordnung der Kläranlagenzuläufe lag (Kümmerer et al., 1997).



Das Gesamtvolumen der Laborkläranlagen betrug 10 l (ca. 8 l Belebungs-, ca. 2 l Nachklärung). Die Anlagen wurden zu Beginn der Versuche mit Belebtschlamm einer kommunalen konventionell betriebenen Kläranlage (siehe Angaben Akuttests 6.1.1) befüllt und dann kontinuierlich mit synthetischem Abwasser nach den Angaben des deutschen Einheitsverfahrens (L28: Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium, Halbkontinuierlicher Belebtschlammtest – SCAS) beschickt. Die Zusammensetzung des künstlichen Abwassers ist in der Tabelle 35 im Kapitel 6.1.2 ersichtlich. Für die Versuchsanordnung wurden die Testsubstanzen im Zulauf der Laborkläranlagen gelöst, die untersuchten Stoffe sind in Tabelle 30 angeführt. Die Zulaufmischung wurde täglich neu angesetzt.

Die Anlagen wurden während des Projektzeitraumes mit einem Schlammalter von $t_{TS}=11$ d und 12 d betrieben. Die hydraulische Belastung betrug während des gesamten Betriebes der Anlagen ca. 8,5 l/d, was einer Aufenthaltszeit von rund einem Tag entspricht. Die Betriebsbedingungen der beiden Anlagen sind in Tabelle 37 zusammengefasst. Der Überschussschlamm wurde einmal täglich abgezogen. Zur Systemkontrolle wurden täglich Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffgehalt überprüft. Die konventionellen Abwasserparameter CSB, N, P, Schwebstoffgehalt in Zu- und Ablauf, sowie Trockensubstanz bzw. organische Trockensubstanz des Belebtschlammes wurden in wöchentlichen Abständen ermittelt. Für die Beurteilung der Hemmwirkung auf die Nitrifikation wurden die Stickstoffwerte NH_4-N , NO_2-N und NO_3-N im Anlagenablauf einmal täglich analysiert. Durch die Verwendung synthetischen Abwassers konnte auf eine ebenso häufige Analyse des Zulaufes verzichtet werden, die Kontrollmessungen wurden in wöchentlichen Abständen durchgeführt.

Tab. 37: Betriebsbedingungen der Laborkläranlagen

	Anlage A	Anlage B
Betriebsweise	kontinuierlich	kontinuierlich
Reaktorvolumen [l]	8	8
Hydraulische Aufenthaltszeit [d]	~ 1,13	~ 1,13
Überschussschlamm [l]	0,8	0,8
Schlammalter t_{TS} [d]	12	11
Schlammbelastung BTS [g CSB.g TS-1.d-1]	~ 0,56	~ 0,53

Die Durchlaufversuche wurden mit zwei Anlagen betrieben, wobei die Anlage A vorab die Referenz (ohne QAV Zugabe) darstellte. Die Änderung der Versuchsbedingungen, wie Zugabe-Konzentrationshöhe, erfolgte erst nach der Einstellung einer Systemstabilität über etwa ein Monat Laufzeit. Die Versuchsbedingungen der Laborkläranlagen sind in Tabelle 38 dargestellt.

Tab. 38: Versuchsbedingungen der Laborkläranlagen

Versuchsdauer [d]	Zugabekonzentration [mg/l]	Belüftungsart
Anlage A		
68	-	Belüftungsintervall 4 x 4 h/d
46	0,1	Belüftungsintervall 4 x 4 h/d
70	1	Belüftungsintervall 4 x 4 h/d
10	2	Umstellung auf Dauerbelüftung nach 19d
		Dauerbelüftung
Anlage B		
90	2	Belüftungsintervall 4 x 4 h/d
104	-	Belüftungsintervall 4 x 4 h/d
		Umstellung auf Dauerbelüftung nach 44d

Ergebnisse

Eine Beeinträchtigung des Kohlenstoffabbaues konnte über den Versuchszeitraum nicht festgestellt werden. Die CSB-Entfernung wurde für Anlage A im Mittel mit 93 % (Standardabw. 4,50) und für Anlage B mit 91 % (Standardabw. 3,95) ermittelt. Die getesteten QAV-Konzentrationen von 100 µg/l, 1 mg/l und 2 mg/l zeigten keine Veränderung des Kohlenstoffabbaues, der auf die Einwirkung der Testsubstanzen zurückgeführt werden konnte.

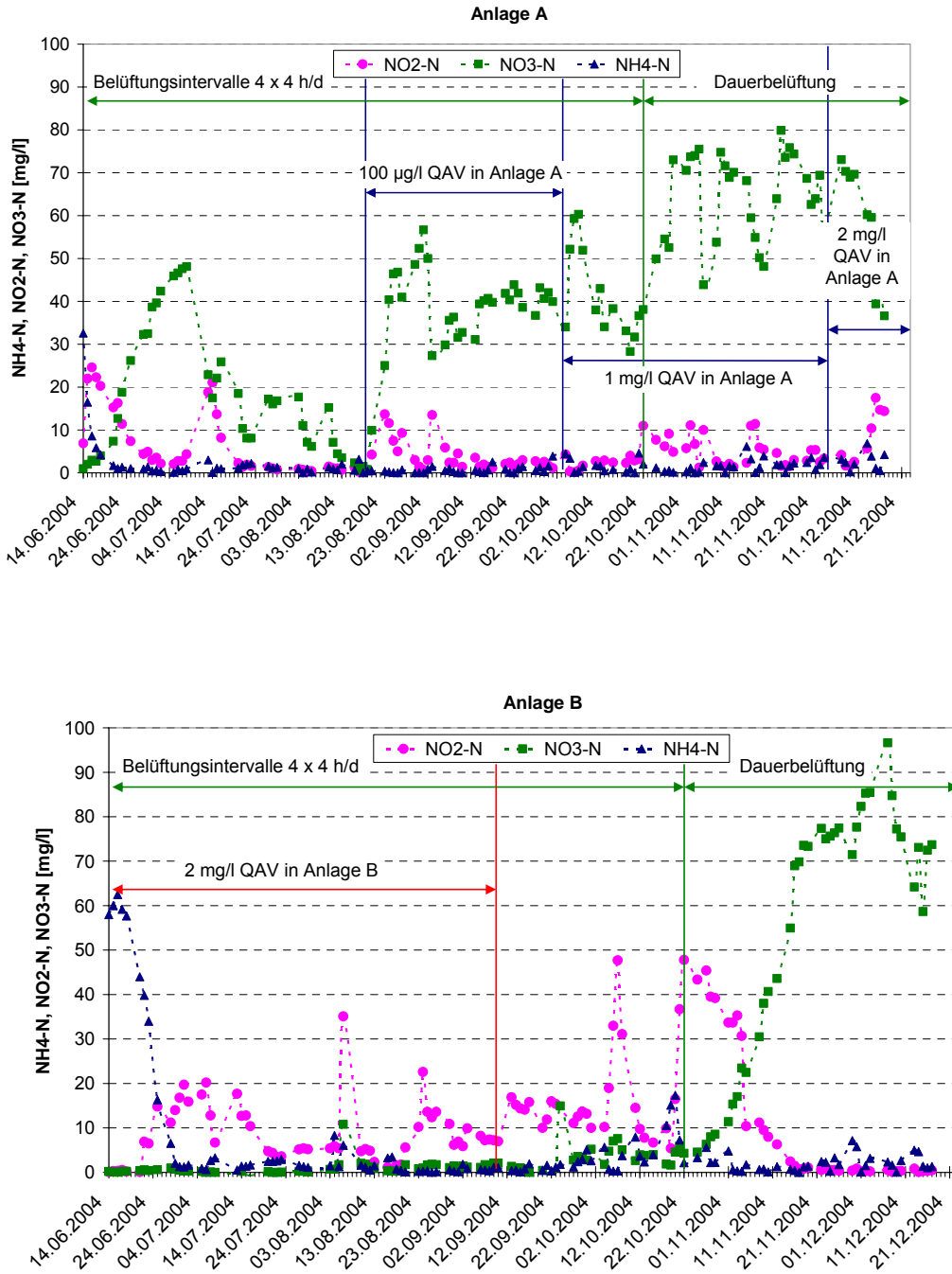


Abb. 28: Stickstoffkonzentrationen ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$) im Ablauf der Anlagen A und B über die gesamte Versuchsperiode (mittlerer org. $N_{\text{ZU-A}}$ 48,8 mg/l, org. $N_{\text{ZU-B}}$ 58,4 mg/l)

Jedoch zeigten die Ergebnisse der Durchlaufversuche einen Einfluss der QAVs auf die Nitrifikationsleistung in der Kläranlage in Abhängigkeit der Konzentrationshöhe im Zulauf. Während bei einer Dosierung von 100 µg/l keine nachhaltige Beeinflussung auf den Umbau von Ammonium-Stickstoff in Nitrat-Stickstoff beobachtet wurde (vgl. Abbildung 28, Anlage A), zeigten Dosierung von 1 mg/l und 2 mg/l Auswirkungen auf die zweite Stufe der Nitrifikation, den Umbau von Nitrit-Stickstoff in Nitrat-Stickstoff (Nitratation). Der Vorgang der Nitritation, wobei Ammonium-Stickstoff in Nitrit-Stickstoff oxidiert wird, lief über die gesamte Versuchsperiode und bei unterschiedlichen Dosiermengen der Testsubstanzen ungestört ab. Zu Beginn des Versuches wurde die Versuchsanlage B mit 2 mg/l QAV-Substanzen beschickt. Nach einer Einlaufphase von etwa 14 Tagen stellte sich die vollständige Nitrifikation ein. Während NH₄-N beinahe vollständig zu NO₂-N oxidiert wurde (< 5 mg/l im Ablauf B), wurden auch nach der Denitrifikation leicht erhöhte Restkonzentrationen an NO₂-N im Ablauf B festgestellt. Die Denitrifikation wies eine ungestörte Stickstoffentfernung auf. Zur Überprüfung der Tatsache, dass die Einschränkung der Nitratation durch die Zugabe der QAV-Substanzen aufgetreten war, wurde die Dosierung der Testsubstanzen über den Zulauf in die Anlage B eingestellt. Eine Wiederaufnahme der ungestörten Nitrifikation konnte nach Absetzen der Testsubstanzzugabe erst nach etwa einem Monat ungestörtem Betrieb beobachtet werden. Deutlich wird dies durch die Abnahme der NO₂-N Konzentration und dem damit einhergehende Anstieg der NO₃-N Konzentration im Ablauf. Parallel wurde auf Dauerbelüftung (keine Denitrifikation) umgestellt, um eine NO₂-N Anreicherung infolge einer unvollständigen Denitrifikation ausschließen zu können. Es wird darauf hingewiesen, dass der starke Anstieg der NO₃-N Konzentration im Ablauf der Anlage mit jenem Zeitpunkt zusammenfiel, als die Anlagen auf Dauerbelüftungsbetrieb umgestellt wurden und somit die weitere Stickstoffentfernung unterbunden worden war. Die Ergebnisse der Anlage B zeigten deutlich, dass eine Hemmwirkung auf die Nitrifikation infolge der Dosierung der Testsubstanzen stattgefunden hatte, die jedoch nach Absetzen der Inhibitoren reversibel war.

Bei der Anlage A wurde als bis dato unbeeinflusste Anlage nach 46 d mit der Zugabe von 100 µg/l der Testsubstanzen begonnen. Es kam im Zuge der Dosierung zu einem geringfügigen Anstieg der NO₂-N Konzentration, von ursprünglich im Mittel 1,2 mg/l auf 3,9 mg/l. Eine Anhebung der Zulaufkonzentration der QAVs auf 1 mg/l führte zu einem weiteren geringfügigen Anstieg der NO₂-N Konzentration auf einen Mittelwert von 4,2 mg/l. Die zur Kontrolle auf Hemmwirkung der Nitrifikation im Zulauf der Anlage A auf 2 mg/l verdoppelte QAV-Konzentration (vgl. Abbildung 28), bestätigte die Hemmwirkung, indem der durchschnittliche NO₂-N Wert bei 8,1 mg/l ermittelt wurde. Dieser wohl geringe aber stetige Anstieg der NO₂-N Konzentration im Ablauf der Anlage in Abhängigkeit der gesteigerten Zulaufmenge der QAV-Substanzen verdeutlichte somit den bereits in der Anlage B verzeichneten Effekt der Nitratationshemmung.



Zusammenfassung

Wie die Durchlaufversuche gezeigt haben, bewirkt die Dosierung der QAVs eine Hemmung der Nitrifikation, wobei dies beim zweiten Teilschritt der Ammoniumoxidation auftritt, bei dem $\text{NO}_2\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ oxidiert wird. Beothling (1984) beschreibt eine vollständige Inhibierung der Nitrifikation bei einer Konzentration von 3 mg QAVs/l. Ein Einfluss auf die Denitrifikation konnte nicht festgestellt werden, die Stickstoffentfernung lief ungehindert ab. Auffällige Konzentrationserhöhungen von $\text{NO}_2\text{-N}$ wurden erst ab einer Zugabedosis von 2 mg/l beobachtet. Darunter liegende Konzentrationsbereiche ließen einen geringfügigen Anstieg erkennen, der jedoch mit durchschnittlich $< 4,5$ mg/l als nicht relevant angesehen wird. Auffällig werden die $\text{NO}_2\text{-N}$ Werte ab einer QAV-Dosierung von 2 mg/l im Zulauf der Kläranlage. In einer Versuchsanlage, die mit dieser Zulaufkonzentration betrieben wurde, konnten $\text{NO}_2\text{-N}$ Werte von bis zu 25 mg/l gemessen werden. Grundsätzlich kann eine Gefährdung für stickstoffentfernende Anlagen (Nitrifikation und Denitrifikation) ausgeschlossen werden, da der Verfahrensschritt der Denitrifikation unbeeinflusst abläuft und die Stickstoffentfernung auch über die Reduktion von $\text{NO}_2\text{-N}$ erfolgen kann und nicht ausschließlich über $\text{NO}_3\text{-N}$. Von Bedeutung kann die Hemmwirkung auf die Nitrifikation dort werden, wo die Betriebsweise der Kläranlage nur auf Nitrifikation ausgelegt ist und somit ein erhöhter Gehalt an toxischem $\text{NO}_2\text{-N}$ in die Gewässervorflut ausgetragen wird.

6.2 Ermittlung charakterisierender Stoffeigenschaften in der Kläranlage

6.2.1 Untersuchte Kläranlagen

Für die Ermittlung der charakteristischen Stoffeigenschaften der QAVs in Kläranlagen wurden fünf repräsentative Kläranlagen in zwei Kampagnen beprobt. Der Auswahl wurden folgende Überlegungen zugrunde gelegt:

- Kommunale Kläranlage nach dem Stand der Technik
- Abgestufte Belastungsschemen der einzelnen Kläranlage
- Nitrifikation
- Standort im Einzugsgebiet der beprobten Fließgewässer

6.2.1.1 Beschreibung der untersuchten Kläranlagen

Kläranlage 1

Die Kläranlage 1 weist eine Ausbaugröße von 130000 Einwohnerwerten auf. Das zuleitende Kanalnetz ist als Misch- und Trennsystem ausgeführt. Die Anlage umfasst Vorklärung, Belebung und weitergehende Schlammbehandlung mittels anaerober Faulung. Der biologische Teil der Kläranlage ist 4-strassig mit jeweils drei in Serie durchflossenen Umlaufbecken ($V_A=4 \times 1600 \text{ m}^3$ $V_B=4 \times 3050 \text{ m}^3$ $V_C=4 \times 800 \text{ m}^3$) und einem Rundbecken für die Nachklärung. Die Kläranlage wird mit Kohlenstoff-, Stickstoffentfernung (Nitrifikation und Denitrifikation) und Phosphorentfernung betrieben.



Probenahme: 24h Mischprobe 01./02. 06. 2004
24h Mischprobe 24./25. und 25./26. 08.2004

Kläranlage 2

Kläranlage 2 stellt eine hochbelastete, einstufige Belebungsanlage einer Großstadt dar und ist auf 2,5 Mio. $EW_{CSB-120}$ ausgelegt. Die Abwassersammlung erfolgt teils aus einem Trenn-, teils aus einem Mischsystem. Die Anlage wird mit Kohlenstoff- und Phosphorentfernung (Fällmittel Eisenchlorid) betrieben und besteht aus Rechen, unbelüftetem Sandfang, sowie Vorklärung und Belebung. Die Anlage wird 4-strassig betrieben und umfasst ein Gesamtbelebungsbeckenvolumen von 42000 m^3 . Der anfallende Primär- und Sekundärschlamm wird nach der statischen Eindickung verbrannt.

Probennahme: 24h Mischprobe 01./02. und 02./03.06.2004
24h Mischprobe 07./08. und 08./09.09.2004

Kläranlage 3

Kläranlage 3 ist auf eine Kapazität von 95000 EW ausgelegt. Die Abwassersammlung erfolgt aus einem Misch- und einem Trennsystem. Die Anlage übernimmt die Abwässer eines Molkereibetriebes und reinigt diese in einem getrennten Kreislauf. Die Anlage wird mit Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorentfernung betrieben. Sie umfasst Vorklärung, Belebung und anaerobe Schlammbehandlung. Die Belebungsbecken sind als Umlaufbecken ausgeführt mit einem Volumen von $V_A=1800\text{ m}^3$, $V_B=2 \times 7500\text{ m}^3$. Der anfallende Primär- und Sekundärschlamm wird nach einer Schlammfäulung entwässert und einer Verbrennung zugeführt.

Probennahme: 24h Mischprobe 01./02. und 02./03.06.2004

Kläranlage 4:

Die Kläranlage 4 ist in einer Großstadt situiert und ist auf 300000 EW dimensioniert. Das Reinigungsziel ist Kohlenstoffentfernung, Nitrifikation und Phosphorentfernung. Die Anlage verfügt über mechanische Vorreinigung (Rechen und Sandfang), der biologische Teil der Anlage besteht aus zwei Umlaufbecken ($V=2 \times 6000\text{ m}^3$) und zwei Rundbecken für die Nachklärung.

Probennahme: 24h Mischprobe 01./02. und 02./03.06.2004

6.2.2 Ergebnisse der Analysenwerte der konventionellen Abwasserparameter

In den folgenden Tabellen finden sich die Ergebnisse der konventionellen Abwasserparameter.

Tab. 40: Konventionelle Abwasserparameter der Zuläufe der Kläranlagen von den Beprobungen im Juni und September 2004

Beprobung Juni 2004						
Zulauf		KA 1	KA 2	KA 3	KA 4	KA 5
CSB	[mg/l]	438	748	253	590	326
TOC	[mg/l]	199	229	72	164	106
NH4-N	[mg/l]	14,1	27	14	27	10,1
NO2-N	[mg/l]	0	0	0	0	0
NO3-N	[mg/l]	0	0	0	0	0,38
Nges	[mg/l]	27,6	45	26	47	22,2
PO4-P	[mg/l]	2,9	3	2	4	1,28
Pges	[mg/l]	4,5	8	6	8	22,2
SS	[mg/l]	284	471	208	360	197

Beprobung September 2004				
Zulauf		KA 1	KA 2	KA 5
CSB	[mg/l]	1166	754	421
TOC	[mg/l]	224	197	125
NH4-N	[mg/l]	9	34	21
NO2-N	[mg/l]	0	0	0
NO3-N	[mg/l]	0	0	0
Nges	[mg/l]	28	61	35
PO4-P	[mg/l]	2	3	3
Pges	[mg/l]	28	8	5
SS	[mg/l]	232	509	236



Tab. 41: Konventionelle Abwasserparameter der Abläufe der Kläranlagen von den Beprobungen im Juni und September 2004

Beprobung Juni 2004						
Ablauf		KA 1	KA 2	KA 3	KA 4	KA 5
CSB	[mg/l]	20	120	26	29,5	54
TOC	[mg/l]	6,8	35	8	10,5	16
NH4-N	[mg/l]	0,11	23	1,1	4	1,1
NO2-N	[mg/l]	0	0,2	0,2	0,5	0,2
NO3-N	[mg/l]	0,9	1,7	3,6	5	3,8
Nges	[mg/l]	1,7	30,9	6,4	10,8	7,4
PO4-P	[mg/l]	0,14	0,1	0	0,1	0,2
Pges	[mg/l]	0,23	1,3	0,4	0,3	1,0
SS	[mg/l]	5	71,3	16,5	15	27

Beprobung September 2004				
Ablauf		KA 1	KA 2	KA 5
CSB	[mg/l]	34	77	42
TOC	[mg/l]	9	21,7	13,8
NH4-N	[mg/l]	0,2	35,5	2,1
NO2-N	[mg/l]	0	0,2	0,2
NO3-N	[mg/l]	1,0	2,4	4,9
Nges	[mg/l]	5,9	43,7	9,7
PO4-P	[mg/l]	0,1	0	0,7
Pges	[mg/l]	1,9	1,7	1,7
SS	[mg/l]	3	18,7	3,5

Tab. 42: Konventionelle Abwasserparameter der Klärschlämme der Kläranlagen von den Beprobungen im Juni und September 2004

Beprobung Juni 2004						
Klärschlamm		KA 1	KA 2	KA 3	KA 4	KA 5
CSB	[mg/l]	6114	6606	5377	4476	5004
TKN	[mg/l]	411	455	327	267	320
Pges	[mg/l]	151	118	131	94	128
TS	[g/l]	6,5	6,2	6,2	4,6	4,8
oTS	[g/l]	4,7	4,6	4,0	3,3	3,4

Beprobung September 2004				
Klärschlamm		KA 1	KA 2	KA 5
CSB	[mg/l]	5108	3268	4886
TKN	[mg/l]	308	279	235
Pges	[mg/l]	141	99	168
TS	[g/l]	5,5	3,1	5,2
oTS	[g/l]	3,8	2,2	3,4

6.2.3 Ergebnisse der QAV-Analysenwerte

Es wurden insgesamt 21 Abwasserproben von 5 kommunalen Kläranlagen untersucht. Es wurden drei Arten von Abwässern (filtrierter und unfiltrierter Zulauf und Ablauf) analysiert. Im unfiltrierten Zulauf wird die Gesamtfraktion der QAVs (d.h. auch die an den Schwebstoffen adsorbierten Analyten) erfasst, während bei filtrierten Proben nur die wasserlöslichen Tenside bestimmt werden.

Dabei konnten bis zu 170 µg/l an BAC-C12 in den Zuläufen festgestellt werden. Die Abläufe können im Vergleich zu den Zuläufen als gering belastet bezeichnet werden. Die Konzentrationen der Leitparameter in den Abläufen der untersuchten Kläranlagen lagen in der Regel unterhalb von 1 µg/l. Generell wurden die analysierten Parameter gut bei den untersuchten Kläranlagen eliminiert, wobei Adsorption an Partikel (Klärschlamm) von Bedeutung sein dürfte. Im Mittel wurden über 90 % der analysierten QAVs entfernt.

Tab. 43: Ergebnisse DDAC Abwasser [$\mu\text{g/l}$]

	DDAC-C10	DDAC-C12	DDAC-C14	DDAC-C16	DDAC-C18
Juni 2004					
KA (1) Zulauf gesamt	14	1,3	0,21	0,29	1,4
KA (1) Ablauf	0,024	< BG	n.n.	< BG	0,026
KA (2) Zulauf gesamt	13	n.a.	0,035	1,1	5,9
KA (2) Zulauf filtriert	3,4	7,2	< BG	0,41	1,7
KA (2) Ablauf	0,85	0,016	n.n.	0,060	0,21
KA (3) Zulauf filtriert	0,38	0,015	<BG	0,12	0,32
KA (3) Ablauf	0,027	0,012	<BG	0,017	0,054
KA (4) Zulauf filtriert	1,5	0,063	0,021	0,13	0,49
KA (4) Ablauf	0,025	n.n.	n.n.	< BG	0,028
KA (5) Zulauf gesamt	15	0,068	1,7	0,40	2,0
KA (5) Zulauf filtriert	6,1	0,038	1,3	0,28	1,2
KA (5) Ablauf	0,078	< BG	0,26	0,024	< BG
September 2004					
KA (1) Zulauf gesamt	30	1,6	0,21	0,17	2,4
KA (1) Zulauf filtriert	11	0,46	0,28	0,53	1,5
KA (1) Ablauf	0,096	0,078	0,070	0,083	0,096
KA (2) Zulauf gesamt	18	0,17	0,12	1,2	4,0
KA (2) Zulauf filtriert	4,5	0,042	0,095	0,53	1,2
KA (2) Ablauf	0,27	0,080	0,053	0,080	0,12
KA (5) Zulauf gesamt	41	0,22	0,10	1,1	3,5
KA (5) Zulauf filtriert	18	0,16	0,075	0,46	1,2
KA (5) Ablauf	0,47	0,16	0,16	0,17	0,12
NG	0,006	0,006	0,006	0,006	0,011
BG	0,012	0,011	0,011	0,011	0,022

n.a. nicht auswertbar

Tab. 44: Ergebnisse BAC Abwasser [$\mu\text{g/l}$]

	BAC-C12	BAC-C14	BAC-C16	BAC-C18
Juni 2004				
KA (1) Zulauf gesamt	130	39	0,86	0,36
KA (1) Ablauf	0,15	0,052	< BG	n.n.
KA (2) Zulauf gesamt	48	16	2,4	1,7
KA (2) Zulauf filtriert	10	4,6	0,68	0,60
KA (2) Ablauf	0,89	0,61	0,16	0,085
KA (3) Zulauf filtriert	1,6	0,48	0,086	0,055
KA (3) Ablauf	4,1	1,6	0,69	0,048
KA (4) Zulauf filtriert	48	22	0,67	0,13
KA (4) Ablauf	0,081	0,026	0,038	< BG
KA (5) Zulauf gesamt	24	13	0,78	0,57
KA (5) Zulauf filtriert	11	4,6	0,39	0,43
KA (5) Ablauf	0,14	0,098	0,026	< BG
September 2004				
KA (1) Zulauf gesamt	170	77	3,2	1,0
KA (1) Zulauf filtriert	47	22	1,7	0,45
KA (1) Ablauf	0,17	0,15	0,11	0,090
KA (2) Zulauf gesamt	57	26	1,9	1,3
KA (2) Zulauf filtriert	12	4,3	0,33	0,32
KA (2) Ablauf	0,4	0,27	0,13	0,095
KA (5) Zulauf gesamt	51	25	0,66	0,69
KA (5) Zulauf filtriert	22	11	0,54	0,49
KA (5) Ablauf	1,1	0,86	0,31	0,23
NG	0,006	0,006	0,006	0,006
BG	0,012	0,012	0,012	0,011

Vergleich mit der internationalen Literatur:

In den letzten 20 Jahren wurden Zuläufe auf kationische Tenside mittels der Disulfidblau Methode in ihrer Gesamtheit erfasst, wobei Konzentrationen zwischen 0,7 und 2,4 mg/l detektiert wurden (OSBURN, 1982; GERIKE et al.; 1994; TOPPING et al.; 1982). In den Abläufen wurden in diesen Studien zwischen 0,03 bis 0,27 mg/l nachgewiesen.

In Abbildung 29 sind die Ergebnisse der analysierten filtrierten Zulauf und Ablaufkonzentrationen aller fünf beprobten Kläranlagen dargestellt. Auffällig ist, dass teilweise deutliche Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Beprobungen im Juni und August zu verzeichnen sind. Dies kann auf die Witterung zur Zeit der Probenahme zurückgeführt werden. Da während der Beprobung im Juni eine Starkregenperiode geherrscht hat, ist eine starke Verdünnung der Substanzkonzentrationen möglich. Im August hingegen wurde die Beprobung in einer Trockenwetterphase durchgeführt. Deutlich wird, dass die Konzentrationshöhen mit zunehmender Kettenlänge der Spurenstoffe abnehmen, für die Dialkylammoniumchloride finden sich die höchsten Konzentrationen bei einer Kettenlänge von C-10 sowohl im Zu-, wie auch Ablauf, bei den Benzalkoniumchloriden ist eine signifikante Abnahme des Konzentrationsbereiches ab einer Kettenlänge C-16 zu beobachten. Dies

deutet auf einen bereits vorangehende Reduktion der Kettenlänge im Kanal hin bzw. auf die vermehrte Anwendung von Substanzgruppen mit kurzen Kettenlängen. Hinsichtlich des Unterschiedes zwischen Zu- und Ablaufkonzentrationen kann von einer Entfernung im Zuge der Abwasserreinigung ausgegangen werden. Aufgrund des hohen Adsorptionspotentials der untersuchten Stoffe, das im Kapitel 6.2.4 näher erörtert wird, muss mit einer sehr hohen Anlagerung dieser Stoffe an den Belebtschlamm gerechnet werden. Das bedeutet, dass der Großteil der Substanzen mit dem Überschussschlamm aus der Kläranlage entfernt wird, was sich in den reduzierten Ablaufkonzentrationen widerspiegelt.

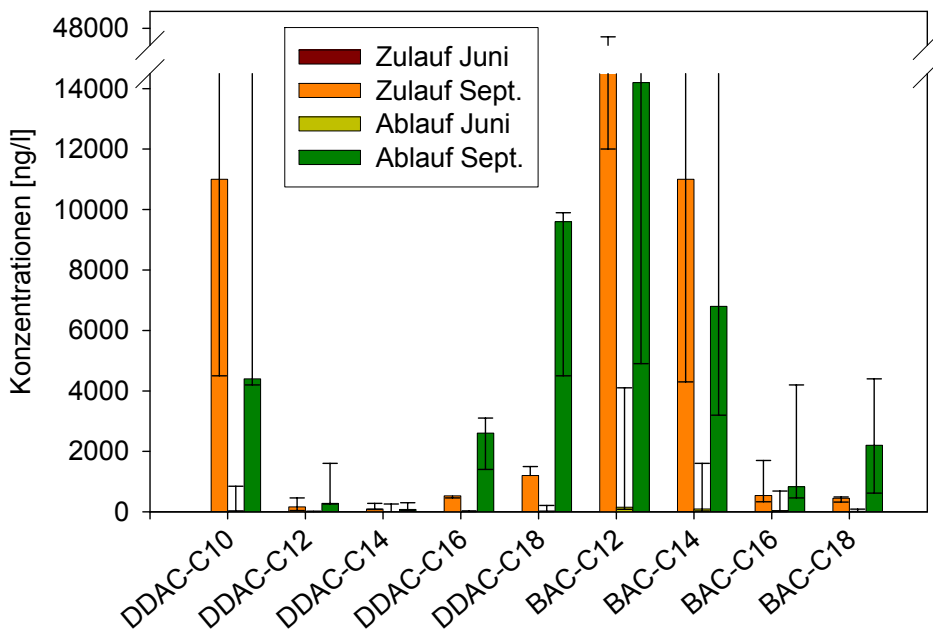


Abb. 29: QAV Konzentrationen von Zulauf und Ablauf der flüssigen Phase aller beprobten Kläranlagen, dargestellt als Median-, Maximum- und Minimum-Werte

Klärschlamm

Aufgrund der hohen Adsorptionskraft der QAVs wurden Klärschlämme in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Es wurden insgesamt 6 Belebtschlämme von drei kommunalen Kläranlagen auf die ausgewählten Leitsubstanzen untersucht. Einzelkonzentrationen von über 25 mg/kg konnten im Klärschlamm bestimmt werden. Damit wurden ähnliche Konzentrationsniveaus wie beim Nonylphenol (Hauptmetabolit der Nonylphenoethoxylate – ein nicht ionisches Tensid) detektiert. Bildet man die Summe aller neun untersuchten Einzelsubstanzen werden zwischen 21 und 96 mg/kg QAV im kommunalen Klärschlamm nachgewiesen. Die Summe der QAVs liegt somit höher als bei den Nonylphenoethoxylaten, da Nonylphenol durch den Abbau der NPEO den höchsten Beitrag zu der Summe der NPEOs liefert.

Tab. 45: Ergebnisse DDAC Klärschlamm [$\mu\text{g}/\text{kg TM}$]

	DDAC-C10	DDAC-C12	DDAC-C14	DDAC-C16	DDAC-C18
Juni 2004					
KA 1	4.400	1.600	300	1.400	4.500
KA 2	27.000	260	36	3.100	9.600
KA 5	4.200	280	77	2.600	9.900
September 2004					
KA 1	2.400	1.200	610	1.300	4.900
KA 2	13.700	1.000	1.000	4.700	18.800
KA 5	3.700	810	460	2.900	11.600
NG	0,2	0,2	0,3	0,5	1,0
BG	0,7	0,7	1,1	1,7	3,5
MW	9.233	858	414	2.667	9.883
Median	4.300	905	380	2.750	9.750
Min	2.400	260	36	1.300	4.500
Max	27.000	1.600	1.000	4.700	18.800

 Tab. 46: Ergebnisse BAC Klärschlamm [$\mu\text{g}/\text{kg TM}$]

		BAC-C12	BAC-C14	BAC-C16	BAC-C18
Juni 2004					
KA 1	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	14.200	6.800	460	620
KA 2	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	25.200	22.600	4.200	4.400
KA 5	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	4.900	3.200	830	2.200
September 2004					
KA 1	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	6.700	4.000	270	360
KA 2	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	1.800	8.900	3.200	5.000
KA 5	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	2.700	2.100	480	820
NG	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	0,3	0,3	0,2	0,5
BG	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	1,1	1,1	0,8	1,8
MW		9.250	7.933	1.573	2.233
Median		5.800	5.400	655	1.510
Min		1.800	2.100	270	360
Max		25.200	22.600	4.200	5.000

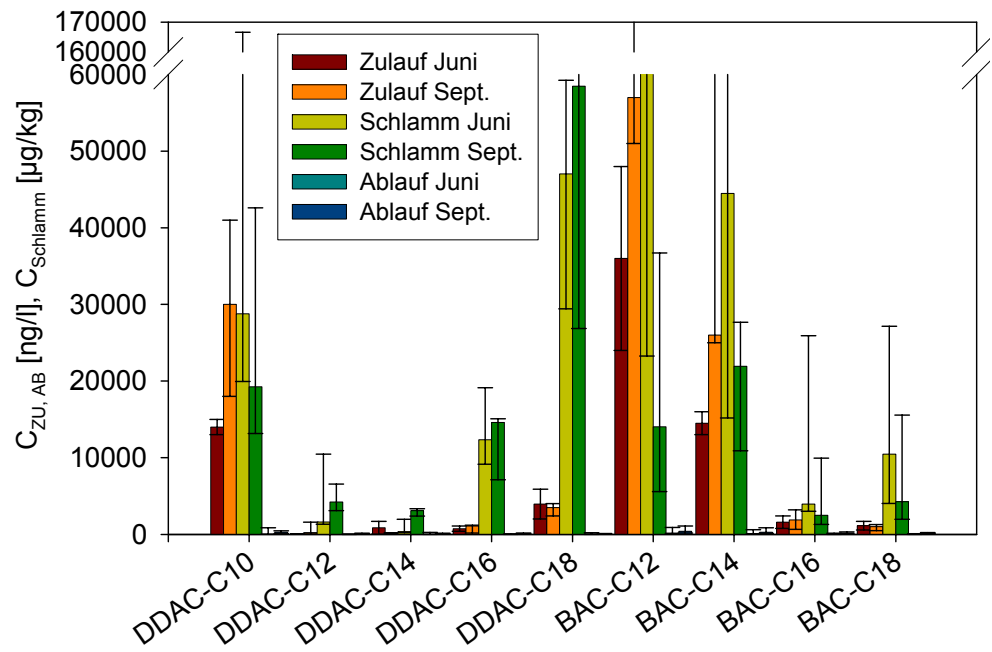


Vergleich mit der internationalen Literatur:

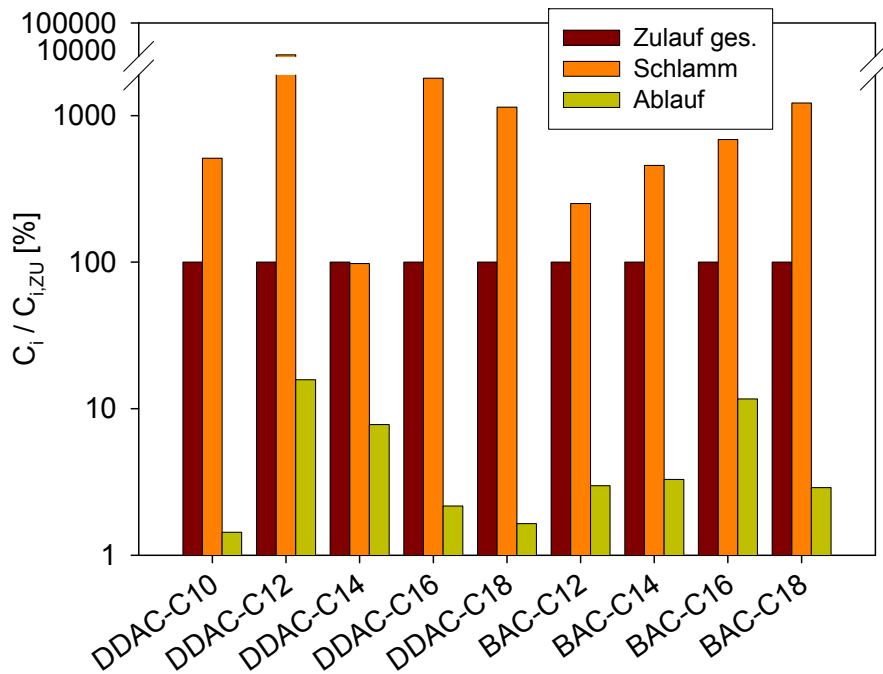
OSBURN (1982), GERIKE et al. (1994) und TOPPING et al. (1982) untersuchten Klärschlamm, wobei sie zwischen 0,4 und 3,7 mg/kg DBAS feststellten. FERNÁNDEZ et al. (1996) fanden Konzentrationen von DDAC in Klärschlammproben aus den Jahren 1991 bis 1994 zwischen 150 - 5.870 mg/kg. Bis Anfang der 90er Jahre war DDAC der wichtigste Wirkstoff in Weichspülmitteln und wurde durch die leichter abbaubaren Esterquats ersetzt. Die Umweltkonzentrationen von DDAC waren daher vor der Umstellung auf Esterquats bedeutend höher als im Untersuchungszeitraum der vorgelegten Studie.

Die im Belebtschlamm analysierten Konzentrationen sind in Abbildung 30 ersichtlich. Die obere Grafik zeigt die während den beiden Probenkampagnen analysierten Konzentrationen der QAVs als Medianwerte mit den maximal und minimal Werten. Die untere Darstellung beschreibt die prozentuelle Verteilung der Mittelwerte aus Belebtschlamm und Ablaufkonzentrationen bezogen auf 100 % Gesamtzulauf. Für die Darstellungen sind die Konzentrationen drei verschiedener Kläranlagen ausgewertet. Im Belebtschlamm wurden die höchsten Konzentrationen gemessen. Nur die Messwerte des Dialkylammoniumchlorids C10 zeigten im September geringere Messwerte als im Zulauf. Die Ablaufkonzentrationen lagen bei den drei untersuchten Kläranlagen 1, 2 und 5 sowohl deutlich unterhalb der Zulaufergebnisse, als auch der Belebtschlammwerte.

Für eine vergleichbare Darstellung wurden die Belebtschlammkonzentrationen [$\mu\text{g}/\text{kg}$] auf die zugehörigen Trockensubstanzwerte [g/l] der Beprobung der entsprechenden Kläranlage bezogen, wodurch eine einheitliche Darstellungsmöglichkeit in [ng/l] gegeben ist. In der prozentuellen Darstellung wird nochmals der große Unterschied zwischen Zulauf, Belebtschlamm und Ablaufkonzentrationen verdeutlicht. Die hohen Konzentrationen der QAVs, die im Belebtschlamm aufscheinen, ist auf die Adsorption an die feste Matrix zurückzuführen (vgl. Kapitel Adsorption 6.2.4), was die Relevanz dieser Stoffe im Belebtschlamm aufzeigt.



a)



b)

Abb. 30: a) QAV Konzentrationen Zulauf, Ablauf und Belebtschlamm der Kläranlagenbeprobungen der Kläranlagen 1, 2 und 5, dargestellt als Median-, Maximum- und Minimumwerte in [%]; b) Mittelwerte von Zulauf, Ablauf und Belebtschlamm bezogen auf 100 % Zulauf

Die Entfernung zwischen Gesamtzulauf und Ablauf liegt für die Kläranlagen 1, 2 und 5, während der Beprobung I im Juni bei durchschnittlich 95 % und im August bei rund 85 %. Bei Betrachtung der Reduktion allein in der flüssigen Phase der filtrierten Zulauf- und Ablaufkonzentration wurden Entfernungen bestimmt (vgl. Abbildung 30), die im Mittel für alle Kläranlagen zwischen 66 % und 99 % liegen. Zwischen den fünf Kläranlagen selbst konnte kein signifikanter Unterschied bezüglich der Entfernungen festgestellt werden, einzig die Kläranlage 5 wies bei der Beprobung I teilweise geringere Reduktionen in der flüssigen Phase auf. Aus der Grafik ist ersichtlich, dass die geringsten Entfernungen für das Dialkylammoniumchlorid C14, und bei der Beprobung II ähnlich niedrige Reduktionen auch für die Benzalkoniumchloride C16 und C18 ermittelt wurden. Der Vergleich der beiden Beprobungen ließ erkennen, dass während der Beprobung I höhere Reduktionen aus der flüssigen Phase stattfanden, als im Zeitraum der Beprobung II.

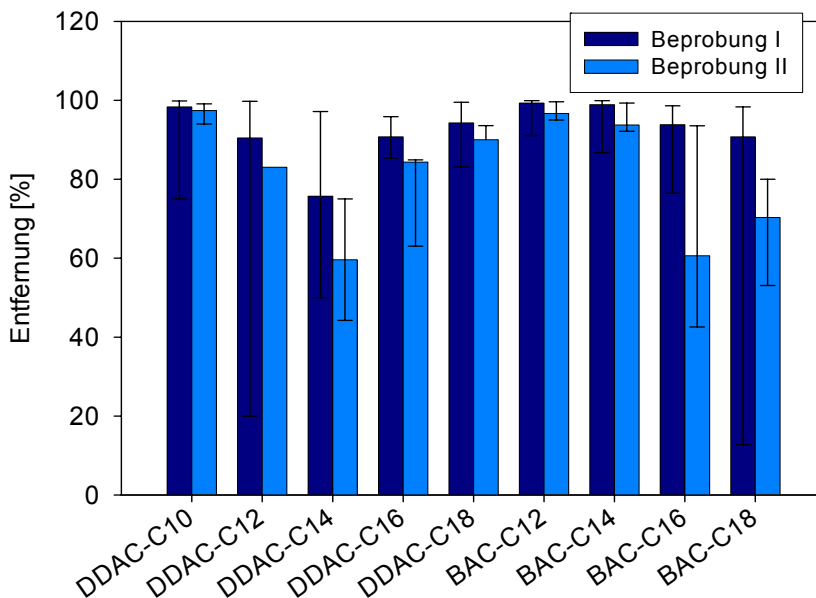


Abb. 31: Entfernung der QAVs aus der flüssigen Phase für die beiden Beprobungen, in [%] dargestellt.

6.2.4 Adsorption

Adsorptionsprozesse spielen in der Abwasserreinigung eine wichtige Rolle, da viele Verbindungen einerseits zuerst adsorptiv an den Belebtschlamm gebunden werden, bevor sie enzymatisch abgebaut werden, andererseits können zahlreiche im Wasser gelöste Substanzen an den Belebtschlamm adsorbieren und in der Folge auf diese Weise mit dem Überschussschlamm aus dem System entfernt werden. Die Adsorptionsfähigkeit eines Stoffes ist von den Eigenschaften des Adsorbens (z.B. Belebtschlamm) und denen des Adsorbats (z.B. QAVs) abhängig. Vor allem Stoffe mit geringer Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit und Polarität, sowie zunehmendem Molekulargewicht steigern die Fähigkeit des Adsorptionsverhaltens.

Material und Methoden

Die Bestimmung der spezifischen Adsorptionskennwerte wurde anhand der Analysergebnisse aus den beiden Beprobung der fünf Kläranlagen durchgeführt.

Spezifische Adsorptionskoeffizienten

Zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens der untersuchten Substanzen wurde der K_D -Verteilungskoeffizient herangezogen. Dieser gibt das Verhältnis einer gelösten Testsubstanz im Adsorbens (Belebtschlamm) und in der wässrigen Phase an. Je größer der K_D -Wert einer Substanz ist desto größer seine Affinität zum Adsorbens bzw. desto größer ist das Adsorptionspotential des Adsorbens bezogen auf die Testsubstanz (OECD/OCDE, 2000).

Die Bestimmung des K_D -Wertes wurde wie in Gleichung 2 beschrieben durchgeführt. Der K_D -Wert beschreibt dabei die Anlagerung der untersuchten Substanz an das Adsorbens ohne näher dessen Charakteristik zu beachten.

$$K_D = \frac{x_i}{s_i} \quad [l/kg] \quad \text{Gleichung 2}$$

x_i an das Adsorbens gebundenes Adsorbat [$\mu\text{g/kg}$]

s_i gelöste Konzentration in der wässrigen Phase [ng/l]

Um in der Folge die Charakteristik des Belebtschlammes in die Beurteilung des Adsorptionsverhaltens miteinzubeziehen, wurde die organische Fraktion des Belebtschlammes gesondert betrachtet. Da bei ausreichender mechanischer Reinigung und simultaner Phosphorfällung in der Kläranlage die anorganische Fraktion des Belebtschlammes hauptsächlich aus Fällmittelprodukten mit einem geringem Adsorptionspotential besteht (Clara, 2005), wurde der organische Anteil als relevant erachtet und der K_{OM} -Wert berechnet. Der organische Anteil des Adsorbens (f_{OM}) bestimmt das Verhältnis zwischen K_D und K_{OM} .

$$K_{OM} = \frac{K_D}{f_{OM}} \quad [l/kg] \quad \text{Gleichung 3}$$

f_{OM} oTS/TS []

Für die Risikoabschätzung im Zuge eines „Environmental Risk Assessments“ wird zur Beschreibung der Adsorption in Böden vielfach auf den K_{OC} -Wert verwiesen. Dabei wird der K_D -Wert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff des Adsorbens (f_{OC}) bezogen (vgl. Gleichung 4). Durch die Normierung auf den organischen Kohlenstoff wird ein Vergleich der Adsorptionskennwerte der einzelnen Substanzen möglich.

$$K_{OC} = \frac{K_D}{f_{OC}} \quad [l/kg] \quad \text{Gleichung 4}$$

f_{OC} TOC/TS []

Für die Bestimmung des K_{OC} -Wertes wurde der Berechnung ein f_{OC} -Wert von 35 % für den Gehalt an organischem Kohlenstoff zugrunde gelegt.

Ergebnisse

Aus den bei den Kläranlagenbeprobungen ermittelten Analysenwerten von Zulauf, Belebtschlamm und Ablauf wurden die spezifischen Adsorptionskoeffizienten (K_D , K_{OM} , K_{OC}) ausgewertet. Die berechneten K_D -Koeffizienten aus den beiden Beprobungen sind als Medianwerte in Abbildung 32 dargestellt. Die Adsorptionskennwerte für die Dialkylammoniumchloride zeigen für die beiden Untersuchungskampagnen gute Übereinstimmungen, während die Benzalkoniumchloride, vor allem bei BAC-C12, BAC-C16 und BAC-C18, stärkere Unterschiede zwischen den K_D -Wertebereichen erkennen ließen. Für alle Testsubstanzen wurden sehr hohe Adsorptionskennwerte ermittelt, bei den DDACs liegen die K_D -Werte jeweils über 2500 l/kg ($\log K_D$ 3,4), bei den BACs jeweils über 3500 l/kg ($\log K_D$ 3,5). Die K_D -Wertebereiche liegen für die DDACs im Mittel zwischen 17.291 l/kg und 104633 l/kg (\log 4,03 – \log 4,96), für die BACs zwischen 3565 l/kg und 169231 l/kg (\log 3,55 – \log 5,23). Die geringsten K_D -Werte wurden für DDAC-C14 mit 2875 l/kg, BAC-C12 mit 4500 l/kg und BAC-C18 mit 3565 l/kg festgestellt.

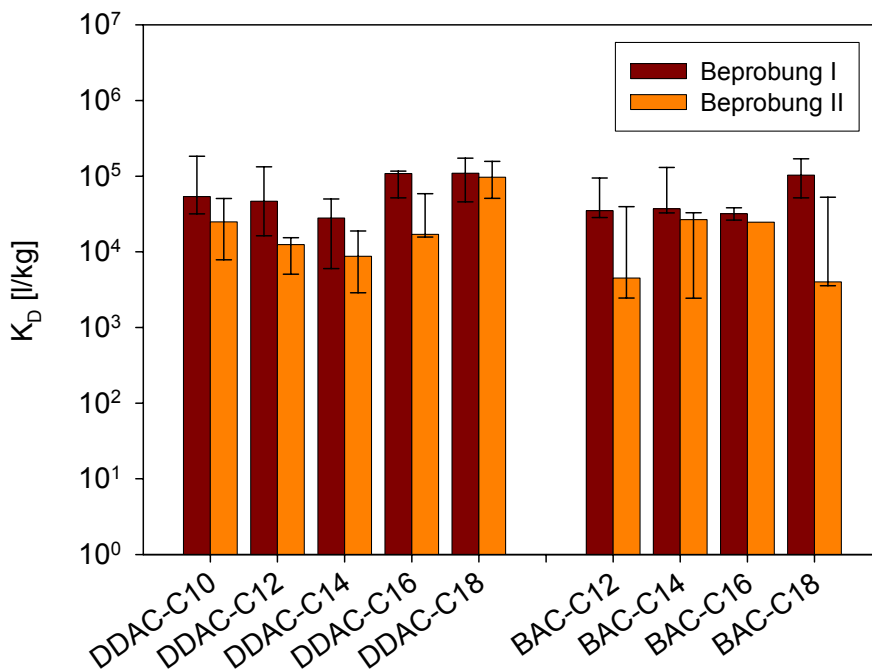


Abb. 32: Spezifischer Adsorptionskoeffizient K_D (Median, Maximum, Minimum) der beiden Beprobung im Juni und August für die QAV-Substanzen

Die jeweiligen K_{OM} -Werte mit partieller Berücksichtigung des organischen Anteils des Adsorbens sind in Abbildung 33 ersichtlich. Die für die Berechnung herangezogenen f_{OM} -Werte lagen für die drei Kläranlagen 1, 2 und 5 zwischen 0,71 und 0,74 bei Beprobung I sowie 0,66 und 0,72 bei Beprobung II. Die K_{OM} -Werte sind durchwegs höher als die K_D -Werte, da hier die organische Matrix als Charakteristikum des Adsorbens berücksichtigt wird. Der geringste K_{OM} -Wert liegt für die DDACs bei 4346 l/kg (log 3,64), der Maximalwert beträgt 255650 l/kg (log 5,41). Für die BACs wurden die Adsorptionskoeffizienten K_{OM} zwischen 3138 l/kg (log 3,73) und 239954 l/kg (log 5,38) ermittelt. Es ist somit zwischen den beiden Substanzgruppen kein deutlicher Unterschied erkennbar, wie bereits beim K_D -Wert festgestellt wurde.

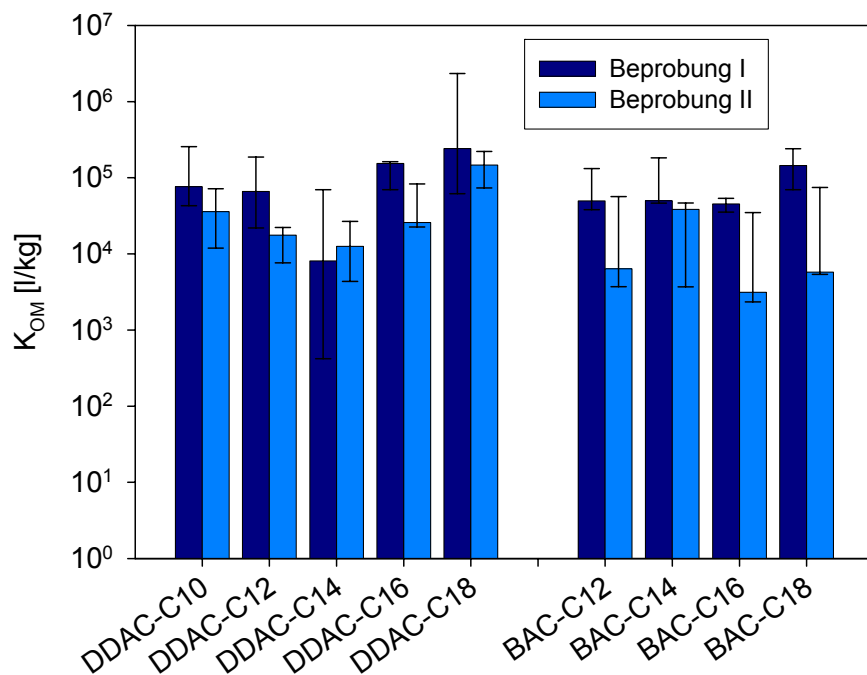


Abb. 33: Spezifischer Adsorptionskoeffizient K_{OM} (Median, Maximum, Minimum) bezogen auf den organische Anteil des Adsorbens der beiden Beprobung im Juni und August für die QAV-Substanzen

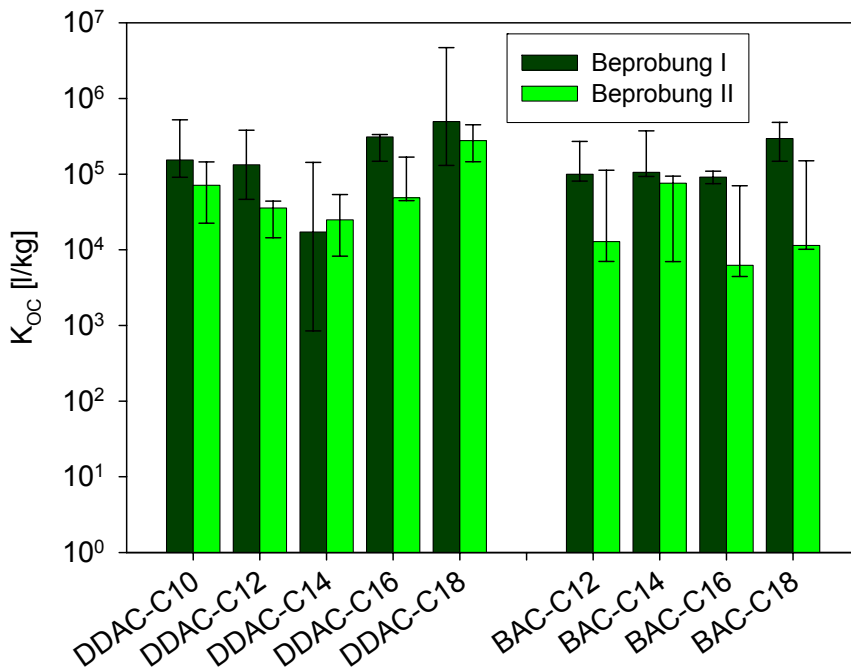


Abb. 34: Spezifischer Adsorptionskoeffizient K_{OC} (Median, Maximum, Minimum) bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Adsorbens der beiden Beprobung im Juni und August für die QAV-Substanzen

Bei der Ermittlung der K_{OC} -Werte (Abbildung 34) wurden für die DDACs und BACs ähnliche Wertebereiche errechnet. Der Größenbereich der K_{OC} Wert liegt bei den DDACs zwischen 8214 l/kg (log 3,91) und 523810 l/kg (log 5,72), wobei die niedrigsten Adsorptionskoeffizienten bei DDAC-C14 zu verzeichnen waren. Die Gruppe der BACs wies Koeffizienten im Bereich von 4424 l/kg (log 3,65) bis 295238 l/kg (log 5,68) auf.

In der nachfolgenden Tabelle 47 sind die ermittelten Adsorptionskennwerte zusammenfassend dargestellt. Die spezifischen Adsorptionskennwerte sind als Mittelwerte angeführt, während bei den log K-Werten die berechneten Größenbereiche (Min/Max) dargestellt werden.

Tab. 47: Adsorptionskennwerte K_D , $\log K_D$, K_{OM} , $\log K_{OM}$, K_{OC} und $\log K_{OC}$ für die untersuchten Substanzen

	KD	log KD	KOM	log KOM	KOC	log KOC
Dialkylammoniumchloride						
DDAC-C10	58.760	3,90-5,26	82.396	4,08-5,41	167.884	4,35-5,72
DDAC-C12	38.200	3,70-5,12	53.573	3,88-5,27	104.303	4,16-5,58
DDAC-C14	17.291	3,46-4,70	24.272	3,64-4,84	49.404	3,91-5,15
DDAC-C16	61.356	4,19-5,07	86.210	4,35-5,21	148.460	4,65-5,52
DDAC-C18	104.633	4,66-5,24	148.788	4,79-5,38	298.952	5,12-5,69
Benzalkoniumchloride						
BAC-C12	40.379	3,65-4,98	56.566	3,80-5,12	115.367	3,85-5,43
BAC-C14	52.020	4,43-5,12	72.703	4,58-5,26	131.366	3,84-5,57
BAC-C16	30.280	4,39-4,58	34.403	4,54-4,73	53.102	3,65-5,04
BAC-C18	64.088	3,55-5,23	89.888	3,73-5,38	123.026	

Zusammenfassung

Zusammenfassend wird festgehalten, dass die untersuchten QAVs ein sehr großes Adsorptionspotential aufweisen, dies bestätigt die Ausführungen von Boethling (1984), wo die Entfernung im Zuge der Abwasserreinigung vor allem durch die Sorption an den Schlamm als durch Abbauvorgänge beschrieben wird. Die berechneten spezifischen Adsorptionskoeffizienten bestätigen die hohe Affinität der Substanzen zum Adsorbens Belebtschlamm. Deshalb stellt der Belebtschlamm und in weiterer Folge der Überschussschlamm einen wichtigen Entfernungspfad für die Testsubstanzen dar. Es kann somit angenommen werden, dass die Substanzen sich im Klärschlamm anreichern und vor allem für die weitergehende Schlammbehandlung von großer Bedeutung sind. Die über die Analysenwerte bestimmten Entfernungen lagen im Mittel bei 95 % bei Beprobung I und 85 % bei Beprobung II. Diese Ergebnisse weisen auf eine sehr gute Reduktion bei der biologischen Abwasserbehandlung hin, wobei aber davon ausgegangen werden kann, dass der Großteil der entfernten Substanzen im Klärschlamm adsorbiert und auf diesem Weg aus der flüssigen Phase entfernt wird.

6.2.5 Kompilatorische Ermittlung von in der Primärliteratur vorliegenden Daten zum Verhalten in der Kläranlage

Als Grundlage für die geplanten Untersuchungen wurde eine Literaturrecherche zum Thema der quaternären Ammoniumverbindungen durchgeführt. Das Ziel der Literaturstudie ist einerseits, realistische Konzentrationsbereiche für die vorgesehenen Laborversuche (Hemmwirkung und Respirationsversuche) zu erhalten und damit geeignete Versuchsansätze abschätzen zu können. Im Weiteren sollen die Ergebnisse bei der Ausarbeitung der vorliegenden Untersuchungen eingebracht werden. Grundsätzlich werden folgende Themen der Recherche zugrunde gelegt, Vorkommen, Anwendung, Verhalten und Spezifikation der ausgewählten Substanzen im Abwasserreinigungsprozess.

Vor allem das Vorkommen der Substanzen im Zu- und Ablauf, sowie Belebtschlamm von Kläranlagen ist von großem Interesse. Obwohl in mehreren Literaturstellen Informationen zu Analyse und Risiko der quaternären Ammoniumverbindungen aufscheinen, werden über Konzentrationsbereiche in der kommunalen-



Abwasserreinigung kaum/keine Angaben angeführt. Kümmerer et al. (1997) detektierten im Abwasser von europäischen Spitälern zwischen 0,05 und 6,03 mg/l Benzalkoniumchlorid, der untere Wertebereich deckt sich mit jenen Konzentrationswerten, die bei den im Zuge des Projektes analysierten Zuläufen für Kläranlagen.

Hinsichtlich des Verhaltens von QAVs in Kläranlage und von ihnen ausgehenden Hemmwirkungen ist eine Veröffentlichung von Boethling (1984) zu nennen. Dabei wird der hemmende Einfluss der QAVs auf die Nitrifikation und ihre hohe Sorptionsfähigkeit beschrieben.

6.2.6 Schlussfolgerungen

Die Versuche zur Hemmwirkung der QAVs haben gezeigt, dass sowohl eine Akuthemmung der Kohlenstoffatmung als auch der Stickstoffatmung nicht ausgeschlossen werden können. Die Beeinflussung ist für die untersuchten Benzalkoniumchloride höher einzuschätzen als für die Dimethylalkylammoniumchloride. Grundsätzlich muss mit einer akuten Hemmwirkung bei Konzentrationen gerechnet werden, die über jenen in diesem Projekt analysierten Zulaufkonzentrationen (0,011 µg/l-170 µg/l) liegen. Hinsichtlich der chronischen Hemmung der QAVs, ließ sich ebenfalls eine Beeinflussung der Nitrifikation erkennen. Auch in diesem Fall lagen die maßgebenden Konzentrationsbereiche (> 1 mg/l) jedoch deutlich über den ermittelten Zulaufwerten der untersuchten Kläranlagen. Die Hemmung trat für die zweite Stufe der Nitrifikation, der Oxidation von NO₂-N zu NO₃-N auf. Dies ist vor allem für jene Anlagen von Bedeutung, die nur über Nitrifikation verfügen und nicht auf Stickstoffentfernung ausgelegt sind. Dann besteht die Gefahr eines erhöhten NO₂-N Austrages über den Ablauf in den Vorfluter. Eine Beeinflussung des Kohlenstoffabbaues als auch der Denitrifikation wurde nicht festgestellt.

Bei der Ermittlung der Stoffcharakteristika wurde ein sehr hohes Adsorptionspotential der QAVs für Belebtschlamm beobachtet. Das führt zu dem Schluss, dass die Substanzen, wie auch die Kläranlagenbeprobungen gezeigt haben, wohl eine sehr hohen Entfernungsrates aus der flüssigen Phase des gereinigten Abwassers aufweisen, aber die Substanzen hauptsächlich im Belebtschlamm angelagert sind. Daher muss mit einer Entfernung der QAVs über den Überschussschlamm gerechnet werden und mit möglichen Desorptionserscheinungen während der weitergehenden Schlammbehandlung.

7 WIRKUNGSANALYSE

7.1 Einleitung

Ziel der Studie war es, die für Quaternären Ammoniumverbindungen (QAVs) bekannten ökotoxikologischen Wirkungen auf Lebewesen in Gewässern umfassend zu charakterisieren. Dazu wurden sowohl Versuche mit ausgewählten QAVs an einer Reihe repräsentativer aquatischer Kleinlebewesen durchgeführt (Experimenteller Ansatz) als auch die verfügbare Literatur kompilatorisch erfasst und strukturiert analysiert (Theoretischer Ansatz).

Im experimentellen Ansatz wurden Modellversuche mit zwei QAV-Testsubstanzen an vier biologischen Testsystemen durchgeführt.

Die in den Biotests eingesetzten Modelltestsubstanzen waren:

- **Benzalkoniumchlorid** und
- **Dimethylditetradecylammoniumbromid**

Die durchgeführten Biotestverfahren waren:

- **Grünalgen**-Vermehrungshemmtest mit *Pseudokirchneriella subcapitata*
- **Ciliaten**-Vermehrungshemmtest mit *Tetrahymena thermophila*
- **Rotatorien**-Vermehrungshemmtest mit *Brachionus calyciflorus* und
- **Daphnien**-Immobilisationstest mit *Daphnia magna*

Die Auswahl der Modellsubstanzen erfolgte in Abstimmung mit den anderen Projektmodulen. Die Auswahl der Biotestverfahren erfolgte auf Grundlage von Datenbankrecherchen mit dem Ziel Informationsdefizite auszugleichen. Zur Anwendung kamen standardisierte Mikrobiotests in Einzelsubstanzversuchen mit dem Ziel ein Höchstmaß an Reproduzierbarkeit und Durchführbarkeit zu gewährleisten.

Im theoretischen Ansatz wurde eine umfassende Erfassung und Auswertung wissenschaftlicher Veröffentlichungen zur Aquatischen Ökotoxizität von QAVs zunächst ohne substanzbezogene Einschränkungen durchgeführt. Grundlage der Struktur der Datensammlung und des Bewertungsschemas bildeten existierende Datenbanken (AQUIRE, ECETOX) und einschlägige Publikationen (z.B., Brown et al. 2001; Hutchison et al. 1998a, 1998b; Klimisch et al. 1997; Länge et al. 1998; Mark & Solbe 1998; Solbe et al. 1998). In Abstimmung mit den anderen Projektmodulen wurde die Literaturzusammenfassung schliesslich auf folgende Quaternäre Ammoniumverbindungen (inklusive ihrer Synonyme wie in Kapitel 2) beschränkt.

Benzalkoniumchloride: Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid, Benzyltrimethyldecylammoniumchlorid, Benzyltrimethyldecylammoniumchlorid, Miristalkoniumchlorid, Cetalkoniumchlorid, Benzyltrimethylstearylammoniumchlorid Monohydrat.

Dialkyldimethylammoniumchloride: Dimethylditetradecylammoniumchlorid, Dihexadecyldimethylammoniumchlorid, Dihexadecyldimethylammoniumchlorid



Dimethyldioctadecylammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Didodecyldimethylammoniumchlorid.

7.2 Material und Methoden

7.2.1 Testsubstanzen

Zur Prüfung gelangten in Abstimmung mit den anderen Projektmodulen zwei Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzalkoniumchlorid und Dimethylditetradecylammoniumbromid, sowie als Referenzprüfsubstanz Kaliumdichromat. Eine genaue Charakterisierung der Substanzen findet sich in Tabelle 48.

Tab. 48: Charakterisierung der Testsubstanzen

Benzalkoniumchlorid (BAC)	
	BAC C12 (ca. 60 %) BAC C14 (ca. 40 %) BAC C16 (< 1 %)
Hersteller	Sigma - Aldrich
CAS Nr.	8001-54-5
EC Nr.	2641516
Charge	033K2544
Formel	Hauptsächlich $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2C_7H_7Cl$
Reinheit	≥ 95,0
Synonyme	Alkylbenzoldimethylammoniumchlorid Benzoldimethylalkylammoniumchlorid
Dimethylditetradecylammoniumbromid (DDAB-C14)	
Hersteller	Fluka
CAS Nr.	68105-02-2
EC Nr.	268-474-3
Charge	62009/1 1198
Formel	$C_{30}H_{64}BrN$
Reinheit	≥ 97,0
Synonyme	Ditetradecyldimethylammoniumbromid
Kaliumdichromat	
Hersteller	Merck
CAS Nr.	7778-50-9
EC Nr.	231-906-6
Charge	K32036965
Formel	$K_2Cr_2O_7$
Reinheit	≥ 99,5 %
Synonyme	Kaliumbichromat

7.2.2 Konzentrationsstufen und Replikationen

Alle Stammlösungen wurden mit sterilem, doppelt destilliertem Wasser hergestellt. Es wurden keine Lösungsvermittler verwendet. Um die Substanz Dimethylditetradecylammoniumbromid zu lösen, wurde das destillierte Wasser auf maximal 30°C erwärmt. Die getesteten Konzentrationsstufen und Anzahlen sequentieller Replikationen je Behandlung sind in Tabelle 50 dargestellt; weitere Testcharakteristika sind in den Tabellen 51 - 54 beschrieben.

Die mittlere relative Wiederfindungsrate (Quotient aus nomineller und aktueller Testkonzentration in Prozent) der Testsubstanzen betrug für BAC 78,3 % (n = 17; Standardfehler = 9,8; Lineare Regression $r^2 = 0,883$) und für DDAB-C14 34,5 % (n = 22; Standardfehler = 4,19; Lineare Regression $r^2 = 0,995$). Die chemischen Analysen auf BAC (als Summe BAC-C12 und BAC-14) und DDAB-C14 (als DDAC-C14) wurden vom Umweltbundesamt (Wien) mittels LC-MS/MS durchgeführt.

Tab. 49: Durchgeführte Hauptversuche

Testsubstanzen	Testkonzentrationen	Anzahl der Replikationen
Biotests	($\mu\text{g/l}$, nominell)	
BAC		
Grünalgen-Vermehrungshemmtest	0/10/18/32/100/320	4
Ciliaten-Vermehrungshemmtest	1.000/1.800/3.200/ 5.600/10.000	6
Rotatorien-Vermehrungshemmtest	0/30/100/320/1.000/ 3.200	5
Daphnien-Immobilisationstest	0/10/18/32/56/100	4
DDAB-C14		
Grünalgen-Vermehrungshemmtest	0/3,2/10/32/100/320	4
Ciliaten-Vermehrungshemmtest	0/5.600/10.000/18.000/ 32.000/50.000	5
Rotatorien-Vermehrungshemmtest	0/10/32/100/320/1.000	5
Daphnien-Immobilisationstest	0/10/18/32/56/100	4

7.2.3 Biotests

Die Durchführung der Biotests erfolgte am Labor für Ökotoxikologie der Veterinärmedizinischen Universität Wien. Alle Biotests wurden unter standardisierten und kontrollierten Bedingungen in Klimaschränken unter Einsatz von Toxkit-Biotests (Firma MicroBioTests Inc Nazareth, Belgien) mit Testorganismen aus standardisierten Ruhestadien durchgeführt. Eine Auflistung der allgemeinen Versuchsbedingungen und der Gültigkeitskriterien findet sich in den Tabellen 50 – 53. Die statistischen Auswertungen wurden mittels Excel Version X und SPSS Version X durchgeführt.

Tab. 50: Grünalgen-Vermehrungshemmtest

Allgemeine Versuchsbedingungen	
Prüforganismen	Pseudokirchneriella subcapitata Selenastrum capricornutum, Raphidocelis subcapitata
Synonyme	
Toxkit	ALGALTOXKIT FTM
Verfahrensrichtlinien	OECD (1984): OECD Chemicals Testing Guidelines. Section 2: Effects on Biotic Systems. 201 Alga, Growth Inhibition Test EC (1992): EC – Testing Methods Annex V - Part C: Ecotoxicity C.1-C.8. C3: Algal Inhibition Test: Directive 92/69/EEC, Official Journal L 383 A 1992, ATP 17th.
Testtyp	Chronisch, sublethal Süßwasser Phytoplankton
Ruhestadium	Algen immobilisiert in inerte Matrix („algal beads“)
Algendichte zu Expositionsbeginn	1*10 ⁴ /ml
Expositionsdauer	72 h
Wirkkriterium	Hemmung der Zellvermehrung Messung der Algenkonzentration bei sowie nach 24, 48 und 72 Stunden nach Expositionsbeginn als optische Dichte bei einer Wellenlänge von 670 nm mit einem Filterphotometer (Jenway 6062 Long Cell Colorimeter; Direktmessung in den Testgefäßen).
Ermittlung	10 cm Photometerküvette
Testgefäß	(10 cm „long cells“).
Volumen Testmedium je Gefäß	25 ml
Anzahl Vorversuche	1
Anzahl Hauptversuche	mindestens 4
Abstufung der Konzentrationsstufen	logarithmisch
Anzahl paralleler Replikationen	3 je Behandlung
Verdünnungsmedium	Algenkulturmedium nach OECD Guideline 201
Beleuchtung	8000 Lux an der Küvettenoberfläche (Dauerlicht)
Gültigkeitskriterien	
Temperatur	23°C ± 2 °C
pH-Wert	± 1,5
Wachstumsrate in der Kontrollgruppe	16-fache Erhöhung der anfänglichen Zellzahl
Referenz-Testsubstanz	Kaliumdichromat
Sensibilität gegenüber Kaliumdichromat	72 h - EBC50 = 0,34 mg/l

Tab. 51: Ciliaten-Vermehrungshemmtest

Allgemeine Versuchsbedingungen	
Prüforganismen	Tetrahymena thermophila Protozoa (Einzeller): Cilata (Wimpertiere)
Toxkit	PROTOXKIT FTM
Verfahrensrichtlinie	keine
Testtyp	Chronisch, subletal Süßwasser Zoobenthos
Ruhestadium	Stammkultur
Anzahl der Testorganismen zu Expositionsbeginn	100 /ml
Expositionsdauer	24 h
Wirkkriterium	Hemmung der Zellvermehrung Der Test basiert auf der Abnahme von Nährsubstrat im Testgefäß und deren Umwandlung in Ciliaten Biomasse. Durch den Abbau des Nährsubstrats verringert sich die Trübung der Suspension. Die Abbauhemmung durch die Testsubstanz wird durch optische Dichtemessung bei einer Wellenlänge von 436 nm quantifiziert.
Ermittlung	
Testgefäß	1 cm Photometerküvette
Volumen Testmedium je Gefäß	2 ml
Anzahl Parallelreplikationen	3 je Behandlung
Anzahl Vorversuche	1
Anzahl Hauptversuche	mindestens 4
Abstufung der Konzentrationsstufen	logarithmisch
Verdünnungsmedium	destilliertes Wasser
Medientausch	keiner
Beleuchtung	keine (dunkel)
Gültigkeitskriterien	
Temperatur	30°C ± 1 °C
Abnahme der optischen Dichte in der Kontrolle	> 75 %
Sensibilität gegenüber Kaliumdichromat	24 h - EC50 = 19 mg/l (15 - 24 mg/l)



Tab. 52: Rotatorien-Vermehrungstest

Allgemeine Versuchsbedingungen	
Prüforganismen	Brachionus calyciflorus Rotatoria (Rädertiere)
Toxkit	ROTOTOXKIT FTM CHRONIC
Verfahrensrichtlinie	ASTM (2004): E1440-91 Standard Guide for Acute Toxicity Test with the Rotifer Brachionus
Testtyp	Chronisch, subletal Aquatisch, limnisch, Zoobenthos
Ruhestadium	Dauereier Zum Schluf der Jungtiere aus den Dauereiern wurde diese für die Dauer von 16-18 Stunden bei 25 °C unter Dauerbeleuchtung (4000 Lux) in standardisiertem Medium inkubiert.
Testorganismen zu Expositionsbeginn	Der Testansatz erfolgte mit frisch geschlüpften Jungtieren, denen unmittelbar vor Expositionsbeginn für die Dauer von zwei Stunden eine Algen-suspension (Spirulina) als Futter zur Verfügung gestellt worden war.
Anzahl der Testorganismen zu Expositionsbeginn	1 je Testgefäß 8 je Behandlung
Expositionsdauer	48 h
Wirkkriterium	Hemmung der Vermehrung Zählung der lebenden (mobilen) Testorganismen pro Testgefäß nach 48 Stunden unter einem Auflicht-Stereomikroskop bei 10 bis 12 facher Vergrößerung.
Ermittlung	
Testgefäß	Mikrotiter-Platte
Volumen Testmedium je Gefäß	1 ml
Anzahl Parallelreplikationen	8 je Behandlung
Anzahl Vorversuche	1
Anzahl Hauptversuche	mindestens 4
Abstufung der Konzentrationsstufen	logarithmisch
Verdünnungsmedium	Mäßig hartes Wasser nach US EPA
Medientausch	keiner
Beleuchtung	keine (dunkel)
Futter währen der Exposition	Grünalgen-Suspension (Raphidocelis subcapitata)
Gültigkeitskriterien	
Temperatur	25°C ± 1 °C
Reproduktion	in mindestens 7 von 8 Kontrollgefäßen
Wachstumsrate r in den Kontrollen	≥ 0,7
Sensibilität gegenüber Kaliumdichromat	48 h - EC50 = 5 mg/l (3,5 - 6,5 mg/l)

Tab. 53: Daphnien-Immobilisationstest

Allgemeine Versuchsbedingungen	
Prüforganismen	Daphnia magna Crustacea (Krebstiere)
Toxkit	DAPHTOXKIT Ftm MAGNA OECD (1984): OECD Chemicals Testing Guidelines. Section 2: Effects on Biotic Systems. 202 Daphnia sp., Acute Immobilisation Test.
Verfahrensrichtlinien	EC (1992): EC-Testing Methods Annex V-Part C: Ecotoxicity C.1-C.8. C.2: Acute toxicity for Daphnia: Directive 92/69/EEC, Official Journal L 383 A 1992, ATP 17th.
Testtyp	Akut, letal Süßwasser Zooplankton
Ruhestadium	Dauereier (Ehippien) Zum Schlupf der Jungtiere aus den Dauereiern wurden diese für 3-4 Tage bei 20°C und unter Dauerbeleuchtung (6000 Lux) in standardisiertem Medium inkubiert.
Testorganismen zu Expositionsbeginn	Der Testansatz erfolgte mit frisch geschlüpften, maximal 24 Stunden alten Jungtieren, denen unmittelbar vor Expositionsbeginn für die Dauer von zwei Stunden eine Algensuspension (Spirulina) als Futter zur Verfügung gestellt worden war.
Anzahl der Testorganismen zu Expositionsbeginn	5 je Testgefäß 20 je Behandlung
Expositionsdauer	48 h
Wirkkriterium	Mortalität als Immobilisation Zählung der mobilen Testorganismen pro Testgefäß nach 24 und 48 Stunden mit Hilfe eines Leuchttisches.
Ermittlung	
Testgefäß	Mikrotiter-Platten
Volumen Testmedium je Gefäß	10 ml
Anzahl Parallelreplikationen	4 je Behandlung
Anzahl Vorversuche	1
Anzahl Hauptversuche	mindestens 4
Abstufung der Konzentrationsstufen	logarithmisch
Verdünnungsmedium	Daphnienkulturmedium nach EN/ ISO 6341
Medientausch	keiner
Beleuchtung	keine (dunkel)
Futter während der Exposition	keines
Gültigkeitskriterien	
Temperatur	20°C ± 1 °C
Sauerstoffkonzentration	≥ 2 mg O ₂ /l
Immobilisation in der Kontrollgruppe	< 10 %
Referenz-Testsubstanz	Kaliumdichromat
Sensibilität gegenüber Kaliumdichromat	48 h - EC ₅₀ = 0,76 mg/l

7.2.4 Literaturanalyse

Die Literaturdatenerfassung erfolgte in folgenden Arbeitsschritten:

- Literaturrecherche (inkl. Definition der Suchvariablen),
- Bibliographische Erfassung (Excel Datenblatt),
- Definition der ökotoxikologischen Datenbankvariablen,
- Reduktion des Datensatzes,
- Exzerption der zu den ökotoxikologischen Variablen in der Literatur verfügbaren Informationen (Excel Datenblatt),
- Harmonisierung und Synonymisierung der exzerpierten Daten

Die Recherchen wurden in Literatur-Datenbanken und Stoffbezogenen Datenbanken (Fakten-Datenbanken, Substanz-Datenbanken) durchgeführt, die über die Veterinärmedizinischen Universität, die Universität Wien oder über das Internet frei zugänglich waren (Anhang, Tabelle 55). Alle Recherchen erfolgten nach einem einheitlichen, im Vorfeld festgelegten Suchmuster (Anhang Tabelle 56). Für zwei nicht frei zugängliche europäische Stoffbezogenen Datenbanken ECETOC - EAT 3 und IUCLID geben Mark & Solbé (1998) bzw. Allanou et al. (1999) Einblicke in Struktur und Funktionsweise. Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden insgesamt 21 Literaturbezogene und 11 Stoffbezogene Datenbanken durchsucht.

196 Arbeiten wurden in diesem primären Schritt der Literatursuche ausgewählt. Von 161 am Institut für Aquatische Ökotoxikologie der Veterinärmedizinischen Universität Wien (zu über 95% auch digital) verwalteten Arbeiten wurde in einem zweiten Suchschritt die relevante Sekundärliteratur erfasst. Aus der Primärliteratur konnten 35 Arbeiten aufgrund der Publikationssprache (z.B. Polnisch, Chinesisch, Japanisch), fehlender Literaturangaben (Reports) oder aufgrund ihres Publikationsmodus (z.B. graue Literatur) nicht beschafft beziehungsweise in die weitere Literatursuche miteinbezogen werden. Insgesamt sind 525 Publikationen in die Literaturliste aufgenommen worden.

Die bibliografischen Informationen sind als Excel spreadsheet in digitaler Form verwaltet. Angaben zu Autoren, Titel, Zitat, Literaturtyp, Quelle oder Verwaltungstyp sind hier zusammengestellt (Anhang, Tabelle 57). Aus der globalen Literaturliste wurden nach definierten Kriterien (Anhang Tabelle 58) 160 zu exzerpierende Arbeiten ausgewählt.

Das Exzerpieren-Schema umfasste dabei 6 Kategorien (Anhang Tabelle 59). Eine Kategorie ermöglicht mittels zweifach abgesicherter ID die Zuordnung des Datensatzes zu den Originalarbeiten, eine Kategorie ist der Signatur sowie den Einschätzungen und Bemerkungen des Bearbeiters zugeordnet und 4 Kategorien (Substanz, Organismen, Experiment und Wirkstatistik & Ergebnisse) betreffen den Originalinhalt der bewerteten Publikationen. Diese 4 Kategorien umfassen insgesamt 45 Bewertungskriterien (Bewertungsfeldern), 4 Bemerkungsfeldern (je eines pro Kategorie). Die Informationen sind so abgelegt, dass eine Überführung in eine relationale Datenbank jederzeit möglich ist.

Beispiele für Möglichkeiten und Grenzen von Harmonisierung und Synonymisierung von Literaturdaten sind im Anhang tabellarisch zusammengefasst (Tabelle 60, Beispiele für die Vereinheitlichung der Schreibweise der Substanznamen; Ta-

belle 61, Beispiele „related chemicals“ für Benzalkonium Chlorid aus der PANdatenbank; Tabelle 62 Produktbeispiele für Benzalkonium Chlorid aus den drei webbasierten Datenbanken: PAN (<http://www.pesticideinfo.org/Index.html>), CCRIS und HSDB (beide über Toxnet Portal zugänglich: <http://toxnet.nlm.nih.govv>).

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Biotests

Die mit den beiden QAV-Modelltestsubstanzen (BAC und DDAB-C14) in Standardtests mit Grünalgen, Ciliaten (Wimpertieren), Rotatoria (Rädertieren) und Daphnien (Cladocera, Wasserflöhe) als Vertretern der Crustacea (Krebstiere) ermittelten Effektkonzentrationen sind in Tabelle 63 zusammengefasst. Die Konzentrations-Wirkungsbeziehungen aus den sequenziellen Testreplikationen stellten sich als konsistent dar (Abbildungen 33 bis 37).

Für das getestete BAC erwiesen sich die mittleren Effektkonzentrationen für Vermehrungshemmung bei Grünalgen (72 h EC₅₀) und Letalität (als Immobilisation) bei Daphnien (48 h IC₅₀) mit rund 0,04 mg/l als gleichermassen am sensibelsten. Vermehrungshemmung bei Rotatorien (48 h EC₅₀) und bei Ciliaten (24 h EC₅₀) waren um den Faktor 10 bis 100 weniger sensibel.

Für das geteste DDAB-C14 zeigten die mittleren Effektkonzentrationen aus den Tests mit Grünalgen (72 h EC₅₀), Daphnien (48 h IC₅₀) und Rotatorien (48 h EC₅₀) mit rund 0,02 mg/l gleiche Sensibilität an. Auch für diese Testsubstanz was der Ciliatentest (24 h EC₅₀) um den Faktor 100 weniger sensibel.

Die Experimente erbrachten keine deutlichen Hinweise auf substanz-spezifische Sensitivitätsunterschiede.



Tab. 54: In den Hauptversuchen für BAC ermittelte mittlere Effektkonzentrationen (M) auf Grundlage aktueller Testsubstanz-Konzentrationen (MIN: Minimum; MAX: Maximum; SM: Standardfehler des Mittelwertes; Anzahl der Replikationen wie in Tabelle A.2).

Testsubstanz BAC		Effektkonzentrationen (µg/l, aktuell)			
		M	MIN	MAX	SM
Biotests					
Grünalgen-Vermehrungshemmtest-					
	72h EBC50	40,9	20,1	74,0	12,8
	72h EBC20	7,5	4,1	9,2	1,2
	72h EBC80	255,7	52,3	605,8	124,2
Ciliaten-Vermehrungshemmtest					
	24h EC50	2.940,7	1.934,0	3.883,0	330,4
	24h EC20	1.359,0	697,0	1.791,0	203,7
	24h EC80	6.508,7	4.933,0	9.614,0	666,5
Rotatorien-Vermehrungshemmtest					
	48h EC50	125,0	73,0	157,1	18,9
	48h EC20	21,2	9,0	30,5	4,8
	48h EC80	760,3	571,0	906,0	74,1
Daphnien-Immobilisationstest					
	48h IC50	41,1	26,6	47,7	4,9

Testsubstanz DDAB-C14		Effektkonzentrationen (µg/l, aktuell)			
		M	MIN	MAX	SM
Biotests					
Grünalgen-Vermehrungshemmtest					
	72h EBC50	21,0	11,1	27,8	3,8
	72h EBC20	82,2	42,3	115,1	15,3
	72h EBC80	6,1	1,5	8,9	1,6
Ciliaten-Vermehrungshemmtest					
	24h EC50	4.427,2	4.220,0	4.628,0	69,8
	24h EC20	2.633,0	2.384,0	2.780,0	72,3
	24h EC80	7.453,2	7.109,0	7.826,0	115,1
Rotatorien-Vermehrungshemmtest					
	48h EC50	25,2	14,5	41,8	5,1
	48h EC20	3,8	0,8	9,5	1,7
	48h EC80	225,7	147,8	345,2	37,2
Daphnien-Immobilisationstest					
	48h IC50	22,9	15,2	30,3	4,4

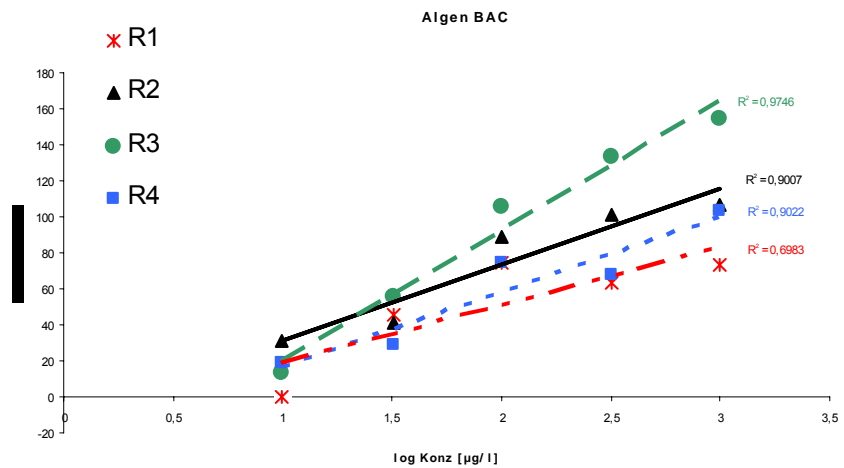
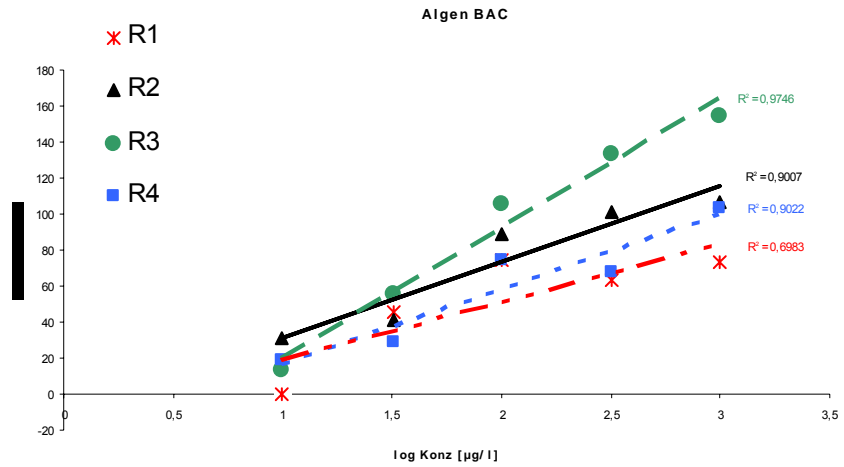


Abb. 35: Mit dem Grünalgen-Vermehrungshemmtest (Hauptversuche) für die beide QAV-Testsubstanzen (BAC und DDAB-C14) ermittelte Effektkonzentrationen (72h EBC50-Werte in $\mu\text{g/l}$; auf Grundlage nomineller Testsubstanz-Konzentrationen

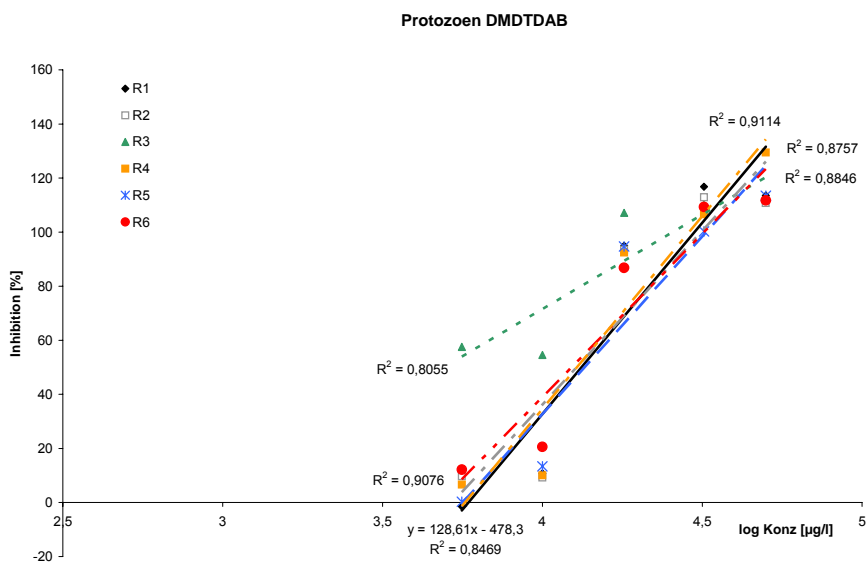
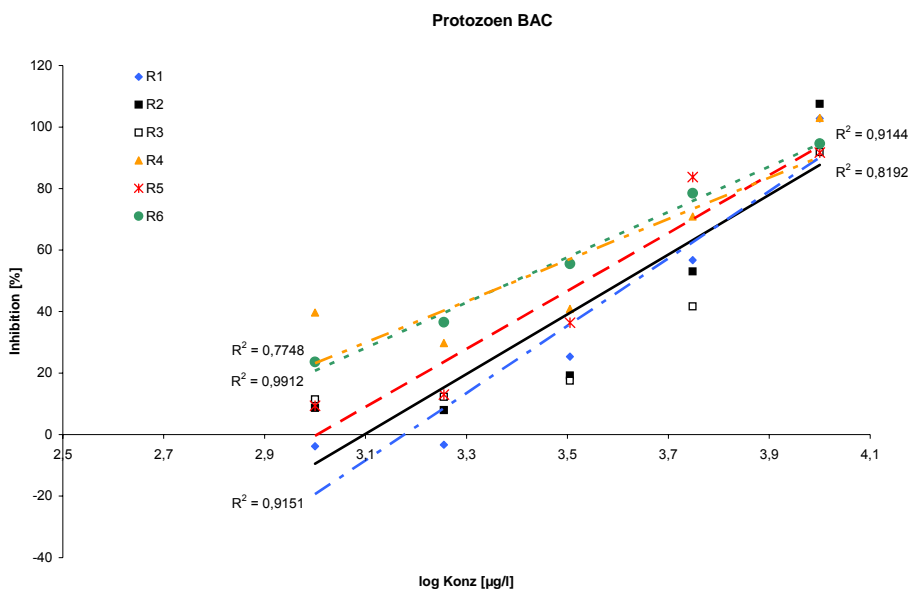


Abb. 36: Mit dem Protozoen-Vermehrungshemmtest (Hauptversuche) für die beide QAV-Testsubstanzen (BAC und DDAB-C14) ermittelte Effektkonzentrationen (24h EC50-Werte in µg/l; auf Grundlage nomineller Testsubstanz-Konzentrationen)

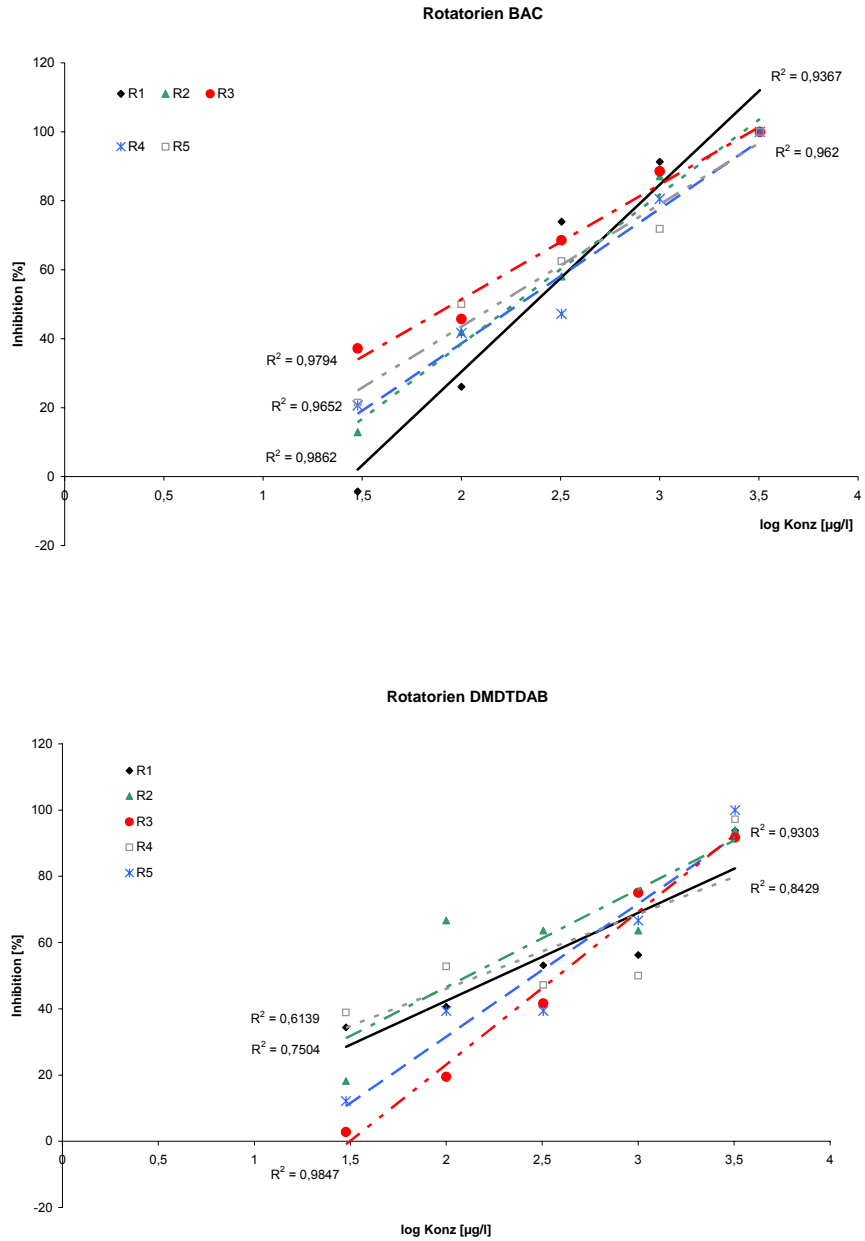


Abb. 37: Mit dem Rotatorien-Vermehrungshemmtest (Hauptversuche) für die beide QAV-Testsubstanzen (BAC und DDAB-C14) ermittelte Effektkonzentrationen (48h EC₅₀-Werte in µg/l; auf Grundlage nomineller Testsubstanz-Konzentrationen)

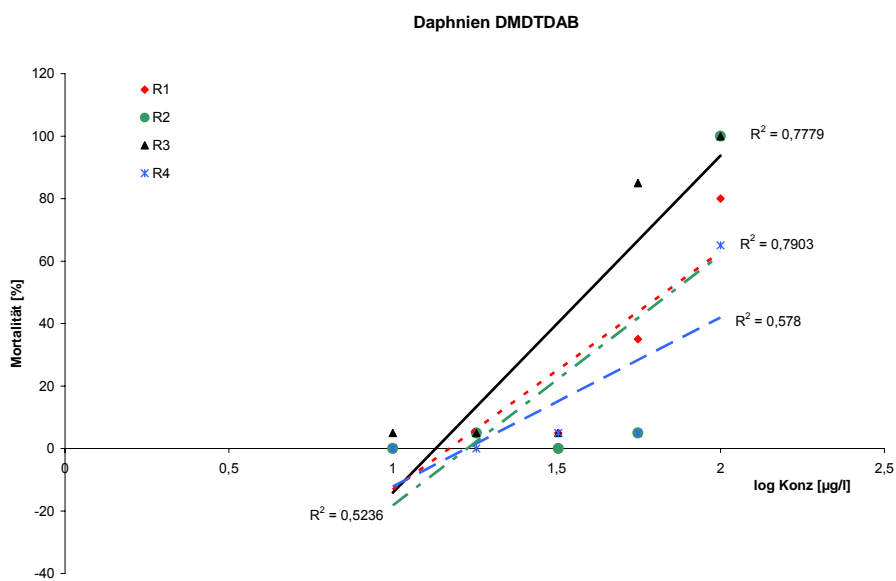
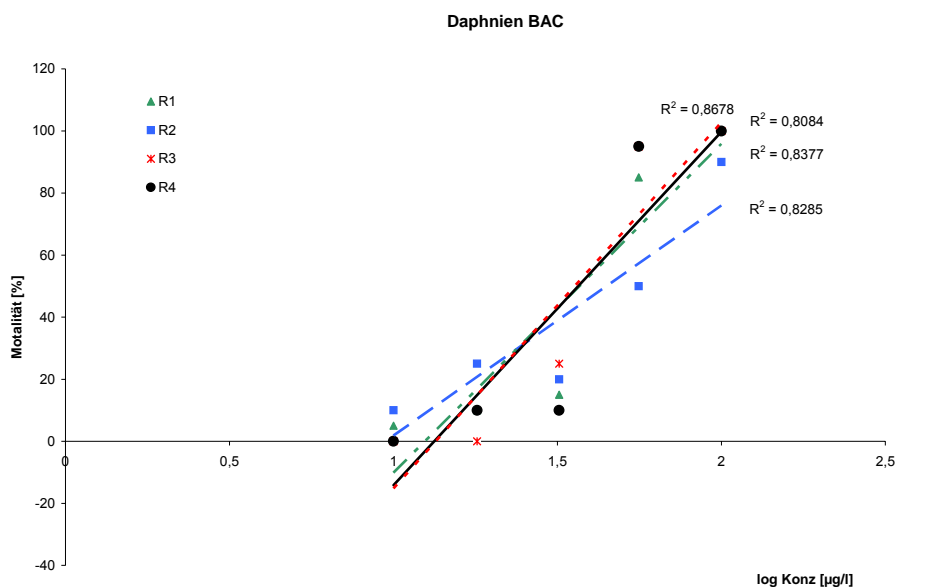


Abb. 38: Mit dem Daphnien-Immobilisationstest (Hauptversuche) für die beide QAV-Testsubstanzen (BAC und DDAB-C14) ermittelte Effektkonzentrationen (48h EC50-Werte in µg/l; auf Grundlage nomineller Testsubstanz-Konzentrationen)

7.3.2 Literaturanalyse

Die aus der Literatur verfügbaren Informationen zur aquatischen Ökotoxikologie der QAVs aber auch der ausgewählten BACs und DDACs ist umfangreich und wird im Anhang zur Verfügung gestellt. Übersichtsarbeiten sind in Tabelle 64 angeführt. Für die ausgewählten BACs stehen 71 Datensätze aus 21 Publikationen zur Verfügung; für DDACs sind es 302 Datensätze aus 23 Publikationen.

Die Übersicht zur chronologischen Verteilung des Informationsstandes zeigt für beide QAV Gruppen eine Intensivierung der Publikationstätigkeit in der Dekade 1990 bis 2000 (Abbildung 38). Abbildung 39 zeigt deutlich den hohen Anteil an Veröffentlichungen, deren Ergebnisse aufgrund mangelhafter Charakterisierung der Testsubstanzen und der Testorganismen nicht reproduzierbar und vergleichbar sind. So sind CAS-Nummern, zur Identifikation einer Substanz unerlässlich, wurden meist jedoch nicht angegeben. Auch ist die Charakterisierung der untersuchten QAVs hinsichtlich ihrer Kettenlängen unerlässlich, da diese massgeblich die toxikologische Kinetik und Dynamik der Tenside bestimmen, fehlt aber gleichfalls in einem grossen Anteil. Schliesslich ist aufgrund der hohen Grenzflächenaffinität der Testsubstanzen häufiges Fehlen von Angaben zu den Aktualkonzentrationen zusätzlich zu den Nominalkonzentrationen hervorzuheben. Wenige Informationen liegen zu Interaktionen von QAVs mit anderen relevanten Stoffgruppen vor (Abbildung 40).

Gemessen an der Anzahl der verfügbaren Datensätze liegen zu den Wirkungen von QAVs bzw. BACs und DDACs auf Nicht-Ziel-Organismen die meisten Informationen für Fische gefolgt von Algen, Krebstieren und Insekten vor; der Kenntnisstand zu Einzellern und Rädertieren ist dagegen relativ gering, obwohl diesen Tiergruppen aufgrund möglicher Anreicherungen von QAVs an Partikel bzw. Sediment relativ hohe Bedeutung zukommt (Abbildung 41). Für die drei am besten untersuchten Organismengruppen konzentrieren sich die Informationen auf Regenbogenforelle (*Onkorhynchus mykiss*), Grossen Wasserfloh (*Daphnia magna*) und der Grünalge *Chlorella vulgaris*, wodurch gute Vergleichbarkeit aber geringere biologisch systematischer Streuung der Ergebnisse gegeben ist (Abbildung 42). Für mehrzellige tierische Nicht-Ziel-Organismen sind grösstenteils Wirkungen im akut letalen Expositionsbereich mit häufig fehlenden Angaben zum Entwicklungsstand bekannt (Abbildungen 43 bis 45).

Im Vergleich der Effektkonzentrationen aus in der vorliegenden Studie durchgeführten Biotests und entsprechenden Literaturdaten zeigt sich, dass die eigenen Ergebnisse stets nahe der unteren Variationsgrenze zu liegen kommen. Die in den eigenen Untersuchungen beobachteten zwischen den einzelnen Biotests beobachteten Sensitivitätsunterschiede werden durch die Literaturdaten bestätigt. Aus den Algen- und Daphnientests ergibt sich für das getestete BAC und DDAC ein unterer mittlerer Sensitivitätsbereich zwischen 0,1 und 0,01 mg/l (Abbildungen 46 bis 48). Der grobe Vergleich von Effektkonzentrationen für BACs und DDACs an aquatischen Nicht-Ziel-Organismen bestätigt die Ergebnisse. Im Detail werden die Ergebnisse aus den Literaturrecherchen im folgenden Kapitel zur Ableitung der PNEC-Werte diskutiert. Zur genauen Dokumentation steht die Tabelle im Anhang zur Verfügung. Die Abbildungen 49 und 50 zeigen die Effektkonzentrationen Quaternärer Ammoniumverbindungen für aquatische Organismen.

Zusammenfassend zeigt die Literaturanalyse für QAVs bzw. BACs und DDACs einen hinsichtlich Reproduzierbarkeit und ökologischer Relevanz wenig zufriedenstellenden Informationsstand auf. Die in der vorliegenden Studie mit Grünalgen,



Ciliaten, Rotatorien und Daphnien durchgeführten hoch standardisierten Biotests konnten den bisher bekannten unteren Variationsbereich der Effektkonzentrationen absichern bzw. erweitern. Hervorzuheben ist allerdings, dass die durchgeführten Akuttests mit Daphnien sich als besonders sensibel erwiesen und Daten zur Beeinträchtigung von Wachstum und Entwicklung sowie Reproduktion fast vollständig fehlen.

Tab. 55: Synoptische Veröffentlichungen und Berichte zur Ökotoxikologie von QAVs in chronologischer Reihenfolge

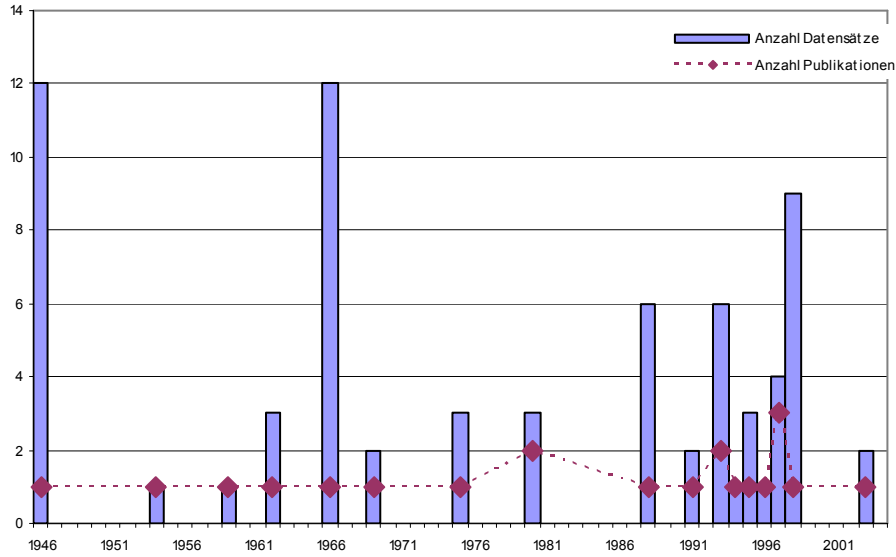
Autoren	Titel
Taft (1946)	Some observations of the effects of a mixture of high molecular alky-dimethylbenzyl ammonium chlorides on various invertebrates.
Krzeminski et al. (1973)	The environmental impact of a quaternary ammonium bactericide.
Glohuber (1974)	Toxicological properties of surfactants.
Augustin et al. (1982)	Mikrobiozide Wirkstoffe als belastende Verbindungen im Wasser.
Kappeler (1982)	Die aquatische Toxizität von Distearyltrimethylammoniumchlorid (DSDMAC) und ihre ökologische Bedeutung.
Lewis & Suprenant (1983)	Comparative acute toxicities of surfactants to aquatic invertebrates.
Woltering et al. (1987)	The environmental fate and effects of detergents. Toward a more realistic assessment of the environmental fate and effects of detergent chemicals.
Cooper (1988)	Review of the environmental toxicity of Quaternary Ammonium Halides.
Woltering & Bishop (1989)	Evaluating the environmental safety of detergent chemicals: A case study of cationic surfactants.
Lewis (1990a)	Chronic toxicities of surfactants and detergent builders to algae: a review and risk assessment.
Lewis (1990b)	Are laboratory-derived toxicity data for freshwater algae worth the effort?
Lewis (1991)	Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: A review and risk assessment.
Boethling & Lynch (1992)	Quaternary ammonium surfactants.
Henderson (1992)	A review of the environmental impact and toxic effects of DDAC.
Lewis (1992)	The effects of mixtures and other environmental modifying factors on the toxicities of surfactants to freshwater and marine life.
Stahlschmidt-Allner (1992)	Toxikokinetik und Toxikodynamik von grenzflächen-aktiven Stoffen in aquatischen Organismen.
Versteeg et al. (1992)	An environmental risk assessment for DTDMAC in the Netherlands.



Autoren	Titel
Belanger (1993)	Review of experimental microcosm, mesocosm, and field tests used to establish the potential hazard of surfactants to aquatic life and the relation to single species data.
ECETOC (1993)	DHTDMAC. Aquatic and terrestrial Hazard.
Szenasy (1998)	Assessing the potential impact of the antispasstains DDAC and IPBC, chemicals of concern in the Fraser River; Fraser River Action Plan.
Juergensen et al. (2000)	Fate, behavior, and aquatic toxicity of the fungicide DDAC in the Canadian environment.
Madsen et al. (2001)	Environmental health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products.
Brooks (2004)	Literature review and assessment of the environmental risks associated with the use of ACZA treated wood products in aquatic environments.



BACs / Chronologie



DDACs / Chronologie

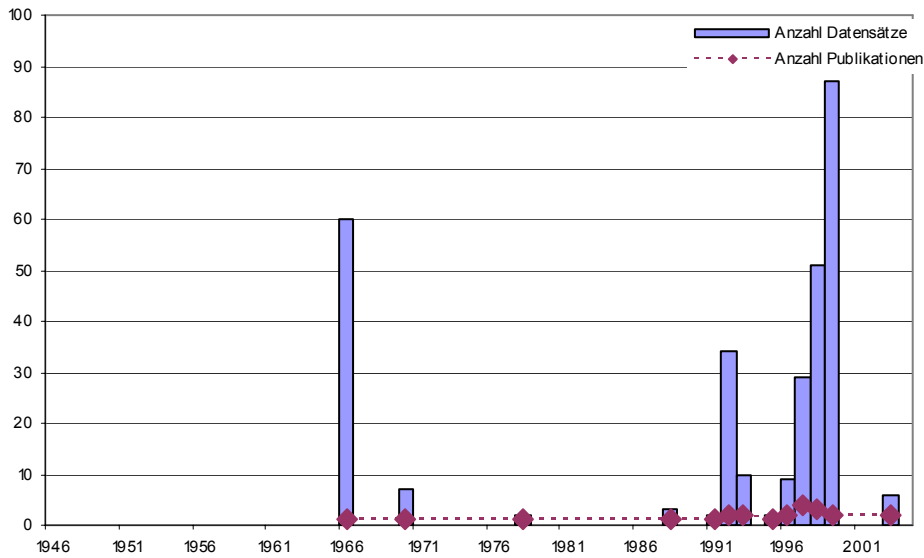


Abb. 39: Informationsstand zur Charakterisierung ökotoxikologischer Wirkungen von QAVs an aquatischen Organismen: Verteilung der für BACs und DDACs verfügbaren Datensätze und Publikationen auf die Publikationsjahre

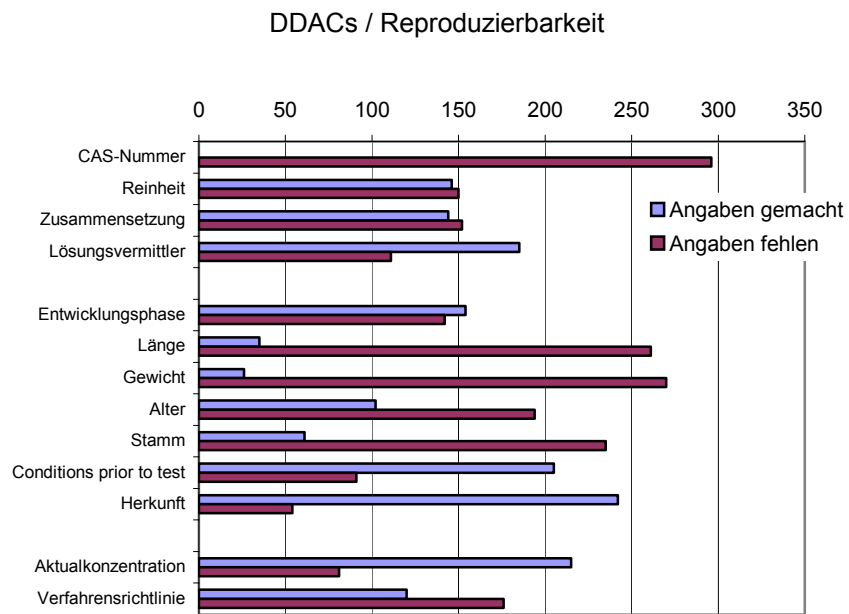
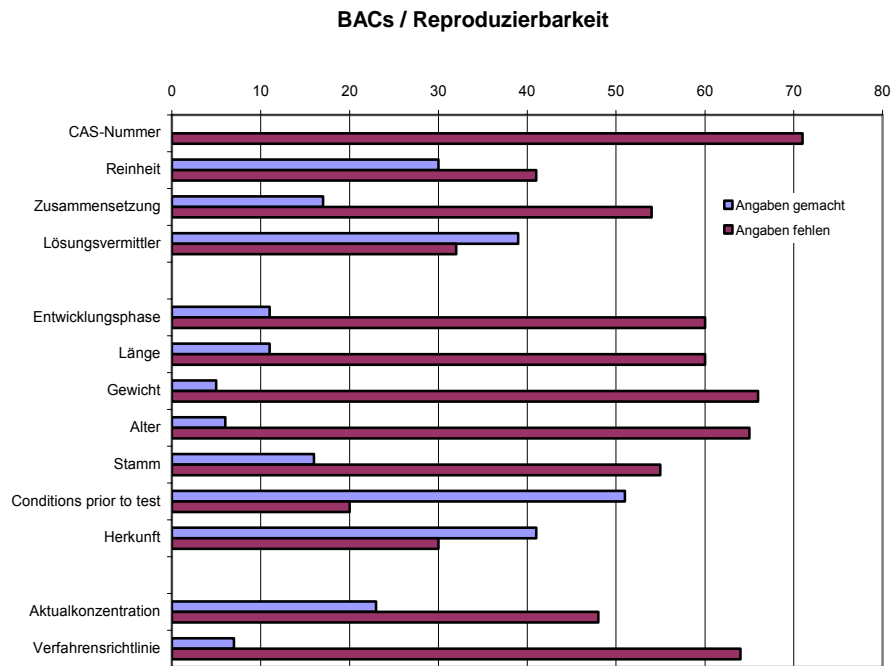


Abb. 40: Informationsstand zur Charakterisierung ökotoxikologischer Wirkungen von QAVs an aquatischen Organismen: Verteilung der Datensätze für BACs und DDACs auf Kriterien der Reproduzierbarkeit von veröffentlichten Untersuchungsergebnisse

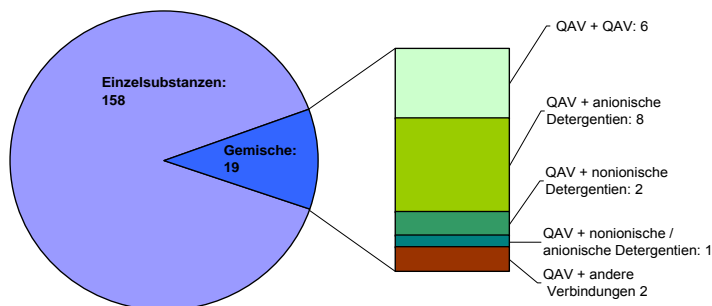


Abb. 41: Informationsstand zur Charakterisierung ökotoxikologischer Wirkungen von QAVs an aquatischen Organismen: Interaktionen von QAVs mit anderen relevanten Stoffgruppen

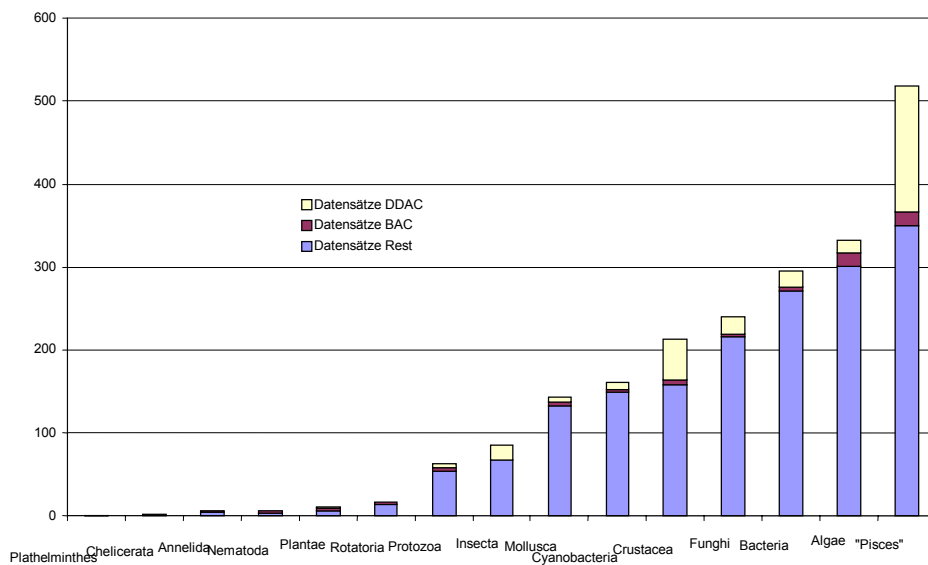


Abb. 42: Informationsstand zur Charakterisierung ökotoxikologischer Wirkungen Quaternärer Ammoniumverbindungen an aquatischen Organismen: Verteilung der Datensätze für BACs und DDACs auf taxonomische Großgruppen.

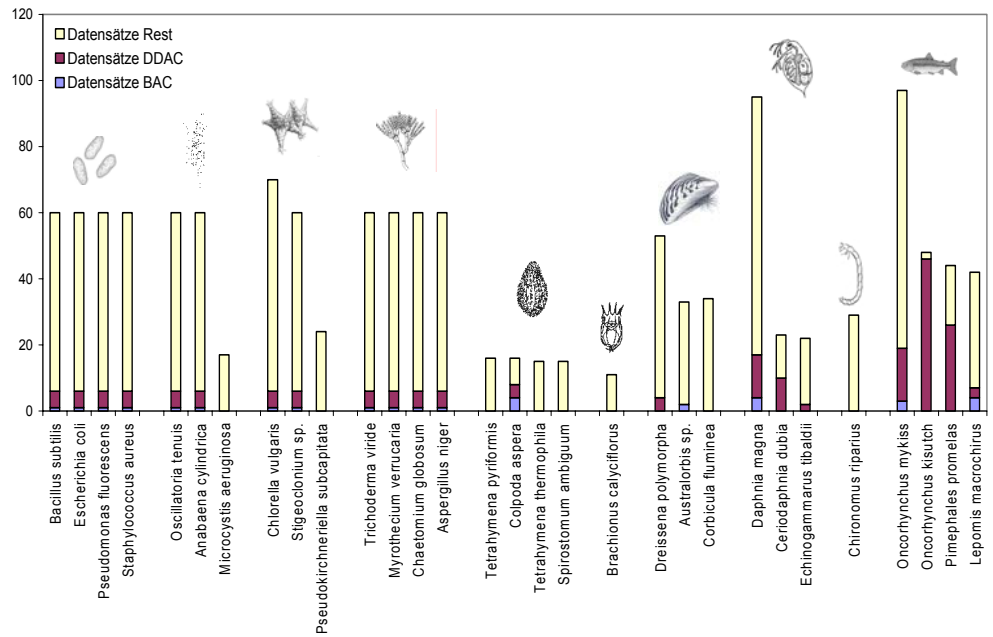


Abb. 43: Informationsstand zur Charakterisierung ökotoxikologischer Wirkungen Quaternärer Ammoniumverbindungen an aquatischen Organismen: Verteilung der erhobenen Datensätze auf die je taxonomischer Grossgruppe am häufigsten untersuchte Arten.

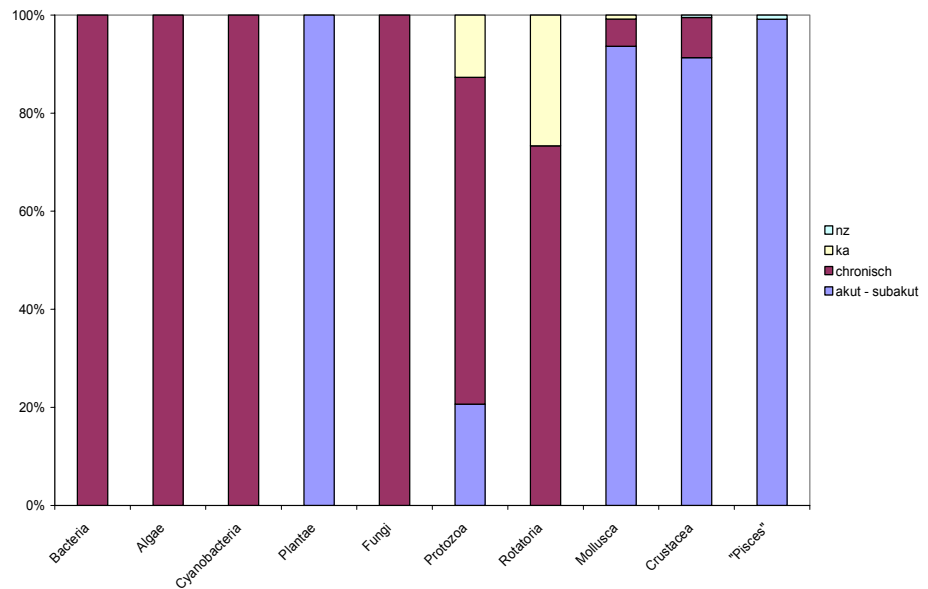


Abb. 44: Informationsstand zur Charakterisierung ökotoxikologischer Wirkungen Quaternärer Ammoniumverbindungen an aquatischen Organismen: Verteilung der für die taxonomischen Großgruppen erhobenen Datensätze auf akut-subakute und chronische Untersuchungen.

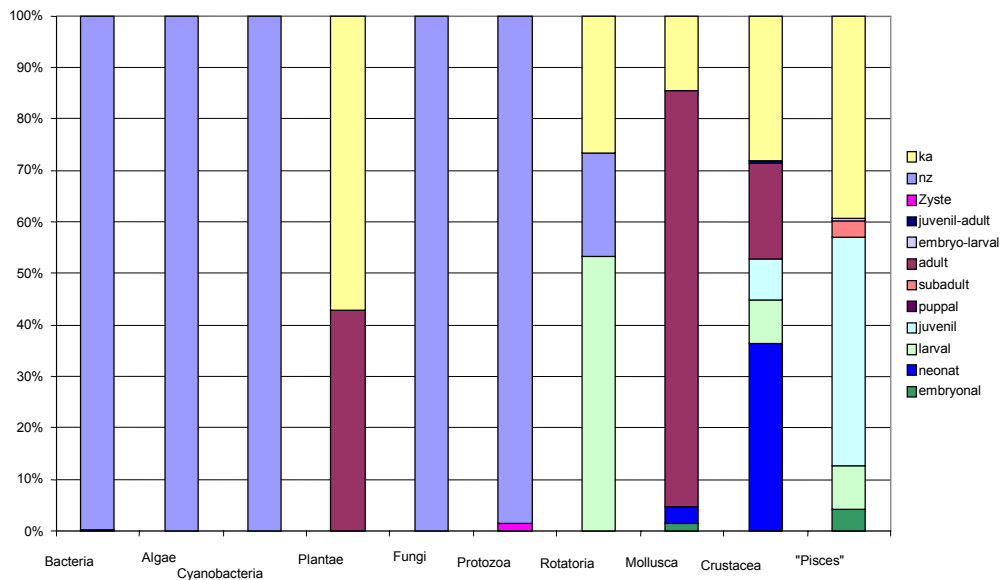


Abb. 45: Informationsstand zur Charakterisierung ökotoxikologischer Wirkungen Quaternärer Ammoniumverbindungen an aquatischen Organismen: Verteilung der für die taxonomischen Großgruppen erhobenen Datensätze nach untersuchten Entwicklungsstadien der Testorganismen

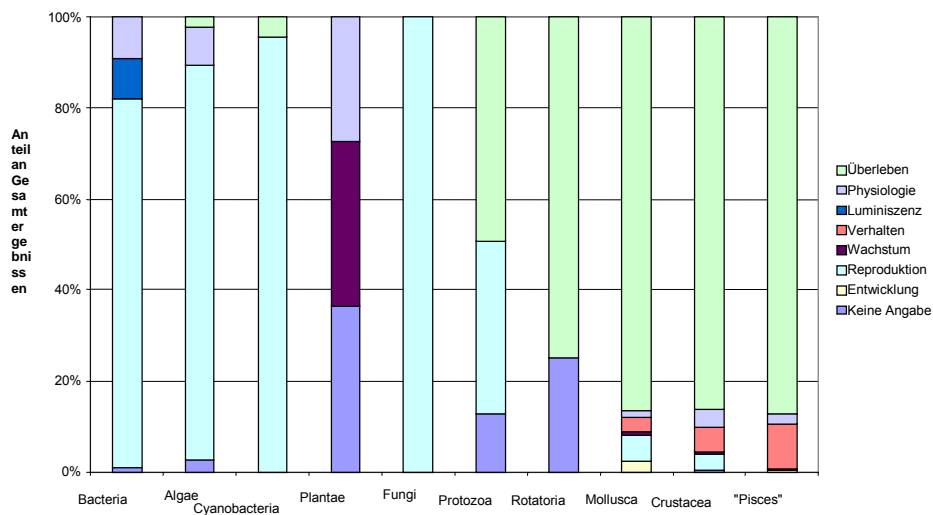


Abb. 46: Informationsstand zur Charakterisierung ökotoxikologischer Wirkungen Quaternärer Ammoniumverbindungen an aquatischen Organismen: Verteilung der für die taxonomischen Großgruppen erhobenen Datensätze nach untersuchten Effektkategorien

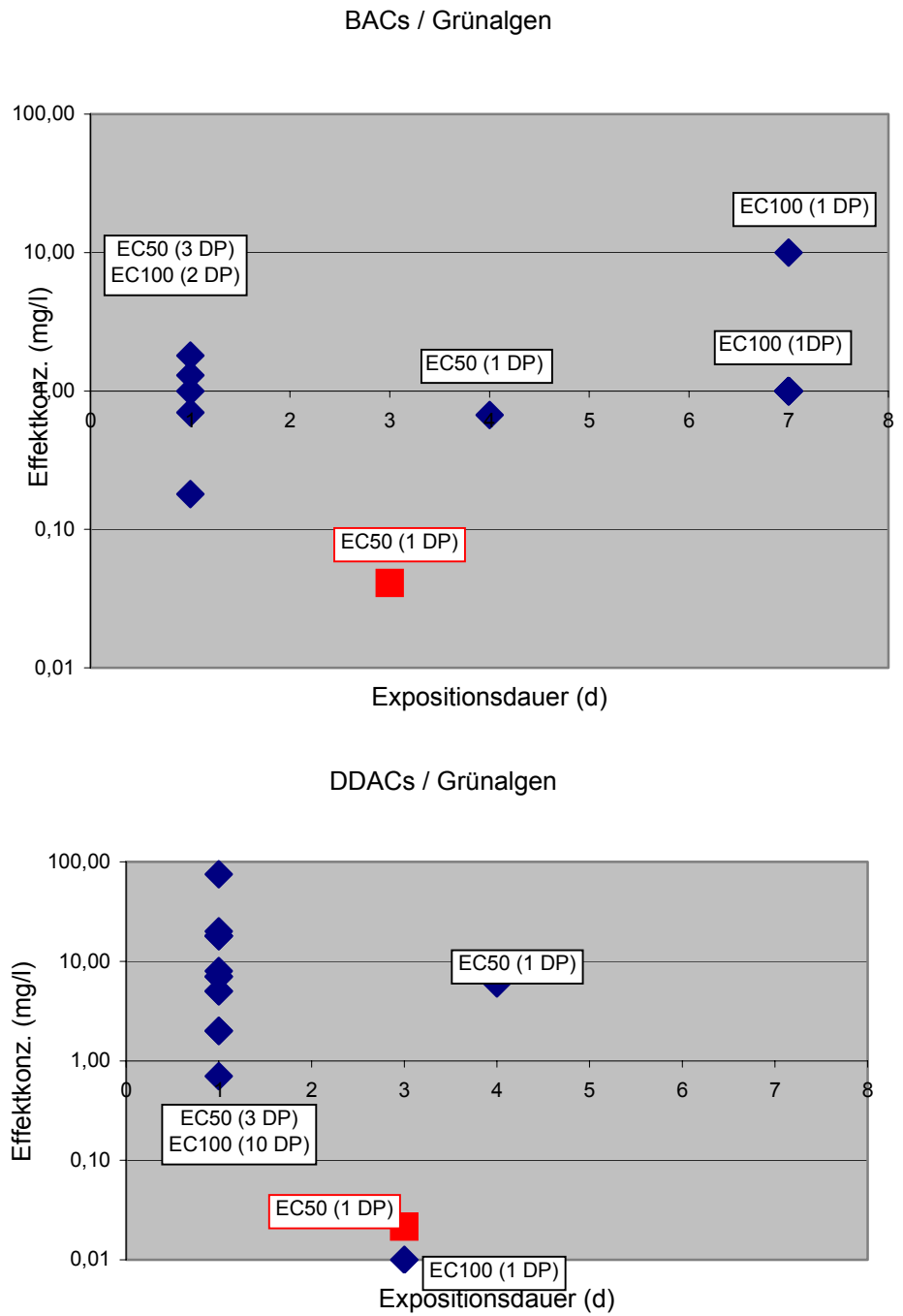


Abb. 47: Verteilung der Effektkonzentrationen Quaternärer Ammoniumverbindungen (BACs und DDACs) für Grünalgen aus der Literatur (Raute, blau; Werte) und aus eigenen Versuchen (Quadrat, rot; Werte)

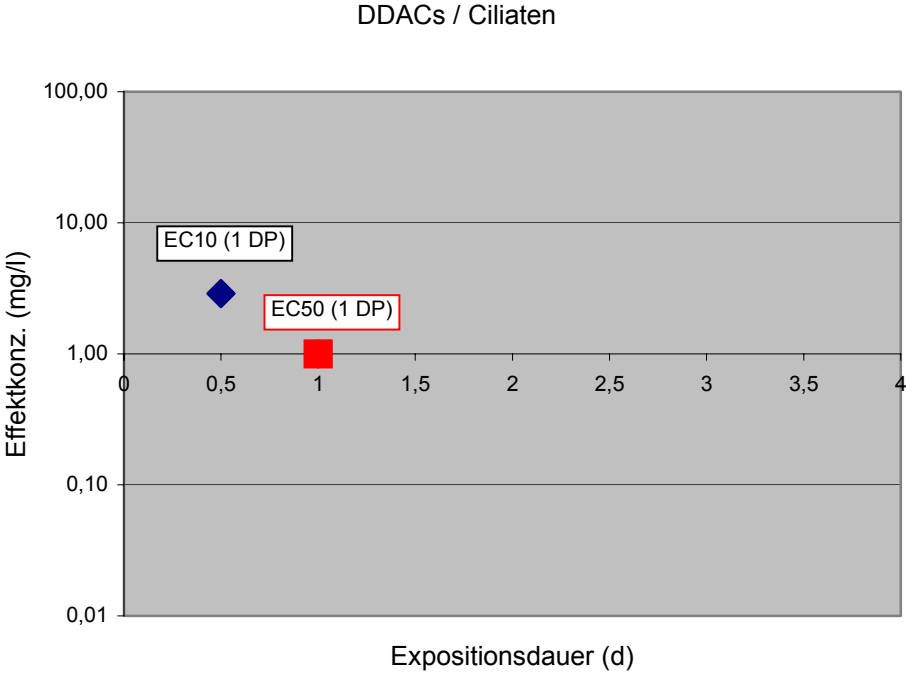
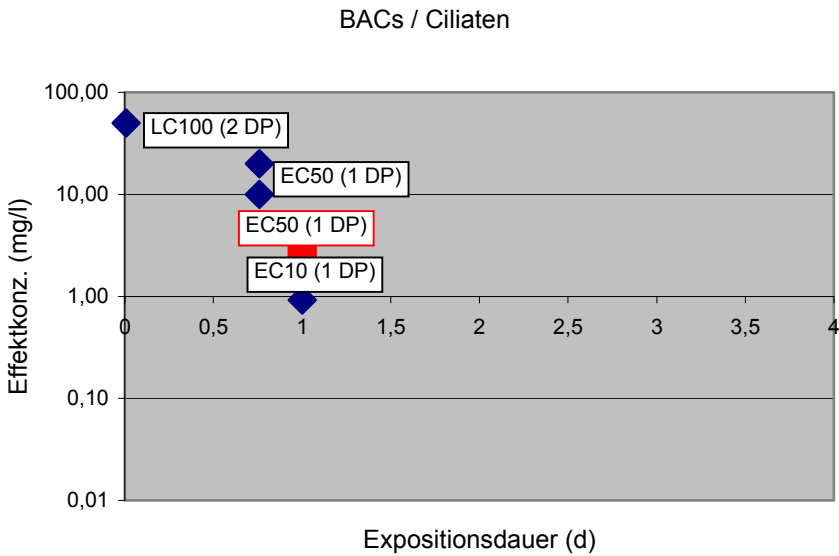


Abb. 48: Verteilung der Effektkonzentrationen Quaternärer Ammoniumverbindungen (BACs und DDACs) für Ciliaten aus der Literatur (Raute, blau; Werte) und aus eigenen Versuchen (Quadrat, rot; Werte)

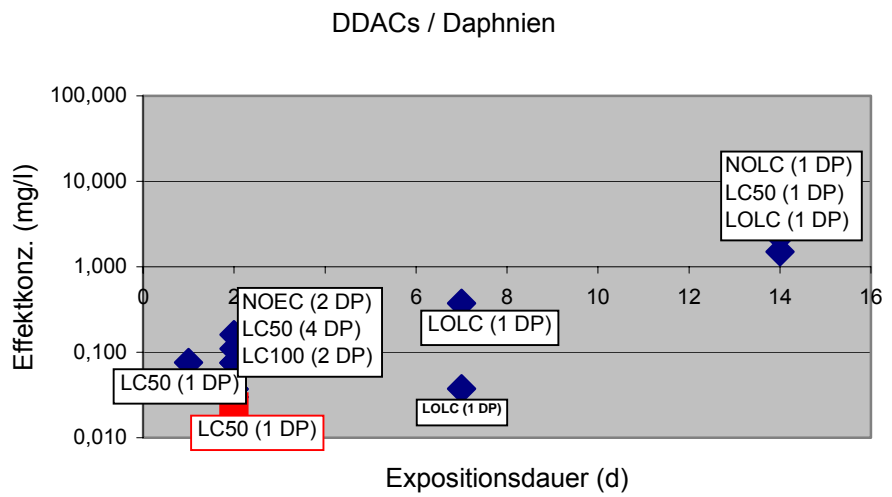
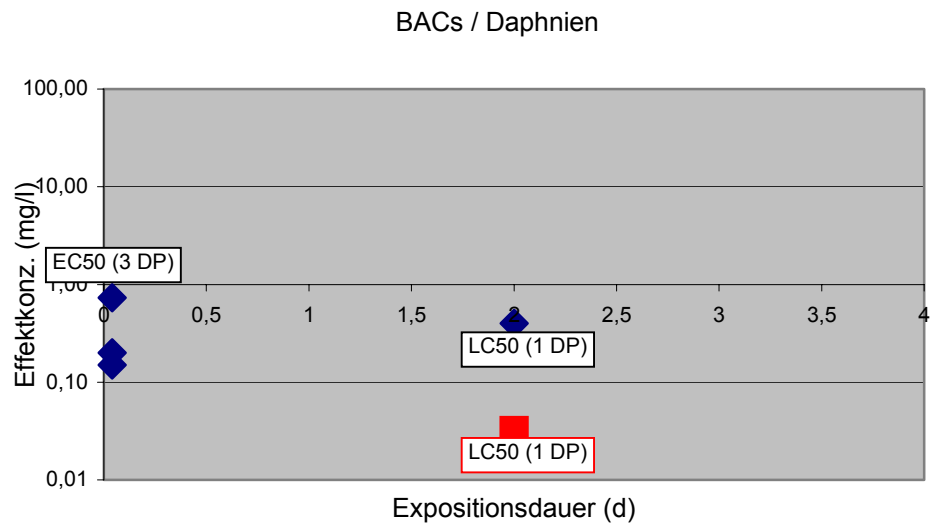


Abb. 49: Verteilung der Effektkonzentrationen Quaternärer Ammoniumverbindungen (BACs und DDACs) für Daphnien aus der Literatur (Raute, blau; Werte) und aus eigenen Versuchen (Quadrat, rot; Werte)

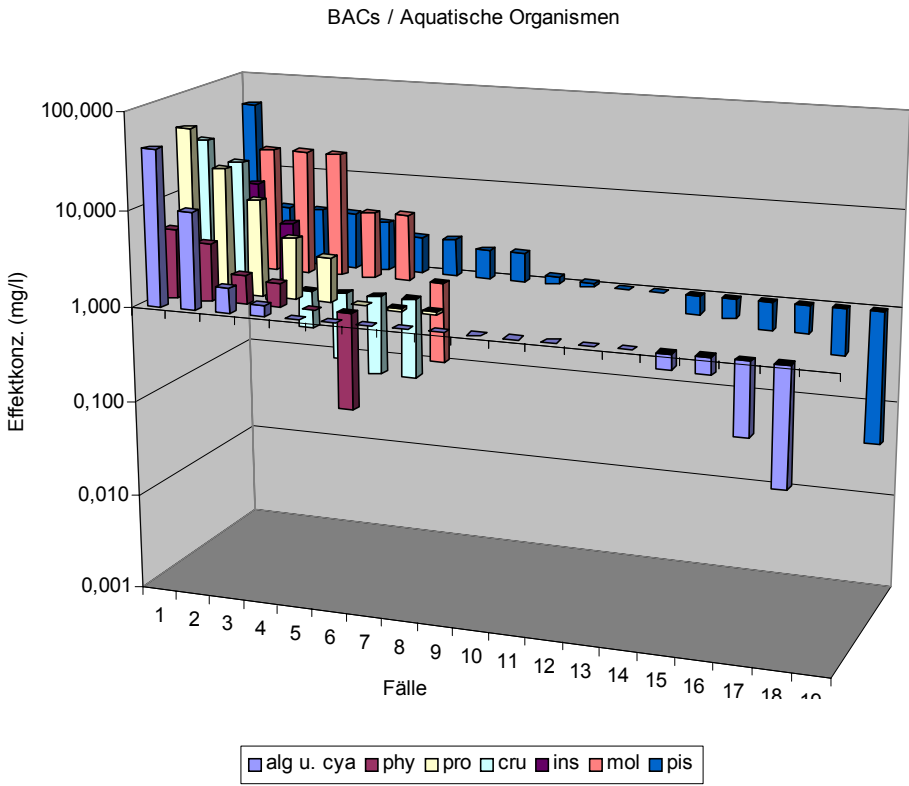


Abb. 50: Verteilung der Effektkonzentrationen Quaternärer Ammoniumverbindungen (BACs) für aquatische Organismen (Werte entsprechend Tabelle 68)

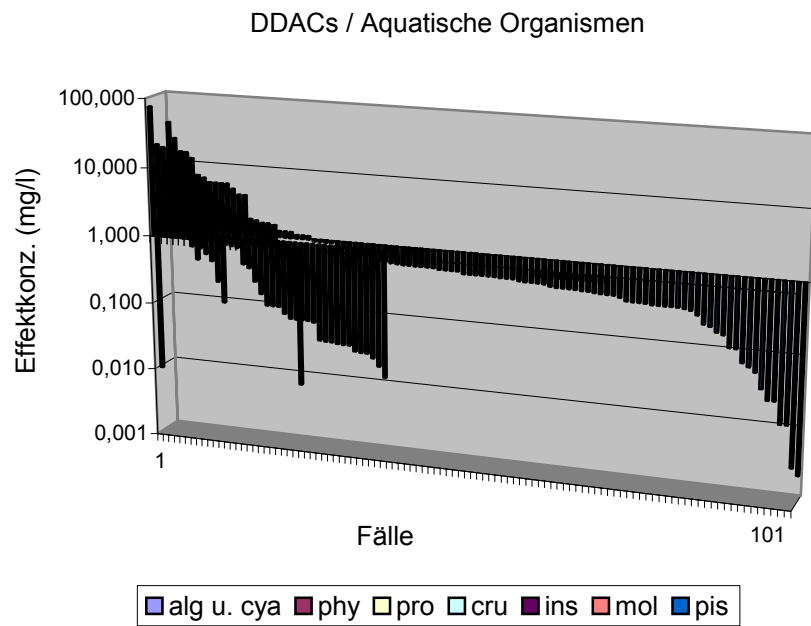


Abb. 51: Verteilung der Effektkonzentrationen Quaternärer Ammoniumverbindungen (DDACs) für aquatische Organismen (Werte entsprechend Tabelle 65)



8 RISIKOANALYSE

8.1 Grundlagen der Risikoabschätzung

Die Methode der Risikoabschätzung wird im Technischen Leitfaden über die Bewertung des Risikos von neuen notifizierten Stoffen (93/67/EWG) und von Altstoffen (1488/94) (Technical Guidance Document, TGD) der EU beschrieben (EC 2002). Diese enthält Richtlinien zur Durchführung einer Risikobewertung. Das potentielle Risiko einer Substanz wird als Verhältnis von der tatsächlich in der Umwelt nachweisbaren Konzentration zu der Konzentration, bei der keine ökotoxikologischen Effekte auftreten, beschrieben. Die Exposition kann einerseits gemessen, andererseits mittels Modellberechnungen abgeschätzt werden. Emissionen während des gesamten Lebenszyklus eines Stoffes oder Produkts sollten in die Berechnung einfließen.

Der Lebenszyklus eines Produkts umfasst Produktion, Formulierung (Herstellung des Gemisches), Nutzung und Freisetzung. Die Nutzung kann industriell bedingt sein als auch durch Privathaushalte erfolgen.

Die Expositionsabschätzung orientiert sich daher an den Produktionsmengen, den Freisetzungsmengen, den Daten über Behandlung, Verdünnung und Abbau in der Umwelt einerseits, sowie an Ergebnissen von chemisch analytischen Untersuchungen andererseits. Eine vollständige Risikobewertung erfasst alle Umweltkompartimente und die Wirkung von Chemikalien auf repräsentative Vertreter mehrerer trophischer Ebenen.

8.1.1 Risikoabschätzung für Biozide

Die ökotoxikologische Risikoabschätzung für Biozide ist im Zusammenhang von Artikel 5 und Annex VI der EU-Richtlinie 98/8 beschrieben. Grundlage ist der Vergleich der Konzentrationen einer Substanz in der Umwelt (PEC) und der Konzentration der Substanz bei der mit keiner Schädigung auf bestimmte Organismen zu rechnen ist (PNEC). Die Exposition wird durch Emissionsszenarien definiert und berechnet. Eine Anleitung zur Berechnung findet sich in den sogenannten „emission scenario documents“ (ESD) der EU.

In Artikel 10 und 11 der Richtlinie werden die möglichen Ergebnisse einer Risikoanalyse beschrieben. Wird für eine Substanz Forschungsbedarf registriert, werden weitere Informationen und Tests gefordert. Hat die Substanz unakzeptable Effekte auf die Umwelt wird sie nicht in Annex I, IA oder IB der Richtlinie aufgenommen. Unakzeptable Effekte sind folgendermaßen definiert:

- Falls das PEC/PNEC Verhältnis größer als 1 für Nicht-Ziel Organismen oder Wasserorganismen ist
- Falls der Biokonzentrationsfaktor (BCF) größer als 1 ist (bezogen auf das Fettgewebe von Nicht Zielorganismen) oder wenn der BCF für aquatische Organismen größer als 1000 für leicht abbaubare Substanzen, beziehungsweise größer als 100 für nicht leicht abbaubare Substanzen ist

Falls das PEC/PNEC Verhältnis größer als 1 ist, entscheidet der verantwortliche Mitgliedsstaat auf dieser Grundlage und anderer relevanter Faktoren ob zusätzliche Informationen erforderlich sind oder ob die Substanz in den Annex aufgenommen wird.

8.1.2 Erklärung der toxikologischen Grundbegriffe

Akute Toxizität: Zur Ermittlung der akuten Toxizität wird die Testsubstanz einmalig oder über einen kurzen Zeitraum verabreicht und die tödliche oder untersuchte Wirkung innerhalb einer bestimmten Zeitspanne registriert. Bei Daphnien wird die Mortalität häufig als Immobilisation gemessen (über 48 Stunden). Die Dauer des akuten Fischtests beträgt 96 Stunden (OECD, 2001).

Sublethale Toxizität: Behandlung mit Konzentrationen die gerade nicht tödlich sind

Chronische Toxizität: Toxizitätstest mit wiederholter Verabreichung und artspezifischer Versuchsdauer. Die Expositionsdauer muss mindestens einmal die Reproduktionsdauer betragen (z.B: Daphnien Reproduktionstest 7 oder 21 Tage, bei Fischen mindestens 28 Tage oder Toxizität auf frühe Entwicklungsstadien (Fish early life stage Test)).

LC 50: Lethal Concentration 50: Konzentration eines Wirkstoffs die bei 50% der Individuen zum Tod führt

EC 50: Effect Concentration 50: Konzentration eines Wirkstoffs die bei 50% der Individuen zu der erwarteten Wirkung führt

EC 100: Konzentration eines Wirkstoffs die bei 100% der Individuen zu der erwarteten Wirkung führt

NOEC: No Observable Effect Concentration: Die höchste Konzentration eines Wirkstoffs bei der kein beobachtbarer Effekt auftritt

LOEC: Lowest Observed Effect Concentration: niedrigste Konzentration eines Stoffes, bei der gerade noch ein Effekt zu beobachten ist

PEC Predicted Environmental Concentration, Konzentration einer Substanz in der Umwelt

PNEC Predicted No Effect Concentration, Konzentration einer Substanz bei der mit keiner Schädigung auf bestimmte Organismen zu rechnen ist

8.1.3 Ermittlung der PNEC-Werte

Die Ableitung eines PNEC-Wertes kann mittels Assessment Faktor Methode oder durch statistische Extrapolation (SSD: Species Sensitivity Distribution) durchgeführt werden. In der vorliegenden Studie wurde die Assessment Faktor Methode angewandt. Dabei werden akute L(E)C₅₀ und/oder chronische NOEC Werte durch Assessment (Bewertungs)faktoren zwischen 10 und 1000 dividiert. Sind für alle drei trophischen Ebenen (Fische, Daphnien und Algen) eine akute L(E)C₅₀ vorhanden, ist der Faktor 1000 zur Bewertung einzusetzen. Ist eine chronische NOEC (von Fischen oder Daphnien oder einem Organismus, der für salzhaltiges Wasser repräsentativ ist) bekannt, ist der Faktor 100 einzusetzen. Sind zwei chronische NOECs von Arten, die zwei trophische Ebenen darstellen, vorhanden, ist der Faktor 50 anzuwenden. Bei Vorhandensein von NOECs für mindestens drei trophische



Ebenen ist der Faktor 10 ausreichend, während bei Anwendung der SSD-Methode (Species-Sensitivity-Distribution) der Faktor 5-1 angewendet werden kann.

8.2 Ermittlung der PNEC-Werte anhand der Literatur und den Ergebnissen der vorliegenden Studie

Zur Ableitung der PNEC-Werte wurden die Ergebnisse der durchgeführten Bio-tests und die Bewertungen der Publikationen aus der Wirkungsanalyse herangezogen.

Folgende Kriterien wurden zusätzlich zur Auswahl der Werte angewendet:

Die Publikation sollte möglichst aktuell sein. Generell sollte die Arbeit nicht vor 1980 publiziert worden sein

Es sollten Angaben über die Reinheit der verwendeten Substanzen erhalten sein. Es wurden nur Arbeiten in die Betrachtung miteinbezogen wenn die Reinheit der Substanz > als 80% angegeben wurde

Im Folgenden sind im Wesentlichen jene Arbeiten zitiert, die zur Ableitung der PNEC Werte verwendet wurden, da sie den festgelegten Kriterien entsprachen.

Schwierigkeiten bei der Bewertung von QAVs

Die Toxizität der QAVs ist unter anderem von der Länge und Verzweigung der Alkylkette abhängig. Die vorhandenen Daten beziehen sich meist auf bestimmte Verbindungen, für viele QAVs mit definierter Kettenlänge sind wenige oder keine validen Daten vorhanden. Die Datenlage ist für das wirtschaftlich bedeutende DHTDMAC besser als für andere QAVs (BELANGER 1993).

In der aquatischen Umwelt ist jedoch meist ein Gemisch von QAVs unterschiedlicher Kettenlänge vorhanden. Darüber hinaus werden QAVs in Zubereitungen eingesetzt, die auch andere Substanzen enthalten. Dies kann in manchen Fällen zu einer Verringerung der Toxizität führen. LEWIS und WEE (1983) zeigten beispielsweise, dass Gemische von anionischen und kationischen Detergenzien bis zu 100-mal ungiftiger waren als vergleichbare Konzentrationen der Einzelsubstanzen. Es wurden jedoch auch gegenteilige Wirkungen beschrieben. FARELL und KENNEDY (1998) untersuchten die Effekte von DDAC C10 in Kombination mit IPBC (3-Iod-2-propynylbutylcarbamate), eine Formulierung die fungizid wirkt und unter anderem als Holzschutzmittel eingesetzt wird. Es konnte gezeigt werden, dass die Effekte der Mischung sich höchst unterschiedlich auf verschiedene Spezies auswirkte. Würde man von einem einfachen additiven Effekt ausgehen würde die Toxizität auf den heimischen Wasserfloh (*Daphnia magna*) um den Faktor 2 überschätzt werden, die Toxizität auf den mexikanischen Flohkrebs (*Hyalomma acutecum*) jedoch um das 16-fache unterschätzt werden.

Bei Verwendung von Flusswasser anstelle von Laborwasser zeigten SZENASY et al. (1998) eine Abnahme der Toxizität von DDAC (C10) um den Faktor 10, bei sonst vergleichbaren Versuchsbedingungen. Auch LEWIS und WEE (1983) wiesen nach, dass die akute und chronische Toxizität von quaternären Ammoniumverbindungen bei Verwendung von Flusswasser bis zu 10-fach geringer waren als in vergleichbaren Tests mit gefiltertem Laborwasser. Diese Unterschiede in der Toxizität lassen sich auf starke Adsorption und schlechte Löslichkeit der QAVs zurückführen. Quaternäre Ammoniumverbindungen binden bevorzugt an Sedimenten (VERSTEEG und SHORTER, 1992). VERSTEEG und SHORTER zeigten den Ein-

fluss der Kettenlänge auf die Abnahme der Toxizität bei Zugabe von Huminsäure (Huminsäure reduzierte die Toxizität von DDAC mit einer Kettenlänge von C16-18 C-Atomen, während die Toxizität von DDAC mit einer Kettenlänge von 8-14 C-Atomen unverändert blieb). Auch dies ist ein Hinweis auf die vielfältigen Wechselwirkungen unter Freilandbedingungen, die jedoch keine generelle Aussage ermöglichen.

8.2.1 Ableitung eines PNEC-Wertes für BAC

Biokonzentration:

Die Biokonzentration wurde in *Cyprinus carpio* (Karpfen) untersucht. Bei einer Konzentration von 0,5 mg/l BAC(C10-C14) im Wasser betrug der BCF 0,2-5,9 bei einer Konzentration von 0,05 mg/l 1,8-8,6.

Mutagenität /Gentoxizität /Kancerogenität:

In Kurzzeit Gentoxizitätstests mit Bakterien wurde keine mutagene Wirkung von BAC (C16) nachgewiesen (SAKAGAMI et al., 1988). Langzeitstudien in Ratten und Kaninchen führten zu keiner erhöhten Tumorraten (MADSEN, 2001).

Toxizität von BAC in Algen

Die EC₅₀ Ergebnisse der Biotests dieser Studie lagen bei den sensitivsten Arten bei rund 0,04 mg/l (BAC C12-14). Dies betraf die Vermehrungshemmung über 72 Stunden bei Grünalgen.

Vergleich mit der internationalen Literatur:

BEVERIDGE et al. (1988) untersuchten die Toxizität von BAC in Algen. Chronische Exposition (7 Tage) führte zu EC₁₀₀ Werten von 1 mg/l. UTSUNOMYA et al. (1997) untersuchten die Wachstumshemmung von BAC C12-14 in verschiedenen Algenspezies. Als sensibelste Art erwies sich *Dunaliella* sp. Bei eintägiger Expositionsdauer wurde eine EC₅₀ von 0,18 mg/l ermittelt. Die Toxizität in *Senedesmus suspicatus* über 72 Stunden als EC₅₀ lag bei 0,024-0,051 mg/l, die EC₁₀ bei 0,009-0,016 mg/l (KBWS, 1998).

Toxizität von BAC in Krebstieren

Die EC₅₀ Ergebnisse der Biotests dieser Studie lagen bei den sensitivsten Arten bei rund 0,04 mg/l. Dies betraf die EC₅₀ Immobilisationshemmung über 48 Stunden in Daphnien.

Vergleich mit der internationalen Literatur:

Zur Toxizität von BAC in Crustaceen liegen wenige Daten vor. HAYES et al., 1993 untersuchten die Hemmung der Enzymaktivität in *Daphnia magna* (Großer Wasserfloh). Die Reinheit von BAC betrug jedoch nur 13 %, somit ist die Bewertung schwierig. Die ermittelten EC₅₀ Konzentrationen betragen bei einer Expositionsdauer von einer Stunde zwischen 0,15 mg/l und 0,73 mg/l in frisch geschlüpf-



ten Individuen. Bei einer Expositionsdauer von 48 Stunden lag die EC_{50} bei 0,4 mg/l.

Toxizität von BAC in Fischen

Für den Sonnenbarsch, *Lepomis macrochirus* wurden bei einer Expositionsdauer von 4 Tagen LC_{50} Werte von 0,32 mg/l (JOHNSON und FINLEY, 1980) und in der Studie von ENGLER (1980 aus COOPER (1988)) 0,64 mg/l ermittelt. Bei der Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) lagen die LC_{50} -Werte bei 1,2 mg/l (JOHNSON und FINLEY, 1980) oder 2,45 mg/l (ENGLER (1980) aus COOPER (1988)), in beiden Arbeiten wurden allerdings keine Angaben zur Reinheit der Substanz angeführt. In der Dokumentation wassergefährdender Stoffe werden für die Regenbogenforelle LC_{50} Werte für BAC C12-14 von 3,24 mg/l bei einer Expositionsdauer von weniger als 12 Stunden beschrieben (KWBS,1998). Tooby et al, 1975 ermittelten die Mortalitätsraten von BAC in der Keilfleckbarbe (*Trigonostigma heteromorpha*): (LC_{50} Werte: 1 Tag: 2,45 mg/l; 2 Tage: 1,1 mg/l; 44 Tage 0,62 mg/l und 90 Tage: 0,04 mg/l).

Ableitung des Wertes

Für BAC war die Datenlage insgesamt wenig zufriedenstellend, viele der vorliegenden Publikationen waren älteren Datums und Angaben bezüglich Reinheit unzureichend.

Die sensitivste Spezies war die Alge *Senedesmus suspicatus* mit einer EC_{50} von 0,024-0,051 mg/l, die Werte der in der Studie durchgeführten Biotests lagen bei 0,04 mg/l. Diese Werte wurden zur Risikoabschätzung herangezogen. Bei Vorliegen von zumindest einer akuten $L(E)C_{50}$ für drei trophische Ebenen (Grünalgen, Crustaceen und Fische) ist laut TGD der Assessmentfaktor von 1000 anzuwenden. Die LC_{50} Werte für Daphnien und Grünalgen betragen 0,04 mg/l, der niedrigste Wert für Fische lag bei 0,32 mg/l.

Der PNEC-Wert für BAC C12-14 beträgt daher $0,04 \text{ mg/l}/1000 = 0,04 \text{ } \mu\text{g/l} = 40 \text{ ng/l}$

8.2.2 Ableitung eines PNEC-Wertes für DDAC

Bioakkumulation:

Der Biokonzentrationsfaktor wurde mittels radioaktiv markiertem ^{14}C im Sonnenbarsch (*Lepomis macrochirus*) bestimmt und betrug für DDAC (C16-18) 32. Für DDAC C18 wurde ein Biokonzentrationsfaktor von 104 in *Pimephales promelas* (Dickkopf Elritze) ermittelt (MADSEN et al. 2001).

Mutagenität /Gentoxizität /Kanzergenität:

Sowohl in Kurzzeit Gentoxizitätstests mit Bakterien als auch in primären Hepatozyten wurde keine mutagene Wirkung von DDAC (C10) nachgewiesen. Chromosomenabberationstests in kultivierten CHO Zellen gaben keinen Hinweis auf gentoxische Eigenschaften. Langzeitstudien in Ratten und Mäusen führten zu keiner erhöhten Tumorraten (HENDERSON, 1992).

Toxizität von DDAC (C10) in Algen

Die Toxizität von DDAC (C10) in *Chlorella* sp. wurde von WALKER und EVANS, 1978 untersucht. Die EC_{100} (3 Tage) betrug 0,01 mg/l.

Toxizität von DDAB (C14) in Algen

Die EC_{50} Ergebnisse der Biotests der vorliegenden Studie lagen bei den sensitivsten Arten bei rund 0,02 mg/l. Dies betraf die Vermehrungshemmung über 72 Stunden bei Grünalgen.

Toxizität von DDAC (C16-18) in Algen

UTSUNOMIYA et al., 1997 untersuchten die chronische Toxizität von DDAC in Algen. Wachstumshemmung trat bei einer Konzentration von 18 mg/l (Expositionsdauer: 1 Tag) und 6 mg/l (Expositionsdauer: 4 Tage) auf.

Toxizität von DDAC (C10) in Krebstieren

FARELL und KENNEDY, 1999 untersuchten akut- und subakute Effekte (48 Stunden) in verschiedenen Crustaceaen-Arten. Für *Daphnia magna*, den Wasserfloh betragen die LC_{50} -Werte 0,03 mg/l respektive 0,037 mg/l; die LC_{100} betrug 0,16 mg/l. *Mysidopsis bahia* (mariner Kleinkrebs) erwies sich als sensibelste Spezies, die ermittelte NOEC betrug 0,02 mg/l. Die LC_{50} Werte lagen zwischen 0,031 und 0,039 mg/l bei zweitägiger Exposition. Bei *Neomysis mercedis* hingegen lag die LC_{50} hingegen zwischen 0,7 und 1,1 mg/l. SZENASY et al. (1998) ermittelten in einem chronischen Testansatz mit *Ceriodaphnia dubia* (Kleinkrebs) über 7 Tage eine NOEC von 0,038 mg/l bei Verwendung von Laborwasser. Bei Verwendung von Flusswasser lag die NOEC, bei sonst vergleichbaren Bedingungen, bei 0,375 mg/l.

Toxizität von DDAB (C14) in Krebstieren

Die EC_{50} Ergebnisse der Biotests der vorliegenden Studie lagen bei den sensitivsten Arten bei rund 0,02 mg/l. Dies betraf die EC_{50} Immobilisationshemmung über 48 Stunden in Daphnien.

Toxizität von DDAC (C10) in Weichtieren

Die ermittelten LC_{50} Werte betragen für *Dreissena polymorpha* (Zebra-Ämuschel) bei Exposition über 48 Stunden 0,38 mg/l (WALLER et al., 1993).

Toxizität von DDAC (C10) in Fischen

Im Rahmen einer Studie für Environment Canada wurde die Toxizität von einem technischen Gemisch (Bardac 2280 mit 80% DDAC C10) in mehreren Species von FARELL und KENNEDY, 1999 untersucht. Die niedrigste NOEC wurde für Larvenstadien des weissen Störs (*Acipenser transmontana*) akut/subakut über 96 Stunden 0,001 mg/l ermittelt. Die LC_{50} Werte bei gleichen Testbedingungen betragen 0,002 mg/l. Für Jungtiere der Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) war die NOEC bei gleichen Testbedingungen (akut/subakut, 96 Stunden) 0,2 mg/l., wäh-



rend sie für den Lachs (*Oncorhynchus kisutch*) 0,15-0,6 mg/l betrug. Besonders empfindlich waren die Jugendstadien. Untersucht wurde auch die amerikanische Flunder (*Platichthys stellatus*) und die Dickkopfritze (*Pimephales promelas*). Die akute Toxizität (LC 50) von Bardac 2280 über 4 Tage lag für die Elritze bei 0,33 mg/l und für Jungfische der Flunder bei 2 mg/l. Unter sublethalen Bedingungen wurden Auswirkungen auf das Schwimmverhalten beobachtet.

Ableitung des Wertes für DDAC (C10):

Es wurde darauf hingewiesen, dass die sensibelsten Werte (*Acipenser transmontana*) nicht für das Ableiten für Wasserqualitätskriterien geeignet sind (SZENASY 1998). Für die Ableitung des PNEC-Wertes wurde die chronische Studie von SZENASY (1998) an *Ceriodaphnia dubia* (Kleinkrebs) herangezogen, da sie nach OECD Richtlinie durchgeführt wurde. Im Sinne des Worst Case Szenario wurden die niedrigeren, mit Laborwasser ermittelten Werte zur Ableitung des PNEC – Wertes herangezogen, insbesondere im Hinblick auf den Schutz besonders sensibler Arten und Entwicklungsstadien. Aufgrund des Vorliegens einer chronischen NOEC an Krebstieren kann der Assessmentfaktor von 100 eingesetzt werden.

$$\text{PNEC} = 0,038 \text{ mg/l} / 100 = 0,38 \text{ } \mu\text{g/l}$$

Ableitung des Wertes für DDAB (C14):

Die LC₅₀ Werte für Rotatorien, Daphnien und Grünalgen die in der vorliegenden Studie ermittelt wurden betragen 0,02 mg/l,

Der PNEC-Wert für DDAB (C14) beträgt daher $0,02 \text{ mg/l} / 1000 = 0,02 \text{ } \mu\text{g/l} = 20 \text{ ng/l}$

8.2.3 Darstellung des PNEC-Wertes für DDAC C18

Die Risikoabschätzung für Dimethyldioctadecylammoniumchlorid wurde von der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Dortmund für die EU durchgeführt. Es wurde ein PNEC von 6,2 $\mu\text{g/l}$ für DDAC C18 in Flusswasser ermittelt. Für Sedimente wurde ein PNEC_{sed} von 55 mg/kg TM ermittelt (EU, 2002).

8.3 Vergleich der PNEC-Werte mit den Werten der vorliegenden Studie

Zur Abschätzung der Exposition für die Risikoabschätzung wurden aufgrund der im Rahmen dieses Projekts nicht ermittelbaren Einsatz- und Produktionsmengen die Ergebnisse der chemischen Analysen der vorliegenden Studie herangezogen.

Zusammenfassend die aus der Studie und der Literatur ermittelten PNEC-Werte:

BAC C12	0,04 $\mu\text{g/l}$
DDAC C10	0,38 $\mu\text{g/l}$
DDAC C14	0,02 $\mu\text{g/l}$
DDAC C18	6,3 $\mu\text{g/l}$

8.3.1 Oberflächengewässer

BAC/Juni 2004:

Die in den höchsten Konzentrationen nachweisbare Substanz war BAC-C12. In Tabelle 66 sind die Analysenergebnisse für BAC C12 und das PEC/PNEC Verhältnis für BAC C12 dargestellt. Bei Vergleich mit dem PNEC Wert von 40 ng/l ergab sich eine von 47,5-fache Überschreitung von BAC C12 bei der Liesing (oberhalb der Kläranlage). Wie bereits erwähnt sind diese besonders hohen Werte durch die bei der Probenahme herrschenden Wetterbedingungen erklärbar. Die Werte der Proben der anderen Oberflächenwasser variierten von 0,9 bis 7,25. Die 7,25-fache Überschreitung des PNEC-Wertes wurde in Schwechat Maria Lanzendorf gefunden.

Tab. 56: BAC- Konzentrationen in Oberflächenwasser- Juni 2004 [ng/l]

	BAC-C12-	PEC/PNEC BAC-C12-
Liesing oberhalb KA	1.900	47,5
Liesing unterhalb KA	97	2,43
Ybbs Amstetten oberhalb KA	27	0,68
Ybbs Gleis	25	0,63
Ybbs Neumarkt	15	0,38
Schwechat Helenental	48	1,20
Schwechat Maria Lanzend.	290	7,25
Schwechat Albern	110	2,75
Donau-unter Kritzendorf	36	0,90
Donau-unter Albern Hafen	67	1,68
Donau-Haslau Fähre	52	1,30

BAC /August 2004:

Die Analysenergebnisse für BAC C12 sowie das Verhältnis PEC/PNEC für Benzalkoniumchlorid ist in Tabelle 67 dargestellt. Bei Vergleich der BAC-Analysenergebnisse mit dem PNEC Wert von 40 ng/l ergeben sich PEC/PNEC-Verhältnisse für BAC-C12 von 0,65 bis 3,5 (Donau unter Albern Hafen).

Tab. 57: BAC- Konzentrationen in Oberflächengewässern (August 2004)

	BAC-C12	PEC/PNEC BAC-C12
Liesing o KA	45	1,13
Liesing u KA	67	1,68
Ybbs Amstetten o KA	< BG	
Ybbs Gleis	25	0,63
Ybbs Neumarkt	< BG	
Schwechat Helenental	n.n.	
Schwechat Maria Lanzend.	26	0,65
Schwechat Albern	60	1,50
Donau-unter Kritzendorf	n.n.	
Donau-unter Albern Hafen	140	3,50

DDAC/Juni 2004

In den Oberflächenwässern wurden vor allem DDAC C10 und DDAC C18 nachgewiesen. Die Werte für DDAC C10 wurden mit dem PNEC von 0,38 µg/l die Werte für DDAC D18 mit dem PNEC-Wert von 6,3 µg/l verglichen. DDAC C14 war in keiner der Proben nachweisbar. Bei Vergleich des PNEC-Wertes von 0,38 µg/l für DDAC-C10 mit den Messergebnissen der Oberflächengewässer vom Juni 2004 (siehe Tabelle 58) wird ersichtlich, dass die gemessene Konzentration in keinem der Fälle die PNEC überschreitet. Bei Verwendung des PNEC-Wertes für DDAC C18 aus der EU- Risikoabschätzung von 6,3 µg/l befinden sich die PEC/PNEC-Werte im Bereich von 0-0,04.

Tab. 58: DDAC-Konzentrationen in Oberflächenwasser- Juni 2004 [ng/l]

	DDAC-C10	PEC/PNEC DDAC-C10	DDAC-C18	PEC/PNEC DDAC-18
Liesing oberhalb KA	150	0,39	113	0,02
Liesing unterhalb KA	81	0,21	121	0,02
Ybbs Amstetten oberhalb KA	33	0,09	22	0,00
Ybbs Gleis	46	0,12	40	0,01
Ybbs Neumarkt	24	0,06	22	0,00
Schwechat Helenental	31	0,08	0	0,00
Schwechat Maria Lanzend.	69	0,18	240	0,04
Schwechat Albern	12	0,03	45	0,01
Donau-Haslau Fähre	17	0,04	0	0,00
Donau-unter Albern Hafen	15	0,04	0	0,00
Donau-unter Kritzendorf	22	0,06	0	0,00

DDAC/August:

Bei Vergleich des PNEC-Wertes von 0,38 µg/l für DDAC-C10 mit den Messergebnissen der Oberflächengewässer vom August 2004 ist ersichtlich, dass die Konzentrationen weit unter der PNEC liegen (Tabelle 59).

Auch bei Verwendung des PNEC-Wertes für DDAC C18 aus der EU- Risikoabschätzung von 6,3 µg/l befinden sich die PEC/PNEC-Werte im Bereich von 0-0,03.

Tab. 59: Ergebnisse DDAC Oberflächenwasser- August 2004 [ng/l]

	DDAC-C10	PEC/PNEC DDAC-C10	DDAC- C18	PEC/PNEC DDAC-C18
Liesing o KA	120	0,32	83	0,01
Liesing u KA	n.n.		77	0,01
Ybbs Amstetten o KA	n.n.		22	0,00
Ybbs Gleis	13	0,03	22	0,00
Ybbs Neumarkt	< BG		22	0,00
Schwechat Helenental	n.n.		< BG	0,00
Schwechat Maria Lanzend.	< BG		190	0,01
Schwechat Albern	< BG		33	0,00
Donau-unter Kritzendorf	n.n.		< BG	0,00
Donau-unter Albern Hafen	69	0,18	n.n.	0,00

8.3.2 Sedimente

Die ökotoxikologische Bewertung von Sedimenten erlangt immer größere Bedeutung, da sich schwer abbaubare Substanzen im Sediment anreichern. Derzeit wird eine Prüfung auf Sedimenttoxizität meist mittels Biotests an Einzelorganismen durchgeführt. Unter anderem werden hier Oligochaeten (Ringelwürmer, z.B. Tubifex tubifex) und zooplanktonische Organismen (z.B. Daphnien) eingesetzt. Untersuchte Endpunkte betreffen Überlebensrate, Wachstum, Reproduktion.

BAC

Für Benzalkoniumchlorid war die Datenlage nicht ausreichend um einen PNEC für Sedimente abzuleiten.

DDAC C10

In einer Reihe von Untersuchungen wurde die Toxizität von DDAC C10 an Sedimentorganismen in Kanada untersucht, um Wasserqualitätskriterien für DDAC C10 zu entwickeln (FARELL und KENNEDY, 1999). Dabei wurde Hyalella azteca über 14 Tage mit DDAC-versetztem Sediment exponiert. Die NOEC lag bei 750 µg/g. Die LC₅₀ in Chironomus tentans in einer chronischen 28-Tage Studie lag bei 2085 µg/g TM. Daphnia magna wurde eingesetzt um die Bioverfügbarkeit von DDAC C10 im Sediment zu untersuchen. Die NOEC über 14 Tage lag bei 1150 µg/g TM.

Zur Ermittlung des PNEC_{sed} kann der Assessmentfaktor 50 verwendet werden da zwei chronische NOECs vorhanden sind.

$$\text{PNEC}_{\text{sed}} = 750 \mu\text{g/g} / 50 = 15 \mu\text{g/g} \quad (15 \text{ mg/kg})$$

DDAC C18

In der Risikoabschätzung die durch die EU durchgeführt wurde, wurde die Toxizität von DDAC-C18 auf Sediment –Organismen ermittelt. Ausgehend von einem EC10 Wert von 550 mg/kg TG in Tubifex tubifex und vergleichbaren Werten anderer trophischer Niveaus sowie einem Sicherheitsfaktor von 10 wurde ein PNEC von 55 mg/kg TM ermittelt.

**DDAC/Juni 2004:**

Bei Vergleich des PNEC-Wertes für DDAC C10 (15 mg/kg TW) und DDAC C18 (55 mg/kg TW) mit den Analyseergebnissen im Juni 2004 lagen die Sedimentproben durchwegs unter dem PNEC-Wert.

Tab. 60: Ergebnisse DDAC Sedimente Juni 2004 [$\mu\text{g}/\text{kg TM}$]

	DDAC-C10	PEC/PNEC DDAC-C10	DDAC- C18	PEC/PNEC DDAC-C18
Liesing o KA *	370	0,02	490	0,01
Liesing u KA *	510	0,03	9	0,00
Ybbs Amstetten o KA	12	0,00	64	0,00
Ybbs Gleis	21	0,00	48	0,00
Ybbs Neumarkt	9	0,00	30	0,00
Schwechat Helenental	< BG		88	0,00
Schwechat Maria Lanzend.	12	0,00	830	0,01
Schwechat Albern	30	0,00	137	0,00
Donau-unter Kritzendorf	16	0,00	2690	0,04
Donau-unter Albern Hafen	47	0,00	412	0,01
Donau-Haslau Fähre	6	0,00	86	0,00

Auch im August 2004 gab es keine Überschreitungen des PNEC-Wertes (Tabelle 61).

Tab. 61: Ergebnisse DDAC Sedimente - August 2004 [$\mu\text{g}/\text{kg TM}$]

	DDAC-C10	PEC/PNEC DDAC-C10	DDAC- C18	PEC/PNEC DDAC-C18
Liesing / Kledering	370	0,02	n.n.	
Ybbs Amstetten o KA	16	0,00	120	0,00
Ybbs Gleis	88	0,01	40	0,00
Ybbs Neumarkt	47	0,00	84	0,00
Schwechat Helenental	1,0	0,00	33	0,00
Schwechat Maria Lanzend.	63	0,00	1900	0,03
Schwechat Albern	110	0,01	680	0,01
Donau-unter Kritzendorf	7,6	0,00	620	0,01
Donau-unter Albern Hafen	120	0,01	540	0,01
Donau-Haslau Fähre	120	0,01	310	0,01

8.4 Schlussfolgerungen der Risikoabschätzung

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zeigen, dass die untersuchten QAVs sehr speziesspezifische Wirkungen haben. Während zahlreiche Organismen relativ tolerant gegenüber Konzentrationen von QAVs im $\mu\text{g/l}$ Bereich sind, gibt es höchst sensible Organismen und Entwicklungsstadien, bei welchen bei vergleichbaren Konzentrationen bereits mit Schadwirkungen zu rechnen ist. Weiters zeigt die vorliegende Untersuchung, dass die Datenlage betreffend chronischer Auswirkungen von QAVs auf aquatische Organismen wenig zufrieden stellend ist. Vor allem Daten über Beeinträchtigungen der Reproduktion, des Wachstums und der Entwicklung fehlen. Auch bezüglich der Auswirkung bei gleichzeitiger Belastung von QAVs mit anderen Schadstoffen ist Forschungsbedarf gegeben.

Es ist beispielsweise üblich, Mischungen zweier oder mehrerer Biozide einzusetzen. FARELL und KENNEDY, 1998, untersuchten die Effekte von DDAC C10 in Kombination mit IPBC (3-Iodo-2-propynylbutylcarbamate), eine Formulierung die fungizid wirkt und unter anderem als Holzschutzmittel eingesetzt wird. Es konnte gezeigt werden, dass die Effekte der Mischung sich höchst unterschiedlich auf verschiedene Spezies auswirkten. Würde man von einem einfachen additiven Effekt ausgehen, würde die Toxizität auf den heimischen Wasserfloh (*Daphnia magna*) um den Faktor 2 überschätzt, die Toxizität auf den mexikanischen Flohkrebs (*Hyalomma acteca*) jedoch um das 16-fache unterschätzt werden.

Es ist ebenfalls bekannt, dass QAVs sich bevorzugt an Kiemen von Organismen anlagern. Auch auf der Haut und im Darm von Organismen lassen sich QAVs nachweisen. Studien über die Aufnahme und Anreicherung von QAVs über die Nahrung fehlen weitgehend (STAHLSCHEID-ALLNER, 1992). Weiterer Forschungsbedarf liegt in der Fragestellung, inwieweit persistente organische Schadstoffe, wie beispielsweise PAHs, PCBs oder Pestizide, durch vorgeschädigte Kiemen aufgrund von erhöhten QAV Konzentrationen im Wasser leichter durch Haut und Kiemen aufgenommen werden, und so das Immunsystem der Organismen schädigen und/oder Krebs auslösen können.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Konzentrationen, die zu toxischen Wirkungen von QAVs führen, bei Verwendung von natürlichem Oberflächengewässer bzw. simulierten Bedingungen wesentlich höher sind als bei Verwendung von filtriertem Laborwasser. Aufgrund ihrer Adsorptionsneigung binden Quaternäre Ammoniumverbindungen bevorzugt an Schwebstoffe und Sedimente (VERSTEEG and SHORTER, 1992). LEWIS und WEE (1983) konnten zeigen, dass die akute und chronische Toxizität von quaternären Ammoniumverbindungen in Flusswasser bis zu 10-fach geringer war als in vergleichbaren Tests mit gefiltertem Laborwasser. Diese Unterschiede in der Toxizität lassen sich auf starke Adsorption und schlechte Löslichkeit der QAVs zurückführen. Auch SZENASY et al (1998) zeigten die Abnahme der Toxizität von DDAC (C10) um den Faktor 10, bei sonst vergleichbaren Versuchsbedingungen, bei Verwendung von Flusswasser anstelle von Laborwasser.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zeigen, dass bei Fehlen von validen Toxizitätstests ein großer Sicherheitsfaktor zur Berechnung der PNEC nötig ist. Bei Vorliegen chronischer Toxizitätstest verschiedener Spezies und Organismen kann das Risiko von Chemikalien genauer begrenzt werden und ein geringerer Sicherheitsfaktor gewählt werden.



In einigen Fällen kam es zu Überschreitungen des PEC/PNEC Verhältnisses. Es zeigte sich, dass vor allem kleinere Flüsse, insbesondere bei Hochwasser, belastet sein können. Dies kann auch bestimmte Abschnitte des Gewässers besonders betreffen. Die Sedimentkonzentrationen korrespondierten im Wesentlichen mit den Oberflächengewässern. Die Konzentrationen von DDAC und BAC waren vor allem in der Liesing stark erhöht. Die BAC-Werte waren um den Faktor 10 höher als die DDAC –Konzentrationen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die untersuchten Gewässer überwiegend mit geringen Konzentrationen von DDAC und BAC belastet waren, dass jedoch in bestimmten Bereichen oder Flussabschnitten Konzentrationen auftreten können bei denen toxische Wirkungen auf aquatische Lebewesen nicht auszuschließen sind. Forschungsbedarf ist hinsichtlich gemeinsamer und gleichzeitiger Exposition von QAVs mit anderen Umweltkontaminanten gegeben. Um tatsächliche Effekte auf die heimische Fauna und Flora zu untersuchen, sollten chronischer Studien an heimischen Spezies unter besonderer Berücksichtigung der Sedimenttoxizität durchgeführt werden.

9 ZUSAMMENFASSUNG

Quaternäre Ammoniumverbindungen (QAVs) sind eine wirtschaftlich bedeutende Klasse von Industriechemikalien. QAVs gehören zur Gruppe der kationischen Tenside, die sich an den fetthältigen Zellmembranen lebender Organismen anreichern und so die normalen Funktionen der Zellmembranen beeinträchtigen können. Deshalb können die QAV auch als Desinfektionsmittel eingesetzt werden.

QAVs werden aufgrund dieser Eigenschaften in zahlreichen Produkten im öffentlichen und industriellen Bereich verwendet. Laut Berichten der chemischen Industrie wird der jährliche globale Verbrauch kationischer und amphoterischer Tenside auf 1,16 Millionen Tonnen geschätzt. Der zukünftige Bedarf wird demnach weiterhin steigen und 1,97 Millionen Tonnen im Jahr 2005 betragen.

Für diese Studie führten die Kriterien der Mengen- und Toxizitätsrelevanz zur Auswahl der Benzalkoniumchloride (BAC) und Dialkyldimethylammoniumchloride (DDAC) als Leitsubstanzen. Es wurden analytische Methoden für die Bestimmung dieser ausgewählten Stoffe in verschiedenen Matrices entwickelt und adaptiert, die niedrige Bestimmungs- und Nachweisgrenzen gewährleisten. Im Vergleich zu den Fluoreszenzdetektoren, die im $\mu\text{g/l}$ bzw. mg/kg Bereich messen, können mit dem hier verwendeten LC-MS/MS System ng/l bzw. $\mu\text{g/kg}$ quantifiziert werden. Durch die Selektivität sind auch Proben wie filtrierte und unfiltrierte Zu- und Abläufe von Kläranlagen, Abwässer von Indirekteinleitern und Klärschlamm der Analyse der Einzelsubstanzen zugänglich.

Die Ergebnisse der Untersuchungen bei Oberflächenwässern zeigen, dass die Leitsubstanzen im ng/l Bereich anzutreffen sind. Die Maxima liegen bei DDAC-C10 bzw. BAC-C12. Da die QAV an den Schwebstoffen adsorbieren, weisen schwebstoffreiche Gewässer höhere QAV Gehalte in den Wasserproben auf.

Die Gehalte der Sedimente lagen zum größten Teil im $\mu\text{g/kg}$ Bereich. Vereinzelt wurden Konzentrationen im mg/kg Bereich festgestellt, wobei Maxima vor allem bei den langkettigen Dialkyldimethylammoniumchloriden (DDAC-C16 und DDAC-C18) sowie BAC-C12 nachgewiesen wurden.

Die Indirekteinleitern waren im ng/l - bis niedrigen mg/l -Bereich mit QAVs belastet. Am häufigsten davon ist DDAC-C10 bzw. BAC-C12 mit bis zu 2 bzw. 3 mg/l in den Abwässern zu finden. Krankenhäuser und Wäschereien konnten als wichtige Quellen identifiziert werden. Sie lieferten im Fall einer Kleinstadt 70 % der DDAC und fast 100 % der BAC-Fracht im Kläranlagenzulauf.

Bei anderen Indirekteinleitern wie einem Hallenbad oder Wellness Center waren die Konzentrationen unterschiedlich. Dort wo mit Chlor desinfiziert wurde, waren relativ geringe QAV Konzentrationen messbar (bis 20 ng/l DDAC bzw. 100 ng/l BAC), während im Abwasser des Wellness Centers die Konzentrationen im Bereich von 18 $\mu\text{g/l}$ DDAC bzw. 61 $\mu\text{g/l}$ BAC waren. In Molkereien, in einer Papierfabrik und bei der Tierkörperverwertung waren nur geringe Belastungen an QAVs feststellbar.

Es wurden für die ausgewählten Leitsubstanzen Methoden zum Abbau oder zur Entfernung von nicht bzw. von schlecht abbaubaren Stoffe näher untersucht. Dabei zeigt sich, dass QAV in Hinblick auf eine Photo-Fenton Oxidation empfindlich sind, und somit auch mit niedriger H_2O_2 -Zugabe entfernt werden können. Durch dieses Advanced Oxidation Process (AOP) - Verfahren wird der TOC in BAC und DDAC rasch angegriffen, wobei die Stickstofffreisetzung etwas verzögert erfolgt.



Wichtig ist, dass es nicht erforderlich erscheint, den gesamten TOC im Abwasser zu entfernen, um die QAV in Abwässern abzubauen.

Die Versuche zur Hemmwirkung der QAVs haben gezeigt, dass sowohl eine Akut- hemmung der Kohlenstoffatmung als auch der Stickstoffatmung nicht ausgeschlossen werden können. Die Beeinflussung ist für die untersuchten Benzalkoniumchloride höher einzuschätzen als für die Dimethylalkylammoniumchloride. Grundsätzlich muss mit einer akuten Hemmwirkung bei Konzentrationen gerechnet werden, die über jenen in diesem Projekt analysierten Zulaufkonzentrationen (0,011 µg/l -170 µg/l) liegen. Hinsichtlich der chronischen Hemmung der QAVs, ließ sich ebenfalls eine Beeinflussung der Nitrifikation erkennen. Auch in diesem Fall lagen die maßgebenden Konzentrationsbereiche (> 1 mg/l) jedoch deutlich über den ermittelten Zulaufwerten der untersuchten Kläranlagen. Die Hemmung trat für die zweite Stufe der Nitrifikation, der Oxidation von NO₂-N zu NO₃-N auf. Dies ist vor allem für jene Anlagen von Bedeutung, die nur über Nitrifikation verfügen und nicht auf Stickstoffentfernung ausgelegt sind. Dann besteht die Gefahr eines erhöhten NO₂-N Austrages über den Ablauf in den Vorfluter. Eine Beeinflussung des Kohlenstoffabbaues als auch der Denitrifikation wurde nicht festgestellt.

Bei der Ermittlung der Stoffcharakteristika wurde ein sehr hohes Adsorptionspotential der QAVs für Belebtschlamm beobachtet. Das führt zu dem Schluss, dass die Substanzen, wie auch die Kläranlagenbeprobungen gezeigt haben, wohl eine sehr hohen Entfernungsrates aus der flüssigen Phase des gereinigten Abwassers aufweisen, aber die Substanzen hauptsächlich im Belebtschlamm angelagert sind. Daher muss mit einer Entfernung der QAVs über den Überschussschlamm gerechnet werden und mit möglichen Desorptionserscheinungen während der weitergehenden Schlammbehandlung.

Bei den Untersuchungen bezüglich ihrer Wirkungen auf in Wasser lebende Tierarten wurden sehr speziesspezifische Wirkungen festgestellt. Während zahlreiche Organismen relativ tolerant gegenüber Konzentrationen von QAVs im µg/l Bereich sind, gibt es höchst sensible Organismen und Entwicklungsstadien bei welchen bei vergleichbaren Konzentrationen bereits mit Schädwirkungen zu rechnen ist.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass die Datenlage betreffend chronischer Auswirkungen von QAVs auf aquatische Organismen wenig zufriedenstellend ist. Vor allem Daten über Beeinträchtigungen der Reproduktion, des Wachstums und der Entwicklung fehlen. Weiters ist aus der Literatur bekannt, dass die Konzentrationen die zu toxischen Wirkungen von QAVs führen bei Verwendung von natürlichem Oberflächengewässer bzw. simulierten Bedingungen wesentlich höher sind als bei Verwendung von filtriertem Laborwasser.

Auf Grund dieser Wissenslücken ist die Bewertung von QAVs mit Unsicherheiten behaftet. Weiters ist bei Fehlen von validen Toxizitätstests ein großer Sicherheitsfaktor zur Berechnung der PNEC nötig.

In einigen Fällen kam es zu Überschreitungen des PEC/PNEC Verhältnisses. Es zeigte sich, dass vor allem kleinere Flüsse, insbesondere bei Hochwasser belastet sein können. Dies kann auch bestimmte Abschnitte des Gewässers besonders betreffen. Die Sedimentkonzentrationen korrespondierten im Wesentlichen mit den Oberflächengewässern. Daher sind toxische Wirkungen auf aquatische Lebewesen, die auf die QAVs sensibel reagieren, nicht auszuschließen.

10 LITERATUR

ADAMS, C. D., KUYHIKANNIL, J. J., 2000. Effects of UV/H₂O₂ preoxidation of the aerobic biodegradability of quarternary amine surfactants. *Wat. Res.* 34, 668-672.

ALLANOU R., HANSEN B.G., VAN DER BILT Y. (1999) Public availability of data on EU High Production Volume Chemicals. EUR 18996/EN(1999), EC Joint Research Center Institute for Health and Consumer Protection European Chemicals Bureau. <http://ecb.jrc.it/Data-Availability-Documents/datavail.pdf>

AUGUSTIN H., BAUER U., BESSEMS E., BESTMANN G., BOTZENHART K., DIETZ F. GENTH H., GERIKE P., JUNG K.D., KETTRUP A., ROBRA K.-H., ZULLEI N. (1982) Mikrobiozide Wirkstoffe als belastende Verbindungen im Wasser. *Vom Wasser* 58: 297-339.

BARCO, M.; PLANAS, C.; PALACIOS, O.; VENTURA, F.; RIVERA, J.; CAIXACH, J.; 2003: Simultaneous Quantitative Analysis of anionic, cationic and nonionic surfactants in Water by Electrospray Ionization Mass Spectrometry with Flow Injection Analysis. *Anal. Chem.*; 75; 5129-5136

BAUER, R., WALDNER, G., FALLMAN, H., HAGER, S., KRUTZLER, T., MALATO, S., MALETZKY, P., 1999. The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for wastewater treatment - novel developments. *Catalysis Today* 53, 131-144.

BELANGER S.E. (1993) Review of experimental microcosm, mesocosm, and field tests used to establish the potential hazard of surfactants to aquatic life and the relation to single species data. *Proceedings, European Workshop on Freshwater Field Tests, Potsdam, Germany.*

BGBL 2000 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 105. Bundesgesetz: vom 29. September 2000, Erlassung eines Biozid-Produkte-Gesetzes

BOETHLING R.S. & LYNCH D.G. (1992) Quaternary ammonium surfactants. In Oude, N. T. (Volume Editor) *Anthropogenic Compounds. Detergents.*, Hutzinger O. (Editor-in-Chief) *The Handbook of Environmental Chemistry. Volume 3, Part F.* Springer, Berlin, Germany, pp. 144-177.

BOETHLING, R. S., 1984. Environmental fate and toxicity in wastewater treatment of quarternary ammonium surfactants. *Wat. Res.* 18, 1061-1076.

BOETHLING, R., 1984. Environmental fate and toxicity in wastewater treatment of quarternary ammonium surfactants. *Water Research, Vol. 18, 9, 1061-1076.*

BROOKS K.M. (2004) Literature review and assessment of the environmental risks associated with the use of ACZA treated wood products in aquatic environments. *Western Wood Preservers Institute 7017 NE Highway 99, Suite 108, Vancouver, WA 98665.*

BROWN R.P., GREER R.D., MIHAICH E.M., GUINEY P.D. (2001) A critical review of the scientific literature on potential endocrine-mediated effects in fish and wildlife. *Ecotoxicology and Environmental Safety, Environmental Research, Section B* 49: 17-25.

CHIRON, S., FERNANDEZ-ALBA, A., RODRIGUEZ, A., GARCIA-CALVO, E., 2000. Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art. *Wat. Res.* 34, 366-377.



CLARA, M., 2005. Das Verhalten ausgewählter organischer Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung, Wr. Mitteilungen Bd. 191, Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, TU-Wien.

COOPER J.C. (1988) Review of the Environmental Toxicity of Quaternary Ammonium Halides. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 16: 65-71.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. L28: Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium, Halbkontinuierlicher Belebtschlammtest – SCAS

DIN 38409 - Teil 23: Bestimmung der methylenblauaktiven und bismutaktiven Substanzen (DEV-H23)

ECETOC (1993) DHTDMAC. Aquatic and terrestrial hazard (Technical Report No. 53). European Centre for Ecotoxicological and Toxicological Safety Assessment of Chemicals, Brussels, Belgium.

EUROPEAN UNION 2004: Manual of decisions for implementation of directive 98/8/EC concerning the placing on the market of biocidal products, <http://europa.eu.int/comm/environment/biocides/index.htm>.

EUROPEAN COMMISSION, JOINT RESEARCH CENTER, 2003: Technical guidance document on risk assessment, Ispra, Italy.

EUROPEAN UNION, 2002. Risk assessment report: dimethyl-dioctadecylammoniumchloride, European Commission, joint research center.

FALLMANN, H., KRUTZLER, T., BAUER, R., MALATO, S., BLANCO, J., 1999. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis today* 54, 309-319.

FERNÁNDEZ, P.; ALDER, A.C.; SUTER, M.; GIGER, W.; 1996: Determination of the Quaternary Ammonium Surfactant Ditallowdimethylammonium in digested Sludges and Marine Sediments by Supercritical Fluid Extraction and Liquid chromatography with post column Ion Pair Formation. *Anal. Chem.*; 68, 921-929

FERRER, I.; FURLONG, E.T.; 2001: Identification of alkyl dimethylbenzylammonium surfactants in water samples by solid-phase extraction followed by ion trap LC/MS and LC/MS/MS. *Environ. Sci. Technol.*; 35; 2583-2588

FERRER, I.; FURLONG, E.T.; 2002: Accelerated Solvent Extraction followed by On-line Solid Phase Extraction coupled to Ion Trap LC/MS/MS for Analysis of Benzalkonium Chlorides in Sediment Samples. *Anal. Chem.*; 74; 1275-1280

GERIKE, P.; KLOTZ, H.; KOOIJMAN, J.G.A.; MATTHIJS, E.; WATERS, J.; 1994: The determination of dihardenedtallowdimethyl ammonium compounds (DHTDMAC) in environmental matrices using trace enrichment techniques and high performance liquid chromatography with conductometric detection. *Wat. Res.*; 28; 147

GERNJAK, W., KRUTZLER, T., GLASER, A., MALATO, S., CACERES, J., BAUER, R., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., 2003. Photo-Fenton treatment of water containing phenolic pollutants. *Chemosphere* 50, 71-78.

GLOXHUBER C.H. (1974) Toxicological properties of surfactants. *Archives of Toxicology* 32: 245-270.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.* 8, 553-597.



GOGATE, P., PANDIT, A., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* 8, 501-551.

HENDERSON N.D. (1992) Paper prepared for the Environmental Protection Division, BC: A review of the environmental impact on toxic effects of DDAC. Ministry of Environment, Lands and Parks. Victoria, BC, 42pp.

HIDAKA, H., NOHARA, K., ZHAO, J., PELIZZETTI, E., SERPONE, N., 1995. Photodegradation of surfactants. XIV: Formation of NH_4^+ and NO_3^- ions for the photocatalyzed mineralization of nitrogen-containing cationic non-ionic and amphoteric surfactants. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 91, 145-152.

HIDAKA, H., YAMADA, S., SUENAGA, S., KUBOTA, H., SERPONE, N., PELIZZETTI, E., GRÄTZEL, M., 1989. Photodegradation of surfactants. V: Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 47, 103-112.

HIDAKA, H., YAMADA, S., SUENAGA, S., ZHAO, J., 1990. Photodegradation of surfactants. VI: Complete photocatalytic degradation of anionic, cationic and non-ionic surfactants in aqueous semiconductor dispersions. *J. Mol. Catal.* 59, 279-290.

HIDAKA, H., ZHAO, J., 1992. Photodegradation of surfactants catalysed by TiO_2 semiconductor. *Colloids und Surfaces* 67, 165-182.

HUBERT, L., 1982. Cationic detergents and their significance for the environment. *Tenside Deterg.* 19, 178-180.

HUSTON, P. L., PIGNATELLO, J. J., 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Wat. Res.* 33, 1238-1246.

HUTCHISON T.H., SCHOLZ N., GUHL W. (1998) Analysis of the ECETOC Aquatic Toxicity (EAT) Database IV – Comparative toxicity of chemical substances to freshwater versus saltwater organisms. *Chemosphere* 36: 143-153.

HUTCHISON T.H., SOLBE J., KLOPPER-SAMS P.J. (1998) Analysis of the ECETOC Aquatic Toxicity (EAT) Database III – Comparative toxicity of chemical substances to different life stages of aquatic organisms. *Chemosphere* 36: 129-142.

JOHNSON W.W.; FINLEY M.T. (1980) Handbook of Acute Toxicity of Chemicals to Fish and Aquatic Invertebrates Re-sour. Publ. 137, Fish Wildl. Serv., U.S.D.I., Washington, D.C: 98 : I-97 316/24. Institut für Zoologie. Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Germany.

JUERGENSEN L., BUSNARDA J., CAUX P.-Y., KENT R.A. (2000) Fate, behavior, and aquatic toxicity of the fungicide DDAC in the Canadian environment. *Environmental Toxicology* 15: 174-200.

KANG, S.-F., LIAO, C.-H., PO, S.-T., 2000. Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere* 41, 1287-1294.

KAPPELER, T.U. (1982) Die aquatische Toxizität von Distearyl-dimethylammoniumchlorid (DSDMAC) und ihre ökologische Bedeutung. *Tenside Detergents* 19: 169-176.



KLIMISCH H.-J., ANDREAE M., TILLMANN U. (1997) A systematic approach for evaluating the quality of experimental toxicological and ecotoxicological data. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 25: 1-5.

KRUTZLER, T., BAUER, R., 1999. Optimization of a photo-Fenton prototype reactor. *Chemosphere* 38, 2517-2532.

KRZEMINSKI S.F., GILBERT J.T. & RITTS J.A. (1977) A pharmacokinetic model for predicting pesti-cide residues in fish. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 5: 157-166.

KÜMMERER, K., A. EITELU. BRAUN, P. HUBNER, F. DASCHNER, G. MASCART, M. MILANDRI, F. REINTHALER, J. VERHUEF: (1997). "Analysis of benzalkonium chloride in the effluent from European hospitals by solid-phas extraction and high-performance liquid chromatography with post-column ion-pairing and fluorescence detection." *Journal of Chromatography A* 774: 281-286.

LÄNGE R., HUTCHISON T.H., SCHOLZ N., SOLBE J. (1998)) Analysis of the ECETOC Aquatic Toxicity (EAT) Database III – Comparison of acute to chronic ratios for various aquatic organisms and chemical substances. *Chemosphere* 36: 15-127.

LEWIS M.A. & SUPRENANT D. (1983) Comparative acute toxicities of surfactants to aquatic invertebrates. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 7: 313-22.

LEWIS M.A. (1990a) Are laboratory-derived toxicity data for freshwater algae worth the effort? *Environmental Toxicology and Chemistry* 9: 1279-1284.

LEWIS M.A. (1990b) Chronic toxicities of surfactants and detergent builders to algae: a review and risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 20: 123-40.

LEWIS M.A. (1991) Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: A review and risk assessment. *Water Research* 25: 101-113.

LEWIS M.A. (1992) The effects of mixtures and other environmental modifying factors on the toxicities of surfactants to freshwater and marine life. *Water Research* 26: 1013-1023.

LIN, S. H., LIN, C. M., LEU, H. G., 1999. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Wat. Res.* 33, 1735-1741.

MADSEN T., BUCHHARDT BOYD H., NYLÉN D., RATHMANN PEDERSEN A., PETERSEN G.I. & FLEMMING S. (2001) Environmental health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products. Environmental Project No. 615, Miloprojekt, Danish EPA.

MARK U., SOLBE J. (1998) Analysis of the ECETOC Aquatic Toxicity (EAT) Database V – The relevance of *Daphnia magna* as a representative test species. *Chemosphere* 36: 155-166.

NIKUNEN, E., LEINONEN, R., KEMILÄINEN, B., AND KULTAMAA, A. (2001). Environmental properties of chemicals, Helsinki, Finnish Environmental Institute.

OECD/OCDE, 2000. Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method. OECD Guideline for Testing of Chemicals, 106.

OECD ENVIRONMENT, HEALTH and SAFETY PUBLICATIONS, Series on Testing and Assessment, 2001 No 27, Annex 8 Guidance on hazards to the aquatic en-

vironment. Environment Directorate, Organization for economic Co-operation and Development.

OHTAKI, M., SATO, H., FUJII, H., EGUCHI, K., 2000. Intramolecularly selective decomposition of surfactant molecules on photocatalytic oxidative degradation over TiO₂ photocatalyst. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 155, 121-129.

OSBURN, Q.W.; 1982; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; 59; 453

PUPO NOGUEIRA, R. F., TROVÓ, A. G., MODÉ, D. F., 2002. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using enhanced photo-Fenton process. *Chemosphere* 48, 385-391.

RADKE, M.; BEHREND, T.; FÖRSTER, J.; HERRMAN, R.; 1999: Analysis of Cationic Surfactants by Microbore High Performance Liquid Chromatography – Electro spray Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 1999, 71; 5362-5366

SAKAGAMI, Y., YAMAZAKI, H., OGASAWARA, N., YOKOYAMA, H., OSE, Y., AND SATO, T. (1988) The evaluation of genotoxic activities of disinfectants and their metabolites by umu test. *Mutation Research* 209, 155-160.

SCHWEIGHOFER, P., 1997. Nitrifikationshemmung bei kommunaler Abwasserreinigung, *Wr. Mitteilungen* Bd. 138, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, TU-Wien.

SHARIQ VOHRA, M., TANAKA, K., 2003. Photocatalytic degradation of aqueous pollutants using silica-modified TiO₂. *Wat. Res.* 37, 3392-3996.

SOLBE J., MARK U., BUYLE B., GUHL W., HUTCHISON T., KLOEPPER-SAMPS P., LÄNGE R., MUNK R., SCHOLZ N., BONTINCK W., NIESSEN H. (1998) Analysis of the ECETOC Aquatic Toxicity (EAT) Database I – General introduction. *Chemosphere* 36: 99-113.

STAHLSCHMIDT-ALLNER P. (1992) Toxikokinetik und Toxikodynamik von grenzflächenaktiven Stoffen in aquatischen Organismen. Gutachten im Auftrag des Umweltbundesamtes, Geschäftszeichen

SVARDAL, K., 1993. Mess-, Regel- und Steuerungsstrategien. *Wiener Mitteilungen - Band 110*, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, TU-Wien.

SVARDAL, K., 1997. Durchführung und Interpretation von Atmungsmessungen für den Betrieb von Belebungsanlagen, *Wr. Mitteilungen* Bd. 141, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, TU-Wien.

SZENASY E. (1998) Assessing the potential impact of the antisapstains DDAC and IPBC, chemicals of concern in the Fraser River; Fraser River Action Plan FRAP Report 7. Environmental Conservation Branch, Environment Canada, Vancouver, BC, Canada.

TAFT C.H. (1946) Some observations of the effects of a mixture of high molecular alky-dimethylbenzyl ammonium chlorides on various invertebrates. *Tex. Rep. Biol. Med.* 4: 27-34.

TEXIER, I., GIANNOTTI, C., MALATO, S., RICHTER, C., DELAIRE, J., 1998. Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate. *Cat. Today* 54, 297-307.

TOPPING, B.W.; WATERS, J.; 1982: Monitoring of cationic surfactants in sewage treatment plants. *Tenside Surf. Det.*; 19; 164-169



TOOBY T.E., HURSEY P.A. & ALABASTER J.S. (1975) The Acute Toxicity of 102 Pesticides and Miscellaneous Substances to Fish *Chemistry and Industry* 21: 523-526.

VERSTEEG D.J. & SHORTER S.J. 1992 Effect of organic carbon on the uptake and toxicity of qua-ternary ammonium compounds to the fathead minnow, *Pimephales promelas*. *Environmental TOXICOLOGY AND CHEMISTRY* 11: 571-580.

WBKS: 1998. Dokumentation wassergefährdender Stoffe. Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.

WOLTERING D.M. & BISHOP W.E. (1989) Evaluating the environmental safety of detergent chemicals: A case study of cationic surfactants. D.J. Pastenbach (Ed.), *The Risk Assessment of Environmental Hazards*, John Wiley & Sons, Inc., New York : 345-389.

WOLTERING D.M., LARSON R.J., HOPPING W.D., JAMIESON R.A., DE OUDE N.T. (1987) The environmental fate and effects of detergents. Toward a more realistic assessment of the environmental fate and effects of detergent chemicals. *Tenside Surfactant Detergents* 24: 286-296.

Weiterführende Literatur Modul 5

Essentieller Teil dieses Moduls war die kompilatorische Ermittlung und strukturierte Analyse von in der Primärliteratur vorliegenden Daten zur aquatischen Ökotoxizität; Exposition, Stoffeigenschaften. Die umfangreiche Literatursammlung erfasst über 500 Zitate und ist auf Grund dieses Umfangs gesondert im Anhang aufgelistet