

Einträge von Stoffen in Böden - eine Abschätzung des Gefährdungspotentials, Teil 7-9

Forschungsvorhaben der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft im Auftrag des Umweltbundesamts

Originaltitel: Evaluierung von Stoffkreisläufen und bisher wenig beachteten Stoffeinträgen in Böden mit möglichen längerfristigen Gefährdungspotentialen

207 01 036

Autoren: Tilo Kaiser, Winfried Scharz, Matthias Frost

April 1998

Teile 7 bis 9 verfaßt von Öko-Recherche (Winfried Schwarz), erschienen in: T. Kaiser et al., Einträge von Stoffen in Böden - eine Abschätzung des Gefährdungspotentials, Logos Verlag, Berlin 1998, S. 130-193.

Inhalt Teil 7-9

Teil 7	Bodeneintrag von Tensiden (außer LAS) durch Klärschlamm	1
Teil 8	Bodeneintrag von Polycarboxylaten über Klärschlämme	16
Teil 9	Reinigungs- und Desinfektionsmittel	23
Nachweise		51

Teil 7 Bodeneintrag von Tensiden (außer LAS) durch Klärschlamm

Zusammenfassung: In den vergangenen Jahren sind die Klärschlammgehalte von umweltproblematischen synthetischen Tensiden zurückgegangen. Wichtige Stationen in diesem Prozeß sind die Ersetzung der Nonylphenoethoxylate und der kationischen Tenside vom alten Typ jeweils durch anaerob leichter abbaubare Substanzen. Die Gefahr einer Tensidanreicherung in klärschlammgedüngten Nutzböden ist gering.

7.1 Rückläufiger Tensidverbrauch für Wasch- und Reinigungsmittel seit 1989

Der Inlandsmarkt für Tenside, soweit sie in den Geltungsbereich des Wasch- und Reinigungsmittelgesetzes (WRMG) fallen, ist rückläufig (Tab. 7.1).

Tab. 7.1: Schätzung des Tensid-Verbrauch in Deutschland 1989 und 1995 (nur WRMG-relevante Mengen) in t/a		
	1989	1995
I. Anionische Tenside	116000	107000
1. Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)	60000	37000
2. Alkansulfonate	19000	13000
3. Sulfobernsteinsäureester	2000	5000
4. α -Olefinsulfonate	< 1000	< 1000
5. α -Sulfofettsäureester	< 1000	< 1000
6. Alkoholsulfate	10000	15000
7. Alkoholethersulfate	22000	34000
8. Andere (u.a. Alkylethercarboxylate)	< 1000	< 1000
II. Nichtionische Tenside	84500	80000
1. Alkoholethoxylate	54000	56000
2. Alkylphenoethoxylate	1000	0
3. Fettaminethoxylate	3500	2000
4. Ethoxylate von Fettsäuren	1000	1000
5. Ethoxylate von Fettsäureestern	4000	2000
6. Alkoxylate (höhere Alkylenoxide)	5500	6000
7. Sonstige Alkoxylate	4000	2000
8. Alkanolamide	7000	4000
9. Alkylpolyglucoside	1000	4000
10. Aminoxide	1000	1000
11. Sonstige Nichtalkoxylate	2500	2000
III. Kationische Tenside	23000	12000
1. Distearyl dimethylammoniumchlorid	19000	0
2. Imidazoliniumsalze	4000	0
3. Alkanolamin- und Imidazolinester	n.v.	12000
IV. Amphotere Tenside (Betaine)	4000	6000
Summe	227500	205000

Quellen. Für 1989 (nur alte Bundesländer): Noll 1991, 92; für 1995: TEGEWA 1997.

Der aufgrund von Schätzungen der tensidherstellenden Unternehmen im Rahmen des Deutschen Ausschusses für Grenzflächenaktive Stoffe (DAGSt) ermittelte Gesamtverbrauch WRM-relevanter Tenside sank von 1989 bis 1995 trotz der deutschen Einigung um fast zehn Prozent: von 227 500 t auf 205 000 t, und zwar in allen Ionogenitätsklassen außer den relativ unbedeutenden Amphotensiden.

Zu den WRMG-relevanten Tensiden zählen vom Gesamt-Tensidmarkt etwa 60%, nämlich diejenigen Produkte, die aufgrund ihres Einsatzes in Gewässer gelangen können bzw. bestimmungsgemäß mit dem Abwasser entsorgt werden. Nicht dazu zählen die Einsatzbereiche Pharmazie, Farben und Lacke, Kunststoffe, Bau, Bergbau, Mineralölindustrie, Foto, Klebstoffe, Metallbehandlung, Erdölförderung, Brandbekämpfung und - was im vorliegenden Zusammenhang wichtig ist - Pflanzenschutzmittel. Die Textilhilfsmittel und die Leder-, Pelz- und Papierhilfsmittel zählen partiell dazu (vgl. Noll 1991).

7.1.1 Anionische Tenside: Verschiebung von Sulfonaten zu Sulfaten

Die nach wie vor größte Ionogenitätsklasse der "anionischen Tenside" erfuhr Verbrauchseinbußen von ca. 8%. Dabei fällt der starke Rückgang beim jahrzehntelangen "Arbeitspferd" (Berth/Jeschke 1988, 79) Lineares Alkyl-Benzol-Sulfonat (LAS) auf. Sein Verbrauch schrumpfte um über ein Drittel (- 38%) - von 60 000 t auf 37 000 t. Aus Tab. 7.1 geht hervor, daß auch die anderen Sulfonate (Zeilen I,2-I,5) wegen des Rückgangs bei den Alkansulfonaten leicht am Markt verloren: Ihre Tonnage ging von 23 000 auf 20 000 t zurück. Dagegen legten die - im Gegensatz zu Sulfonaten - anaerob abbaubaren Sulfate deutlich zu: Alkoholsulfate und Alkoholethersulfate (I,6 u. I,7) stiegen im Verbrauch von 32 000 t auf 49 000 t (+ 53%).

7.1.2 Nichtionische Tenside: Stabiler Verbrauch von Alkoholethoxylaten

Die Gruppe der nichtionischen Tenside wird zu 70% von den Alkoholethoxylaten (Tab. 7.1, Zeile II,1) geprägt, die eine Zusammenfassung mehrerer Untergruppen darstellen, die je nach Alkylkettenlänge und Ethoxylierungsgrad (Zahl der Ethylenoxid-Einheiten) unterschiedliches waschtechnisches und Umweltverhalten zeigen. Dennoch kann festgehalten werden, daß der Tensidtyp "Alkoholethoxylat" mit 56 000 t Verbrauch im Jahre 1995 die Spitze der im Inland verbrauchten synthetischen Tenside eingenommen hat. Zu einem großen Teil nahmen Alkoholethoxylate seit dem weitgehenden Anwendungsverzicht (IKW et al. 1986) auf die Alkylphenoethoxylate deren Rolle ein, zumal sie nicht viel mehr kosten (Kleber 1994). (Von den 110 000 t Seife, die als anionische Tenside auf Basis natürlicher Fettsäuren betrachtet werden können, wird vorerst abgesehen).

Gemäß Zeile II,2 in Tab. 7.1 sind die umstrittenen Alkylphenoethoxylate aus dem gewässerrelevanten Einsatz völlig verschwunden. Auch wenn der "Nullwert" wohl eher als Zielvorstellung denn als Realität zu begreifen ist, dürfte der gewässerrelevante Verbrauch dieser hochproblematischen Chemikalie doch tatsächlich weiterhin zurückgegangen sein. Die seit Ende der 80er Jahre marktverfügbaren leicht bioabbaubaren Zuckertenside (Alkylpolyglucoside) auf Basis nativer Rohstoffe (Zeile II,9) haben ihre Verbrauchsmenge von 1000 t auf lediglich 4000 t gesteigert, was auch an ihrem relativ

hohen Preis liegen dürfte. Ihr Haupteinsatzgebiet sind manuelle Geschirrspülmittel. Basisinformationen dazu: Andree et al. 1991.

7.1.3 Kationische Tenside: Stoffliche Substitution und Absatzeinbruch

Den stärksten Umbruch gab es bei den kationischen Tensiden. Die wegen hoher aquatischer Toxizität, mäßiger aerober und fehlender anaerober biologischer Abbaubarkeit umstrittenen quaternären Ammoniumverbindungen Distearyl dimethylammoniumchlorid (DSDMAC) und Imidazoniumsalze (III,1 u. III,2) werden seit 1991 nicht mehr als Weichspülrohstoffe verkauft. Sie wurden im "neuen Lenor" (Procter & Gamble) durch Imidazolin-Ester und im "neuen Vernel" (Henkel) durch Alkanolamin-Ester ("Esterquats") ersetzt. Die Esterbindung ermöglicht biologischen Abbau im aeroben und im anaeroben Milieu. Die Verbraucher haben die Umstellung auf umweltverträgliche Produkte wenig honoriert. Kationische Tenside erfuhr einen Absatzeinbruch von 23 000 auf 12 000 t/a, ein Rückgang um 48 %.

Die amphoteren Tenside (Tab. 7.1, IV) haben von 4000 auf 6000 t/a zugenommen.

7.2 Der Mechanismus des Tensideintrags in den Klärschlamm

Jährlich gelangen ca. 200 000 t Tenside ins Abwasser, das in Deutschland zu über 90% in einer mechanisch-biologischen Kläranlage gereinigt wird, bevor es die Oberflächengewässer erreicht (Malz 1991, 484). Alle Tenside, die dem WRMG unterliegen, müssen unter aeroben Testbedingungen einen minimalen Primärabbau (Verlust der grenzflächenaktiven Eigenschaft) von 80% aufweisen.

7.2.1 Zunehmendes Wissen über den aeroben biologischen Tensidabbau

Dem Verhalten der Tenside im Wasser vor, in und nach der Kläranlage galt die Hauptaufmerksamkeit der in den 60er Jahren begonnenen und in den 80er Jahren ertragswirksamen wissenschaftlichen Forschung. Es wurde eine Vielzahl von labormäßigen und in natürlicher Umgebung anwendbaren Nachweisverfahren sowie Methoden zur Prüfung der aquatischen Toxizität und des Bioabbaus entwickelt und international vereinheitlicht (vgl. Brüscheiler et al. 1991; Huber 1991). Über viele Tenside entstand ein differenziertes Bild des Abbauverhaltens der Moleküle, ihrer Teilstrukturen, der Metaboliten und nicht zuletzt der daran beteiligten mikrobiellen Prozesse.

Im Vordergrund der Forschungen stand gemäß der quantitativen Bedeutung der Umweltbereiche, worin sich Tenside aufhalten, das aquatische, sauerstoffhaltige, Milieu, in dem die Tenside einem aeroben mikrobiellen Abbau zugänglich sind.

7.2.2 Beachtung der anaeroben Abbauprozesse seit den 80er Jahren

In den 80er Jahren wandten sich viele Experten dem Abbauverhalten unter anaeroben Bedingungen zu. Denn es war bekannt (u.a. durch Steber et al. 1984; Giger et al. 1989), daß Tenside aufgrund ihrer lipophilen Molekül-Teilstrukturen und häufig auch wegen der daraus resultierenden begrenzten Wasserlöslichkeit ein hohes Adsorptionsvermögen an festen Oberflächen wie z.B. Schlamm-, Schmutz- und

Sedimentpartikeln aufweisen. Sie können deshalb u.U. in der Kläranlage sehr schnell und in nennenswertem Umfang aus der sauerstoffhaltigen wäßrigen Phase eliminiert und mit dem Primär- oder Sekundärschlamm in anaerobe Bereiche (Faulstufe) verfrachtet werden, wo sie den aeroben Abbaumechanismen unzugänglich sind.

Giger (1989; 1990) gab für LAS als Mittelwert 25% der zugelaufenen Tenside an, die erst gar nicht die biologische Stufe des aeroben Belebtschlammssystems erreichen, sondern mit dem Primärschlamm in den Faulturm abgezogen werden, wo die anaerobe Endbehandlung stattfindet. Schöberl et al. bestätigten 1994 in einem groß angelegten "LAS-Monitoring" die Ursache: Die LAS-Differenz zwischen Kläranlagenzu- und -ablauf entfiel zu ca. 84% auf biologischen Abbau, aber zu 16% auf chemo-physikalische Eliminationsvorgänge (Schlammaustrag). Bei nichtionischen Tensiden ist die Elimination per Schlamm im allgemeinen genauso groß (Schöberl 1997, pers. Mitt), während sie bei den bis 1991 verwendeten Typen kationischer Tenside weit höher lag - bei ca. 60% (Malz 1991, 485), nach Hellmann (1995, 331) sogar bei 90%.

7.2.3 Klärschlammbelastung bei hoher Sorption und geringem anaeroben Bioabbau

Inwieweit Tenside aus Wasch- und Reinigungsmitteln im ausgefaulten Klärschlamm und damit potentiell in landwirtschaftlich genutzten Böden wiederzufinden sind, hängt daher nicht so sehr von ihrer biologischen Abbaubarkeit im Wasser, sondern grundsätzlich von zwei stoffinhärenten Eigenschaften ab (s.a. Schöberl 1994):

- Erstens: Ihrer physiko-chemischen Sorptionsneigung an Kläranlagenschlämme.
- Zweitens: Ihrer anaeroben Abbaubarkeit bzw. Nichtabbaubarkeit.

Daraus folgt:

Die im ausgefaulten Klärschlamm in nennenswerten Konzentrationen gefundenen Tenside sind durchweg solche, die eine hohe Sorptionsneigung mit schwerer oder fehlender anaerober Abbaubarkeit kombinieren.

7.3 Wichtige Übersichten von 1989/90 zu Tensiden im Klärschlamm

Tabelle 7.2 enthält in den linken Spalten drei Übersichtsarbeiten über den Tensidgehalt von ausgefaulten Klärschlämmen vom Ende der 80er Jahre¹. Alle drei Aufstellungen befassen sich vornehmlich mit den damals am meisten auf Ökotoxizität und Bioabbaubarkeit untersuchten Tensiden bzw. Resttensiden, die durchweg die oben genannten Kriterien "hohe Sorptionsneigung" und "niedrige anaerobe Abbaubarkeit" aufweisen: LAS, Nonylphenol (NP) und DSDMAC.

Die Aufstellung von Drescher-Kaden et. al. 1989 referiert zum anionischen Tensid LAS und zum nichtionischen Tensidrest Nonylphenol (NP) hauptsächlich die Werte der Arbeitsgruppe um Giger aus der Schweiz. Die Studie von Schönberger 1990 stützt sich bei LAS und NP ebenfalls zum Teil auf Arbeiten von Giger et al.. Die LAS- und NP-

¹ Die Übersicht von N. Litz im Handbuch des Bodenschutzes (1992, 385) erscheint uns eher für die Bodenkonzentration von Tensiden brauchbar als zum Klärschlammgehalt.

Konzentrationen (5000/5600 mg/kg TS bzw. 500/900 mg/kg TS) weichen in beiden Übersichten darum wenig voneinander ab. Auch die dritte Aufstellung (Lahl 1990) nennt für LAS und NP Konzentrationswerte in vergleichbarer Größenordnung.² (Auf die vierte Aufstellung in Tab. 7.2, unsere eigene, kommen wir erst am Ende des vorliegenden Tensid-Abschnitts 7.6 zu sprechen.)

Bei dem kationischen Haupttensid DSDMAC differieren die Konzentrationsangaben zwischen den drei Autoren. Bei Drescher-Kaden sind es nur 300 mg/kg TS. Schönbergers "1000 - 10 000 mg" sind aus Täuber (1988) entnommen, der geschrieben hatte: "Orientierende Analysen an Klärschlämmen kommunaler Kläranlagen liefern Werte im Bereich von 0,1 bis 1%" (Täuber 1988, 135).

Tab. 7.2: Tenside im ausgefaulten Klärschlamm in mg/kg TS (zusammengestellt nach Angaben bei verschiedenen Autoren)				
	Drescher/Kaden 89	Schönberger 90	Lahl 90	Ökorecherche 97
	Mittelwert	Mittelwert	Spanne	Mittelwert
Anionische Tenside				
LAS	5000	5600	2000-10000	3100
Sonst. An-T.	k.A.	k.A.	zus. 5000	800
Seife				7000
Nichtionische Tenside				
Alkoxylate	k.A.	k.A.	k.A.	500
Nonylphenol	500	900	85-2500	200
Kationische Tenside				
DSDMAC	300	1000-10000	2000-15000	k.A.
Esterquats	n.v.	n.v.	n.v.	900

Erläuterung: LAS = Lineares Alkylbenzol-Sulfonat; Sonst. An-T. = Sonstige Anionische Tenside; Alkoxylate = insbes. Alkohol-EO-PO-Addukte, z.T. auch Alkoholethoxylate; DSDMAC = Distearylldimethylammoniumchlorid; Esterquats = Alkanolamin-Ester; n.v. = nicht vorhanden.

Lahl wiederum stützt sich auf die Bundesregierung, die in der BT-Ds. 11/2756 für kationische Tenside im Klärschlamm Werte zwischen 2 bis 15 g/kg TS genannt hatte (BZL 1997, pers. Mitt). Die Datenunsicherheit dürfte damit zu tun haben, daß die Einzelstoff-Nachweismethode für kationische Tenside damals gerade erst entwickelt wurde (Klotz 1990, 207). Zuverlässigere Messungen führte Hellmann durch. Er berichtet (1991, 117) von Werten für DSDMAC zwischen 3000 und 12 000 mg/kg TS. Den Mittelwert für Deutschland taxiert er für Ende der 80er Jahre auf 7000 mg/kg TS (ders. 1997, pers. Mitt.).

Der Aufstellung von Lahl 1990 gebührt das Verdienst, mit einem Schätzwert von "zusammen 5000 mg/kg TS" für Nicht-LAS-Tenside und Seife erstmalig auf die bis dahin wenig beachteten sonstigen anionischen Tenside im Klärschlamm aufmerksam gemacht zu haben. Die anionische Seife, von der immerhin pro Jahr 110 000 t (Schöberl 1989, 119) verbraucht werden, stellt davon den größten Anteil. Seit Mix-Spagl (1990) ist bekannt, daß die gängigen Natrium-Seifen im Abwasser als unlösliche Kalkseifen

² Laschka et. al. referieren 1989 als Mittelwert für Faulschlamm bei "anionischen Tensiden" 5,9 g/kg TS und für "nichtionische Tenside" 2,0 g/kg TS - ohne weitere Differenzierung.

ausfallen, die am Belebtschlamm adsorbieren und mit ihm in die anaerobe Faulung ausgetragen werden, wo sie bei weitem nicht vollständig biologisch abgebaut werden.³

7.4 Der Mechanismus des Klärschlammeintrags anaerob resistenter Tenside

7.4.1 Nonylphenolethoxylate

Die gut wasserlöslichen nichtionischen Nonylphenolethoxylate passieren weitgehend die Vorklärung (Primärschlamm) und werden in der folgenden biologischen Stufe rasch abgebaut. Allerdings degradieren die Mikroorganismen zuerst den hydrophilen Teil des Tensids, die Ethoxylatkette. Nach der sukzessiven Verkürzung des Tensid (Schöberl 1990, 391) bleibt das nicht mehr oder nur noch sehr niedrig ethoxylierte Nonylphenol übrig, das eine ausgesprochene Schlamm-Sorptionsneigung aufweist und mit dem Sekundärschlamm zur anaeroben Klärschlammstabilisierung transportiert wird. Nonylphenol ist anaerob weitgehend resistent und reichert sich dort an.

Verhältnis Klärschlammkonzentration zu Bodenkonzentration

Die Menge der maximalen Klärschlammaufbringung ist in Deutschland gesetzlich begrenzt: Nach AbfKlärV darf dieselbe Fläche innerhalb von 3 Jahren nur zwei Mal beaufschlagt werden, und zwar pro Hektar mit insgesamt maximal 5 Tonnen. Nach einer Faustregel (Malz 1991, 485) wird der Klärschlamm bei der Nutzung in einer 860fachen Menge Boden aufgenommen. Eine Konzentration von Tensiden im Klärschlamm von z. B. 1000 mg/kg TS führt damit bei einmaliger Gabe zu einer Belastung der Ackerkrume in Höhe von 1-2 mg/kg Boden.

7.4.1.1 Rascher Abbau des Nonylphenols im Boden

Nonylphenol unterliegt dem aeroben biologischen Abbau im Boden. Verschiedene Studien an mit Nonylphenol-haltigem Klärschlamm beaufschlagten Böden zeigen, daß Nonylphenol erstens in der oberen Bodenschicht fixiert und nicht ausgewaschen wird (wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit) und zweitens nach ca. 30 Tagen nicht mehr nachweisbar ist. Dies bedeutet zweifellos einen schnellen biologischen Abbau (Figge 1989; Larson et al. 1989; Küchler et al. 1994). Solange Nonylphenol im Boden präsent ist, wirkt es jedoch ausgesprochen toxisch. Nach Kowalczyk/Wilke 1990 reduzieren Nonylphenol-Bodenkonzentrationen von 50 mg/kg die enzymatische Aktivität von Mikroorganismen innerhalb von zwei Wochen um 10%. Nach Pestemer et al. (1991) kommt es bei der als Testpflanze ausgewählten Herbstrübe zu einer

³Lahl (1990) nennt in einer weiteren Rubrik "Spezialtenside" mit einer Konzentration von "ca. 1000 mg". Auf unsere Nachfrage kam als Antwort, daß damit E-O-Blockpolymerisate, endgruppenverschlossene Alkoxylate und Fluortenside gemeint waren (BZL 1997), die alle schwer abbaubar sind. Für fluorhaltige Tenside gibt Schröder (1991 u. 1992) eine Jahresproduktion von 500 t an. E-O-Blockpolymerisate und endgruppenverschlossene Alkoxylate sind in Tab. 7.1 bei II,5 "Alkoxylate (höhere Alkylendioxyde)" 1989 mit ca. 5500 t/a enthalten. Unter der Annahme einer 20%-igen Sorptions-Elimination mit dem Schlamm in den Faulturm und anaerobem Bioabbau von nur 25% könnte aus diesen Mengen eine Klärschlammkonzentration von maximal 300 mg/kg TS resultieren (bei 2,7 Mio. t TS Klärschlamm). Wir halten die drei Mal so hohen Lahl-Daten für zu hoch. Zu unserer Eigenschätzung s. Kap. 6.

Wachstumsminderung um 5% bereits bei 10 mg/kg Boden. Die maximalen durch Klärschlammaufbringung bedingten Nonylphenol-Konzentrationen lagen noch Anfang der 90er Jahre nur wenig unter den ermittelten Schwellenwerten.

7.4.2 DSDMAC und Imidazoliniumsalze

Ebenfalls sorptiv, aber - anders als die Nonylphenoethoxylate - ohne biologischen Teilabbau, werden die in Weichspülern eingesetzten kationischen quaternären Ammoniumverbindungen (QAV), nämlich DSDMAC und Imidazoliniumsalze, aus der Kläranlage eliminiert. Ihre für das Weichspülen gewünschte Eigenschaft, chemisches Aufzugsvermögen auf negativ geladene Oberflächen, führt in der Kläranlage dazu, daß sie schon bei der Vorklärung an den Primärschlamm zu 60-90% adsorbieren (Hellmann, 1995, 331) und in die Schlammfäulung gelangen. Zu einem gewissen Teil werden sie auch mit dem Belebtschlamm in die Faulstufe transportiert. Einem anaeroben Abbau sind diese kationischen Tenside nicht zugänglich.

7.4.2.1 Bodenverhalten von DSDMAC

Das bedeutet für in das anaerobe Milieu der Faulstufe gelangte QAVs, daß ihre Degradation erst nach Aufbringung auf den Boden beginnen kann.

Unabhängig von biochemischen Prozessen werden kationische Tenside durch irreversible Bindung an Tonmineralien der Bioverfügbarkeit in großem Umfang entzogen. Sie reichern sich durch intensive Wechselwirkung mit Mineraloberflächen und Bodenkolloiden (vgl. McAvoy et al. 1994) an diesen stark an. Besonders wirkungsvoll sind dabei tonmineralische Schichtsilikate vom Typ des Montmorillonits. Die Kationenbindung erfolgt nicht nur an der äußeren Mineraloberfläche, sondern auch im Schichtzwischenraum (Weiss 1982; Litz 1992).

Die Bioverfügbarkeit wird aber nicht nur durch Adsorption, sondern auch durch echten biologischen Abbau schrittweise verringert. Die Literaturstudie der ECETOC aus dem Jahre 1993 referiert Bodenuntersuchungen aus den USA und England aus den Jahren 1989 bis 1992, die auf verschiedenen Bodentypen eine Mineralisierung von DSDMAC zu CO₂ im Bereich zwischen 30 und 50%, bezogen auf die dem Boden mit Klärschlamm zugeführte Testsubstanz, belegen (ECETOC 1993a). Die Mineralisierung zog sich allerdings über Zeiträume von 116 bis 120 Tagen hin und war dort wenig ergiebig, wo die DSDMAC-Konzentration sehr gering waren. Die Studie zieht daraus den Schluß, daß "DSDMAC in Böden das Potential zu langsamem Biobabbau hat, sofern eine Adaptation der Biomasse möglich ist" (ebd.).

Täuber (1988) hatte auf Böden, die mit Klärschlamm mit überhöhtem DSDMACGehalt beaufschlagt waren, "keine negativen Einflüsse für die Bodenatmung festgestellt". Kowalczyk/Wilke (1990) untersuchten die Auswirkung auf die enzymatische Aktivität von Mikroorganismen. Dabei zeigte DSDMAC unterhalb einer Bodenkonzentration von 1000 mg/kg TS keine toxischen Effekte. Eine Studie von Pestemer et al. 1991, bei der für ausgewählte Testpflanzen (Hafer, Herbstrübe, Senf) die für eine Wachstumsminderung um 5% erforderliche Schadstoffkonzentration im Boden ermittelt wurde, stellte für DSDMAC 1,4 g/kg Boden fest, die aber um das Hundertfache über den realen klär-

schlammbedingten Konzentrationen von maximal 15 mg/kg Boden lagen.⁴ Nach Pestlin (1993) reduziert DSDMAC im Boden die Mobilität von Herbiziden und behindert so deren Transport ins Grundwasser.

7.4.3 Anionische Tenside auf Sulfonatbasis

LAS wird nach der Art der kationischen Tenside zu einem erheblichen Teil aus der wäßrigen Phase in die anaerobe Faulung verfrachtet, d.h. durch Adsorption an den Primärschlamm. Auch im nachfolgenden Belebtschlamm bleiben LAS hängen, die mit ihnen zusammen gleichfalls in die Faulstufe ausgetragen werden. Die Adsorption ist insgesamt geringer als diejenige der QAVs, so daß LAS nicht bis zu 90%, sondern zu ca. 20% per Schlammbindung aus der wäßrigen Phase eliminiert werden. Entsprechende Messungen bei Giger et al. 1989 und 1990 (ca. 25%) und Schöberl et al. 1994 (16%) wurden im Abschnitt 7.2.2 erwähnt.

LAS sind anaerob nicht abbaubar. Diese Nichtabbaubarkeit wird damit erklärt, daß anaerobe Mikroorganismen nicht in der Lage sind, die starke C-S-Bindung (s. Abb.1.) bei einem alkylierten Sulfonat aufzubrechen (Steber 1997, pers. Mitt.). Vielmehr ist dafür molekularer Sauerstoff erforderlich (Schöberl 1990, 377).

Aus dem gleichen Grund ist auch bei den übrigen anionischen Tensiden auf Sulfonatbasis der anaerobe Abbau blockiert. Es handelt sich um vier Tensidtypen, von denen einer, nämlich das (sekundäre) Alkansulfonat (SAS), in beachtlichem Umfang eingesetzt wird. Lt. Tab. 7.1 waren es 1995 immerhin 13 000 t - etwa ein Drittel der LAS-Einsatzmenge. Von den sonstigen anionischen Tensiden mit C-S-Bindung sind noch die - in Babyshampoos und Haarkuren verwendeten - Sulfobernsteinsäureester (Sulfosuccinate) mit 5000 t/a Verbrauch von Bedeutung, während α -Olefinsulfonate in Deutschland (anders als in den USA und Japan) keine nennenswerte Rolle spielen (s. Fell 1991, 389). Auch α -Sulfofettsäureester liegen unterhalb 1000 t Jahresverbrauch. Sie werden als Zusätze zu Toilettenseifen diskutiert (ebd., 386).

7.4.3.1 Wenig Untersuchungen zu anionischen Tensiden außer LAS vorhanden

Wegen forschungsökonomischer Konzentration auf die im Sinne des Marktes "großvolumigen" Tenside wurden zu den vier genannten sonstigen alkylierten Sulfonaten kaum Messungen vorgenommen, obwohl ihre analytische Bestimmung möglich ist (vgl. Klotz et al. 1992). Im Jahre 1992 erschien ein Meßbericht über eine kombinierte LAS-SAS-Messung in der Schweiz (Field et al. 1992). Derzufolge lagen die Konzentrationen von SAS im Schlamm von fünf Kläranlagen zwischen 270 und 800 mg/kg TS. Die gleichen Schlämme enthielten LAS in Konzentrationen zwischen 3830 bis 7510 mg/kg TS, das bedeutet etwa zehn Mal so viel. Für Deutschland teilt Schöberl (pers. Mitt. 1997) zwei unveröffentlichte Messungen von Anfang der 90er Jahre an der Kläranlage von Marl mit. Erste Messung: LAS-Konzentration: 13 g, SAS-Konzentration: 0,2 g. Zweite Messung: LAS 15 g, SAS 3,5 g/kg TS.

⁴ "Bei einer gemessenen DSDMAC-Konzentration von maximal 1% im Klärschlamm, kommen bei einer maximalen Beaufschlagung von 5 t Klärschlamm pro Hektar in 3 Jahren theoretisch 10 -20 ppm (mg/kg) auf den Acker, die auch bei Messungen gefunden wurden." (Berenbold 1990, 39.)

7.4.3.2 Zur Klärschlammkonzentration von SAS

Die SAS-Konzentration im Klärschlamm lag im Durchschnitt bei nur einem Zehntel der LAS-Konzentration - im Mittelwert der genannten sieben Messungen bei 800 mg/kg TS. Diese Werte stehen im Widerspruch zum Konzentrationswert, der aufgrund des SAS-Verbrauchs zu erwarten gewesen wäre, der in Deutschland immerhin ein Drittel des LAS-Verbrauchs beträgt. Offenbar gibt es Abbaumechanismen beim SAS, die beim LAS nicht wirken. Schöberl vermutet die Gründe für die gegenüber den Verbräuchen unterproportionale Klärschlammkonzentration von SAS gegenüber LAS im leichteren aeroben Abbau der SAS (vgl. Brüscheweiler et al. 1991, 351). Die Bakterien haben es nur mit einer aliphatischen Alkylkette zu tun, nicht auch noch mit Aromaten. Das bedeutet, daß zwar die Adsorption von SAS an den Primärschlamm genauso groß ist wie von LAS. Aber der biologisch hochaktive aerobe Belebtschlamm, der auch noch LAS in die Faulstufe mitbringt, bringt keine SAS mit dorthin, weil er diese abbaut. Darum sind relativ weniger SAS im Faulturm anzutreffen.

7.4.3.3 Sulfobernsteinsäureester und Sulfofettsäureester

Während LAS und SAS sowie die Olefinsulfonate anaerob gar nicht abbaubar sind, sind es die Sulfobernsteinsäureester und Sulfofettsäuremethylester durchaus zu einem gewissen Grad (Schöberl, pers. Mitt. 1997). Messungen über Klärschlammkonzentrationen dieser bislang nur in geringem Umfang eingesetzten anionischen Tenside liegen zwar nicht vor. Aufgrund ihrer in Labortests ermittelten schlechten anaeroben Abbauraten von ca. 40% dürften sie aber im Klärschlamm enthalten sein. (Eigenschätzung Öko-Recherche: 10% der Einsatzmenge).

<u>LAS</u>	<u>Alkansulfonat (sekundäres)</u>	<u>Alkoholsulfat (AS)</u>
$ \begin{array}{c} R \\ \\ C_6H_4 \\ \\ SO_3Na \end{array} $	$ \begin{array}{c} R_1 \quad R_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \\ \\ H - C - CH_3 \\ \\ SO_3Na \end{array} $	$ \begin{array}{c} R \\ \\ CH_2 \\ \\ O \\ \\ SO_3Na \end{array} $
R = C ₁₀₋₁₃	R ₁ + R ₂ = C ₉₋₁₅	R = C ₁₁₋₁₇

Abb. 7.1: Vergleich der Molekülstruktur von LAS, SAS und AS. In den Molekülen von LAS und SAS ist das Schwefelatom (S) direkt mit einem Kohlenstoffatom (C) verbunden. Das behindert den anaeroben Abbau. Beim Alkoholsulfat (AS) ist zwischen dem C und dem S ein Sauerstoffatom (O) lokalisiert. Das erleichtert das mikrobielle Aufbrechen des Moleküls.

7.4.4 Anionische Tenside auf Sulfatbasis

Laut Tabelle 7.1 machen die anionischen Tenside auf Sulfatbasis (Alkoholsulfate und Alkoholethersulfate) 1995 bereits 49 000 t aus. Bei diesen Tensiden ist das Schwefelatom im Molekül nicht mit einem Kohlenstoffatom (C-S), sondern mit einem Sauerstoffatom (O-S) verbunden (s. Abb. 1). Damit ist eine gute anaerobe Abbaubarkeit gegeben. Von einer Klärschlammbelastung wird nirgendwo berichtet.

Übrigens ist ihre Toxizität gegenüber aeroben Bakterien des Belebtschlammes deutlich geringer als diejenige von LAS (Verge et al. 1996).

7.4.5 Seife - Anionisches Tensid auf Basis natürlicher Fettsäuren

Chemisch betrachtet sind Seifen - von Additiven abgesehen - Natriumsalze natürlicher Fettsäuren mittlerer bis höherer Kettenlänge (C_{12} - C_{22}). Im Abwasser fallen die Na-Seifen durch die Härtebildner des Wassers wie Calcium und Magnesium zu unlöslichen Kalkseifen aus, die in der Kläranlage durch Adsorption an den Schlamm zu ca. 70% eliminiert werden (Moreno et al. 1996). In der anaeroben Faulung findet ein Abbau statt, der allerdings mit der Länge der Fettsäure unvollständiger wird. Mix-Spagl (1990) berichtet aufgrund von Laborversuchen von anaerobem Abbau zwischen 95% (Na-Laurat - C_{12}) bis zu 50% (Na-Stearat - C_{18}) und weniger. Nach Moreno werden Seifen anaerob zu 70% abgebaut. Bei einem Eliminationsgrad von 70% und einem anaeroben Abbau von 70% bleiben Moreno zufolge von 100% Seife ca. 21% im Klärschlamm übrig.

Wie weit der anaerobe Seifenabbau im einzelnen voranschreitet, ist aufgrund der relativ harmlosen Inhaltsstoffe des nicht abgebauten Produktanteils ökologisch nicht allzu wichtig. Seifenfettsäuren (sie stammen aus nachwachsenden Rohstoffen) sind langkettig und werden nach ev. Klärschlammaufbringung im aeroben Bodenmilieu durch Mikroorganismen rasch in kurzkettige Fett- und andere organische Säuren zerlegt (Brüschweiler et al. 1991, 350).

7.4.6 Nichtionische Tenside (außer Nonylphenoethoxylat)

Wie die kombinierte Wirkung von hoher Sorption und anaerober Resistenz die Ursache für die hohen Klärschlammkonzentrationen von LAS, Nonylphenol und kationischen Tensiden ist, so ist umgekehrt die geringe und kaum nachweisbare Konzentration anderer Tenside darauf zurückzuführen, daß ihre schlammadsorbierte Teilmenge anaerob abbaubar ist. Dies gilt auch für die linearen oder verzweigten Alkoholethoxylate, welche die Masse der nichtionischen Tenside bilden (Tab. 7.1), über die es aber nur wenig Berichte zum Gehalt in Klärschlämmen gibt.

7.4.6.1 Anaerobe Abbaubarkeit gemäß Labortests

Steber et al. hatten 1984 in einem Modellversuch den Umfang des anaeroben Abbaus eines für den Waschmittelbereich repräsentativen linearen Alkoholethoxylats (Stearylalkoholethoxylat mit durchschnittlich 7 EO - Abb. 2, rechts) radiometrisch bestimmt. Innerhalb von - für die Faulstufe einer Kläranlage realitätsnahen - 28 Tagen verwandelte sich der gesamte markierte Kohlenstoff zu etwa 85% in Faulgas (CO_2 und Methan) und zu etwa 15% in Bestandteile des Faulschlammes. Bei letzterem wiederum war der größere Teil des Kohlenstoffs in die Biomasse integriert, so daß ein Endabbau der dem anaeroben Abbau zugeführten Niontenside von ca. 95% festgestellt werden konnte. Freie Resttenside waren nur noch im Umfang von 5-7% der anfänglich im Schlamm befindlichen Tensidmenge enthalten.

<u>Alkohol-EO-PO-Addukt</u> (Alkoxyolat mit höheren Alkylenoxiden)	<u>Lineares Alkoholethoxylat</u>
$\text{R} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - (\text{CH}_2 - \underset{\text{I}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}} - \text{O})_m \text{H}$	$\text{R} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{H}$
R = C ₈₋₁₈ n = 3-6 m = 1-6	R = C ₁₂ - C ₁₈ n = 3 - 20

Abb. 7.2: Vergleich der Molekülstrukturen der nichtionischen Tenside vom Typ der Alkohol-EO-PO-Addukts (links) und der nichtionischen Tenside vom Typ der (linearen) Alkoholethoxylate (rechts).

Nichtionische Tenside vom Typ der Alkoholethoxylate sind generell aerob und anaerob gut abbaubar. Auch die Alkohol-EO-PO-Addukte (s. Abb. 2, links)⁵ und endgruppenverschlossenen Alkoholethoxylate, die in Tab. 7.1 in der Zeile II,6 "Alkoxylate (höhere Alkylenoxide)" (6000 t/a) zusammengefaßt sind, sind nach heutiger Kenntnis zum weit überwiegenden Teil aerob leicht biologisch abbaubar. Sie werden u.a. zur schnellaufenden Hochleistungs-Flaschenreinigung eingesetzt. Über die anaerobe Abbaubarkeit ist wenig bekannt (Opgenorth 1997).

7.4.6.2 Zur realen Klärschlammkonzentration von Alkoholethoxylaten

In der Praxis des Kläranlagenbetriebs werden die hohen anaeroben Abbauwerte aus dem Labor nicht erzielt. Im Jahre 1997 liegen erstmals reale Meßwerte zum anaeroben Abbau und zum Klärschlamm aus deutschen Kläranlagen zu der großen Tensidgruppe der Alkoholethoxylate vor. Sie stammen aus einem Ringversuch an den drei Kläranlagen München II, Stahnsdorf (nahe bei Berlin) und Buchenhofen (Wupper). In die Untersuchung gingen Alkoholethoxylate generell ein, d.h. Produkte aller Kettenlängen und Ethoxylierungsgrade, aber keine anderen Niotensid-Typen. (Damit werden aber immerhin 70% der Niotenside erfaßt). Die (bis dato unveröffentlichten) Ergebnisse gibt Tabelle 7.3 wieder.

Tab. 7.3: Alkoholethoxalate nach anaerobem Abbaugrad und der Konzentration im Klärschlamm 1997		
Kläranlage	Anaerober Abbaugrad in Prozent	Faulschlammbelastung in mg/kg TS
München II	73	120
Stahnsdorf	59	486
Buchenhofen	89	59
Mittelwert (ungewichtet)	74	222

Quelle: Persönliche Mitteilung von Peter Schöberl 1997.

Mit einem durchschnittlichen anaerobem Abbau von 74% während der Schlammfäulung liegen die Alkohlethoxylate im Bereich der durchaus noch "guten" Abbaubarkeit (Baumann et al. 1995, 221). Das schlägt sich auch in niedrigen

⁵ Wegen ihrer sehr geringen Bioabbaubarkeit wurden EO-PO-Blockpolymerisate (vgl. Anm. 3) weitgehend durch Fettalkohol-EO-PO-Addukte ersetzt, die zum überwiegenden Teil leicht biologisch abbaubar sind.

Faulschlammbelastungen nieder. Im Mittel sind es 222 mg/kg TS. Das liegt um eine Größenordnung unter der Belastung mit dem anionischen LAS.

7.5 Neue kationische Tenside für Weichspüler seit 1991: Esterquats

Die Kritik am Umweltrisiko des biologisch schwer abbaubaren kationischen Tensids Distearyltrimethylammonium-chlorid (DSDMAC), das durch 3% Verunreinigung mit Monostearyltrimethylammonium-chlorid auch sehr toxisch war (Fell 1991, 393), führte in den 80er Jahren zur Entwicklung neuer Weichspültenside, die 1991 auf den Markt kamen.

Es handelt sich um veresterte Tenside, in deren Molekül zwischen den langen lipophilen Alkylketten und der hydrophilen Kopfgruppe (quaternisiertes Stickstoffatom) ein Sauerstoff-Atom als Zwischenglied eingebaut ist. Damit weisen die neuen kationischen Tenside vom Typ der Imidazolin-Ester (1997 nicht mehr verwendet) wie diejenigen vom Typ der Triethanolamin-Ester ("Esterquats") eine Sollbruchstelle auf, die sie im Gegensatz zu ihren Vorgängern dem aeroben Abbau leichter und dem anaeroben Abbau überhaupt erst zugänglich macht (Fender 1997, pers. Mitt.; Schönkees 1997, pers. Mitt.; Brock 1993, 394/5). Der Grund dafür wird darin gesehen, daß die Moleküle der alten Weichspüler für den bakteriellen Angriff zu groß waren. Nach dem leichten Aufbrechen der Esterbindung liegen nunmehr kleinere Molekülfragmente vor, die von den Bakterien zersetzt werden können (Puchta et al. 1993, 188).

Die Esterquats, die mittlerweile nicht nur in Henkels "Vernell", sondern auch in Procter & Gambles "Lenor" enthalten sind (Uhl 1997, pers. Mitt.), gelten als "biologisch leicht abbaubar". Das bedeutet erstens, daß ihre Elimination (und diejenige ihres Metaboliten) in der Kläranlage nicht nur hoch ist, sondern hauptsächlich auf echtem biologischem Abbau beruht. Und zweitens, daß der biologische Abbau auch unter anaeroben Bedingungen stattfindet. (Puchta et al. 1993, 189).

Bereits im November 1992 wiesen Faulschlämme von 14 Schweizer Kläranlagen stark reduzierte Konzentrationen von DSDMAC auf. Der mittlere Gehalt betrug 0,7 g/kg TS, was gegenüber den im Februar 1991 in den selben Kläranlagen gemessenen 3,5 g/kg TS einen Rückgang um 80% bedeutete (Giger et al. 1994, 29). (Für die neuen Esterquats existierte damals noch keine Nachweismethode). Seitdem sind in der Schweiz keine Faulschlämme mehr auf DSDMAC hin untersucht worden, ebenso wenig in Deutschland. Messungen gibt es lediglich vom DSDMAC-Gehalt der Schwebstoffe in Fließgewässern (Rhein). Hellmann (1995, 332) stellte bei Koblenz einen Rückgang von 1983 bis 1993 von 170-200 mg/kg auf knapp 30 mg/kg fest. Im Jahr 1994 waren es nur noch 20 mg/kg, während Esterquats nicht gefunden wurden, da sie unterhalb der Nachweisgrenze von 2 mg/kg lagen (Hellmann 1996). Die Herkunft der alten Weichspülstoffe erklärt der Autor aus Abschwemmungen von klärschlammgedüngter Ackerkrume bei Starkregen und aus der Resuspendierung von Gewässersedimenten.

In Bezug auf die Klärschlammkonzentration der Esterquats befinden wir uns in einer Verlegenheit. Weder die Hersteller Hüls AG (Schönkees 1997, pers. Mitt.) oder Witco Surfactant GmbH (Fender 1997, pers. Mitt.) noch die Anwender Henkel (Steber 1997,

pers. Mitt.) oder Procter & Gamble (Uhl 1997, pers. Mitt.) verfügen über Material zum anaeroben Abbau der Esterquats. Witco verfügt über Daten zur Ökotoxikologie, und Procter & Gamble hat immerhin eine Laborstudie finanziert, in der außerdem der Bioabbau von Esterquats in realem Abwasser, in aerobem Belebtschlamm und in schlammgedüngten Böden untersucht wird (Giolando et al. 1995). Ein wichtiges Ergebnis aus der letztgenannten Studie ist, daß die Halbwertszeit für den Abbau im schlammgedüngten Boden (bis 20 cm Tiefe) nur noch zwischen 14 und 18 Tagen beträgt. Aber die Erörterung anaerober Abbauprozesse sucht man vergeblich; anaerob ausgefaulte Klärschlämme sind in dieser Studie genausowenig untersucht worden wie in allen anderen, die bis dato zum Thema erschienen sind.⁶

Es bleibt eine noch zu lösende Aufgabe der anwendenden und herstellenden Industrie, über die anaeroben Abbauprozesse der Esterquats Klarheit zu verschaffen. Immerhin war die anaerobe Nichtabbaubarkeit der ökologische Hauptgrund für die Substitution der alten kationischen Tenside durch neue gewesen.

7.6 Eigenschätzung der aktuellen tensidischen Klärschlammkonzentration

Da es seit Anfang der 90er Jahre für Deutschland keine neue Gesamtzusammenstellung der Klärschlammbelastung mit Tensiden gibt, haben wir, gestützt auf die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Tendenzen, eine Eigenzusammenstellung versucht. Nicht zu allen klärschlammrelevanten Tensidgruppen existieren repräsentative Meßwerte für 1995 ff.. Darum nahmen wir Schätzungen vor, die sich meist aus den in Tab. 7.1 angeführten Verbrauchsdaten ableiten - in Kombination mit den tensidspezifischen Sorptionsraten und anaeroben Abbauquoten. Tabelle 7.4 gibt diese Schätzwerte, die bereits in Tabelle 1 enthalten sind, noch einmal wieder, die wir nachfolgend erläutern. Die Schätzwerte begreifen sich selbstverständlich nur als Orientierungswerte.

7.6.1 Anionische Tenside

1. Der Wert für LAS ist ein halbempirischer Schätzwert. Ausgehend von der 1989er Konzentration im Klärschlamm von ca. 5000 mg/kg TS (Tab. 7.2), nehmen wir eine Verminderung im Maße des Verbrauchsrückgangs von 60 000 auf 37 000 t, d.h. um 38% an. Das ergibt rechnerisch 3100 mg/kg TS.

2. Der Wert für "sonstige anionischen Tenside" gründet sich vor allem auf die Anfang der 90er Jahre gefundenen mittleren Alkansulfonat -Konzentrationen von ca. 800 mg/kg TS. Zwar sind die SAS-Verbräuche und damit wohl auch ihre Klärschlammkonzentrationen seitdem zurückgegangen. Um jedoch auch andere anaerob schwer abbaubare anionische Tenside, vor allem vom Typ der Sulfonate, zu berücksichtigen, belassen wir es bei 800 mg/kg TS als Wert für die Summe sonstiger synthetischer anionischer Tenside außer LAS.

⁶ Der schlammgedüngte Boden weist bei Giolando et al. im Test eine Esterquats-Konzentration von 1,25 mg/kg auf. Doch die 1,25 mg sind nur ein theoretischer Maximalwert: "... it does not reflect the extensive degradation which will occur during anaerobic treatment of sludges prior to application to soil" (ebd., 1081). Die Frage ist aber, wie "extensive" die anaerobe Degradation wirklich ist.

Tab. 7.4: Tenside im Klärschlamm in mg/kg TS Schätzung Öko-Recherche 1997	
	Mittelwert
Anionische Tenside	
1. LAS	3100
2. Sonst. Aniontenside	800
3. Seife	7000
Nichtionische Tenside	
4. Alkoxylate	500
5. Nonylphenol	200
Kationische Tenside	
6. DSDMAC	k.A.
7. Esterquats	900

Erläuterung im nachfolgenden Text.

3. Seife: 7000 mg/kg TS. Nach Moreno (1996) bleiben von 100% verbrauchter Seife ca. 21% im Klärschlamm. Das sind bei 110 000 t Verbrauch über 20 000 t. Bezogen auf den Jahresanfall von 2,7 Mio. t Klärschlamm, ergibt sich ein Wert von über 7 g/kg TS. Das ist der größte, allerdings auch der ökologisch harmloseste Konzentrationswert in der Aufstellung.

7.6.2 Nichtionische Tenside

4. Bei den Niotensiden (ohne Nonylphenoethoxylat) stehen erst seit kurzem reale Meßwerte zu der mit 70% des Verbrauchs mit Abstand größten Niotensid-Gruppe der Alkoholethoxylate zur Verfügung, nämlich 222 mg/kg TS (Schöberl 1997, pers. Mitt.). Um die sonstigen nichtaromatischen Niotenside zu berücksichtigen, unter denen sich die endgruppenverschlossenen Ethoxylate sowie Alkohol-EO-PO-Addukte befinden (die geringe Menge von Fluortensiden bleibt außer acht - vgl. Anm. 3), wird ein Schätzwert von ca. 280 mg/kg TS für die sonstigen nichtionischen Tenside außer Alkoholethoxylaten zugefügt. Das ergibt einen Mittelwert von ca. 500 mg/kg TS.

5. Obwohl die Nonylphenol-Konzentration in einem 1996 veröffentlichten Bericht über landesweite Messungen an Klärschlämmen in Hessen (Fooker et. al. 1996) einen Mittelwert von nur noch 25,1 mg/kg TS (12 kommunale Kläranlagen) erbrachten, erwähnen wir für Nonylphenol auch die 1995 durchgeführten Schweizer Messungen für den Kanton Zürich, die Giger 1995 referiert. Dies deshalb, weil hier Vergleichsmessungen aus den Jahren 1986 präsentiert werden, als Nonylphenoethoxylate in der Schweiz noch ohne Gebrauchseinschränkung eingesetzt wurden. Damals betrugen die Nonylphenolwerte an den selben Kläranlagen 1300 mg/kg TS. Im Jahre 1995 wurden (wie übrigens schon 1992) noch 200 mg/kg TS gemessen (Giger 1995). Wie Giger die immer noch relativ hohen Nonylphenol-Konzentrationen mit möglichen anderen Einträgen der Nonylphenolvorläuferchemikalien in kommunale Abwässer erklärt (1995, 6), vermuten auch wir, daß aus Anwendungen außerhalb des Geltungsbereichs des WRMG noch Nonylphenoethoxylate abwasserrelevant werden. Nach Leisewitz und Schwarz (1997)

werden in Süddeutschland jährlich über 200 t NP abwasserrelevant. Davondürften etwa 60% in den Klärschlamm gelangen. Auf 2,7 Mio. Tonnen Klärschlamm bezogen ergibt sich daraus ein Konzentrationswert von etwa 50 mg/kg TS. Im Rahmen des Fachgespräches weist Hager (1998) auf neuere Meßergebnisse von Giger hin, wonach 1997 in schweizerischen Klärschlämmen deutlich niedrigere NP-Konzentrationen um 90 mg/jg TS zu finden waren.

7.6.3 Kationische Tenside

6. DSDMAC: keine Angabe. Das bedeutet: Die befragten inländischen Anwender (Henkel, Procter & Gamble) und Hersteller kationischer Tenside (Hüls, Witco), versichern, daß seit 1991 in Deutschland keine DSDMAC mehr für Weichspülzwecke mehr eingesetzt. Darum entfällt ein begründbarer Wert für DSDMAC, soweit es in den Geltungsbereich des WRMG fällt; was nicht heißt, daß diese Substanz nicht aus anderen Quellen in den Klärschlamm gelangen könnte. Klärschlamm-Messungen im Feld liegen für Deutschland nach 1991 nicht vor.

7. Esterquats. Den seit 1991 in Deutschland teilweise und gegenwärtig ausssschließlich als Weichspültenside eingesetzten Substanzen wird im aeroben Milieu "leichte Abbaubarkeit" bescheinigt, und unter anaeroben Bedingungen ist mit einem Bioabbau zu rechnen, den die Industrie bisher noch nicht quantifiziert hat. Darum sind wir zu mehr oder weniger plausiblen Schätzannahmen gezwungen: Es gelte für die Esterquats ein den DSDMAC vergleichbarer Übergang aus dem Abwasser in den Schlamm von 90% sowie eine den nichtionischen Alkoholethoxylaten vergleichbare anaerobe Abbaurate im Schlamm von 75%. Von den jährlich 12 000 t Esterquats befinden sich dieser Überschlagsrechnung zufolge dann noch 2700 t im ausgefaulten Klärschlamm. Das sind bei 2,7 Mio. t Schlamm ca. 1000 mg/kg TS. Diese Ziffer ist um fast 90% geringer als die 7000 mg/kg TS für DSDMAC. Dazu kommt, daß die Esterquats im Boden viel schneller abgebaut werden.

7.7 Schlußfolgerungen

Im Klärschlamm verbleiben Stoffe, die in den Faulraum gelangen und anaerob nicht abgebaut werden. Durch die landwirtschaftliche Nutzung gelangen sie zum Teil in die Kulturböden. Von derartigen Stoffen muß gefordert werden, daß sie nicht zur Anreicherung in der Natur neigen. Die Gefahr der Schadstoffakkumulation kann indes an dieser Stelle für die gegenwärtig eingesetzten Tenside verneint werden. Denn seit der Substitution bei den kationischen Tensiden (s. Abschnitt 7.5) sind nunmehr alle waschaktiven Substanzen in den oberen Bodenschichten, die bis in eine Tiefe von 20 cm ein aerobes Milieu darstellen, in überschaubaren Zeiträumen, d.h. innerhalb von wenigen Tagen bis Wochen, abbaubar. Außer zu LAS und NP gibt es keine Daten zur terrestrischen Ökotoxizität von Tensiden. Es werden jedoch keine phytotoxischen Konzentrationen erreicht. Im allgemeinen sinkendie Tensidgehalte im Klärschlamm, weshalb auch die Bodenbelastungen zurückgehen. Eine Bewertung des Gefahrenpotentials ist jedoch nicht möglich, da Daten zur terrestrischen Ökotoxizität fehlen.

Teil 8: Bodeneintrag von Polycarboxylaten über Klärschlämme

8.1 Polycarboxylate im allgemeinen und das Copolymer P(AA-MA)70,000

Jährlich werden in Deutschland ca. 20 000 t Polycarboxylate in Waschmitteln eingesetzt. Bei diesen in phosphatfreien Waschmittelformulierungen zu 2-5% enthaltenen Hilfsstoffen handelt es sich entweder um:

a.) Homopolymere der Acrylsäure (Polyacrylate) mit einer niedrigen Molmasse von annähernd 4 500 g/mol oder um:

b) Copolymerisate aus 70 Gew.-% Acrylsäure und 30 Gew.-% Maleinsäure mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von 60 000/70 000 g/mol. (Vgl. Abb. 8.1.)

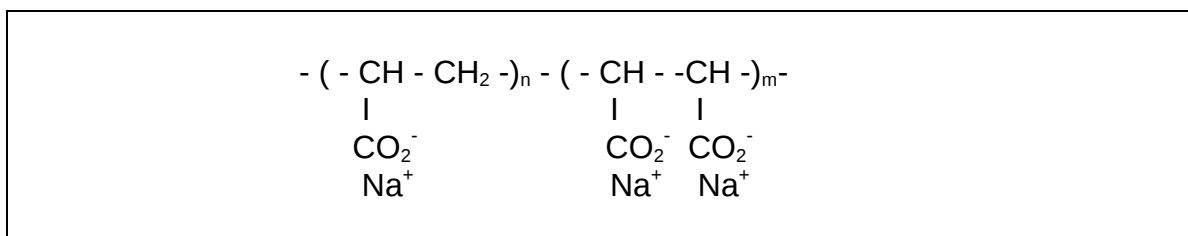


Abb. 8.1: Grundbausteine des Polycarboxylat-Copolymers

Nach verschiedenen Quellen (Perner 1997, pers. Mitt.; Opgenorth 1997, pers. Mitt.; auch FG Wasserchemie 1989, 2) spielt in den in Deutschland verwendeten Waschmitteln lediglich das Copolymer aus Acryl- und Maleinsäure eine Rolle, und zwar dasjenige mit einer mittleren Molmasse von 70 000 g/mol. Beim internationalen Marktführer für Polycarboxylate, der BASF AG, heißt das entsprechende Produkt Sokalan® CP5 (CP = Copolymer). Dieses Polycarboxylat wird durch gemeinsame Polymerisation von Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure hergestellt (Schumann 1990, 6). Im Englischen heißen Acrylsäure "acrylic acid (AA) und Maleinsäureanhydrid "maleic anhydride (MA). Darum wird das Copolymer mit dem mittleren Molekulargewicht 70 000 auch "P(AA-MA)70,000" genannt.

8.1.1 Rolle im Waschprozeß

Seit Inkrafttreten der Phosphathöchstmengenverordnung Anfang der 80er Jahre fanden wasserlösliche organische Polycarbonsäuren Eingang in den Reinigungs- und Waschprozeß. Dabei wurden in Pulverwaschmitteln die Builder-Substanzen wie Triphosphat zunehmend durch ein Buildersystem aus Calciumcarbonat, Zeolith A und Natriumsalzen von Polycarbonsäuren (Polycarboxylate) ersetzt.

Eine Aufgabe der Polycarboxylate im Waschprozeß besteht darin, die Inkrustation, d.h. die Ablagerung anorganischer Stoffe (Calciumsalze) auf den Textilien und in der Waschmaschine zu verhindern, indem durch Adsorption an den ausgefällten Kristallisationskeimen deren Weiterwachsen zu makroskopischen Kristallen unterbunden wird (Kristallwachstumsinhibitor). Außerdem dispergieren sie die abgelösten Schmutzteilchen in der Wasserlauge und verhindern die Redeposition des Schmutzes auf den Textilien (Bundesregierung 1989, 20; ECETOC 1993b, 9).

8.1.2 Affinität zu Calcium im Wasser

Zur Gewährleistung dieses Effekts muß die Wasserhärte reduziert werden, da sich bei einem stöchiometrischen Überschuß an Calciumionen in der alkalischen Waschlösung schwerlösliche Calcium-Polycarboxilate bilden, die ausfallen (Opgenorth 1990, 340). Die negativ geladenen Säure- oder Carboxylgruppen tendieren nämlich dazu, sich mit elektrisch positiv geladenen Calcium-Teilchen zu verbinden. Das bedeutet, daß Polycarboxylate selber keine Phosphatersatzstoffe sind, die dazu dienen, Calcium- und Magnesiumionen "abzufangen", sondern daß die Anwesenheit von Calcium-bindendem Phosphat oder Zeolith A Voraussetzung ihrer beabsichtigten Wirkung ist.

8.1.3 Elimination über Schlammadsorption

Die hohe Affinität der negativ geladenen Polycarboxilate zu Calciumionen ist auch der Grund dafür, daß sie in der Kanalisation und in der Kläranlage, wo stets ein molarer Überschuß von Calcium (oder Magnesium) gegeben ist, bereits in hohem Maße als Calcium-Polycarboxylat ausfallen (Alder et.al. 1996, 7). Die Ausfällung setzt bereits bei einem stöchiometrischen Verhältnis von Calciumionen zu Carboxylatgruppen von annähernd 1:2 ein (Blockhaus et. al. 1991, 450). Sowohl die hohe Affinität der Polycarboxylate generell zu festen Oberflächen, die in der Kläranlage zur Adsorption an die Belebtschlammflocken führt, als auch die Ausfällung als wasserunlösliche Calciumsalze führen dazu, daß die ins Abwasser gelangten Polycarboxylate zu über 90% über die Schlammphase eliminiert werden (Opgenorth 1990, 342; FG Wasserchemie 1989, Anlage 2; Schumann 1991, 452) und in die Faulstufe gelangen.

Die Polycarboxylate vom Typ des Copolymers P(AA-MA)70,000 zeigten in verschiedenen Tests sogar Eliminationsraten bis zu 99% (ECETOC 1993, 16). Bei den - ebenfalls untersuchten - homopolymeren Polyacrylaten unterhalb eines Molekulargewichts (MW) von 4500 g/mol ist die Elimination mit dem Schlamm mit höchstens 45% viel geringer - vgl. ebd.)

8.1.4 Unwesentlicher anaerober oder aerober Bioabbau

Polycarboxylate mit einem MW über 10 000 und erst recht das Copolymer P(AA-MA)70,000 unterliegen weder im Wasser, noch im Schlamm oder im Boden einem aeroben oder anaeroben biologischen Abbau (ECETOC 1993b, 10-13). Diese Persistenz läßt sich damit erklären, daß Polycarboxylate hauptsächlich aus Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit anhängenden Säuregruppen bestehen. Sie verändern sich nur unwesentlich bei der Klärschlammfäulung oder im Boden, auf den sie über den Weg der Klärschlammdüngung aufgebracht werden.

8.2 Quantitative Bestimmung in der Umwelt

Das Hauptproblem bei Umweltproben ist das gleichzeitige Vorkommen einer großen Zahl natürlicher Polyelektrolyte wie z.B. Huminsäuren, die den synthetischen Polyelektrolyten (Polycarboxylaten) chemisch sehr ähnlich sind. Ein analytischer

selektiver Nachweis synthetischer Polycarboxylate ist bisher auf Trinkwasserproben beschränkt (Schröder et. al. 1991). In der natürlichen Matrix des Schlammes und der Böden steht keine Methode zur Verfügung, die zwischen natürlichen Polyelektrolyten wie Huminstoffen aus abgestorbenen Organismen und synthetischen Polycarboxylaten differenzieren kann (ECETOC 1993b, 7). Die oben erwähnten Erkenntnisse über die biologische Nichtabbaubarkeit sowie über die Eliminationswege wurden zu großem Teil in künstlichen Testsystemen mithilfe der Radiometrie gewonnen - ein Verfahren, das sich unter Umweltbedingungen von selbst verbietet. Empirische Messungen der Konzentration von synthetischen Polycarboxylaten existieren weder für den Klärschlamm noch für den Boden.

8.2.1 Konzentration im Klärschlamm 1990 und 1996

Um den Gehalt von Polycarboxylaten im Klärschlamm abzuschätzen, muß eine Überschlagsrechnung genügen:

1991 wurden in Wasch- und Reinigungsmitteln in Deutschland ca. 25 000 t Polycarboxylate eingesetzt. Die Tendenz ist seitdem abnehmend (Perner 1997, pers. Mitt.); die Menge dürfte gegenwärtig (1996) bei ca. 20 000 t/a liegen - etwa dem Wert in den alten Bundesländern für 1989 (FG Wasserchemie 1989, 2). Bei einer Abwasserelimination über die Schlammphase von 90% beträgt die jährliche Klärschlammfracht somit 18 000 t. Bezogen auf ca. 2,7 Mio. t Trockensubstanz Klärschlamm liegt die Konzentration von Polycarboxylaten folglich bei etwa 6000 mg/kg TS.

Tab. 8.1: Polycarboxylate im ausgefaulten Klärschlamm in mg/kg TS (Schätzungen bei verschiedenen Autoren)			
Autor:	Schönberger 1990	Schumann 1990	Ökorecherche 1996
mg/kg TS:	10000	8000	6000

Quellen: siehe Text. Die von ECETOC 1993b für Deutschland und Italien angegebenen 19 g/kg TS sind für uns nicht nachvollziehbar. Die 14,2 g/kg TS der FG Wasserchemie für Deutschland 1989 (alte Bundesländer) wurden als großzügiger Maximalwert betrachtet.

Nach unserer Eigenschätzung dürfte die Belastung des Klärschlammes mit Polycarboxylaten von 1990 bis 1995 leicht zurückgegangen sein, von 8 auf 6 Gramm pro Kilogramm Trockensubstanz, und zwar im Maße des leichten Rückgangs der Einsatzmengen in den Waschmitteln.

Schumann schätzte 1990 die Klärschlammbelastung noch auf "mindestens 8 g/kg Trockensubstanz" (ders. 1990, 94). Damals waren allerdings die Polycarboxylat-Einsatzmengen noch höher und die Klärschlamm-Mengen niedriger. Schönberger hatte die entsprechende Konzentration für 1987 sogar auf "um 10 Gramm pro Kilogramm TS" kalkuliert (Schönberger 1990, 91). Vgl. Tab. 8.1.

8.2.2 Jährlicher Bodeneintrag mittels Klärschlamm

Bei einer landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung von 1,35 Mio. t (Bergs 1997, pers. Mitt.) dürften gegenwärtig jährlich ca. 5000 t Polycarboxylate auf landwirtschaftlich genutzte Böden gelangen. Der jährliche Eintrag von P(AA-

MA)70,000 in schlammbehandelte Böden wurde von der FG Wasserchemie (1989, Anlage 2) für den Fall der von der seit 1982 gültigen AbfKlärV (nach §5) innerhalb von drei Jahren zugelassenen Aufbringung von 5 t pro 1 ha auf "4 bis 9 mg Polycarboxylat pro kg Boden" geschätzt.

8.3 Auswirkungen auf die Umwelt

Aufgrund der nahen Verwandtschaft mit vielen natürlichen Bodenbestandteilen, insbesondere mit Huminstoffen aus pflanzlicher und tierischer Zersetzung gelten synthetische Polycarboxylate als toxikologisch und ökotoxikologisch weitgehend unbedenklich. In den in den Umweltkompartimenten Wasser, Schlamm und Boden aufgrund des Jahresverbrauchs schätzbaren möglichen Maximal-Konzentrationen (Messungen sind, wie erwähnt, nicht möglich) beeinträchtigen sie weder die Abwasserbehandlung (ECETOC 1993b, 20-22), tragen weder in Schlamm noch im Boden zur Mobilisierung von Schwermetallen bei (Opgenorth 1990, 347) und schädigen nicht Mikroorganismen, Fische und Wasserflöhe oder Würmer bzw. Pflanzensamen (ECETOC 1993b, 22-25).

Diese Aussagen beziehen sich allerdings nur auf das Copolymer P(AA-MA)70,000, nicht auf kurzkettige Homopolymere, bei denen im Versuch mit Belebtschlamm bereits ab einer Konzentration von 30 mg/l (nicht mg/kg TS!) erhöhte Kupferkonzentrationen feststellbar waren (FG Wasserchemie 1989, Anlage 1, 9). Keine Effekte zeigten sich allerdings für die Copolymere vom Typ P(AA-MA)70,000, die in Wasch- und Reinigungsmitteln in Deutschland bekanntlich exklusiv eingesetzt. Für dieses wurde bis zu 100 mg/l kein Anstieg der Schwermetall-Konzentration in Belebtschlamm-Lösungen gefunden.

8.3.1 Beispiel: Geringe akute Ökotoxizität

Die Schwellenwerte der Schädigung von Wasserorganismen (EC₄₈, LC₅₀) und einem Bodenlebewesen (Regenwurm) liegen deutlich über den in natürlicher Matrix zu erwartenden Konzentrationen.

Tab. 8.2: Akute Toxizität der Polycarboxylate vom Typ P(AA-MA)70,000 gegenüber aquatischen Organismen			
Spezies:	96 h LC ₅₀	48 h EC ₅₀	NOEC
Goldorfe	> 200 mg/l		
Daphnia magna		>100 mg/l	
Regenwurm			1600 mg/kg Boden

Quelle: ECETOC 1993b, 23-24; FG Wasserchemie 1989, Anlage 1, 13.

96 h LC₅₀: Lethal Concentration, bei der nach einer Exposition von 96 Stunden 50% der Testorganismen sterben. 48 h EC₅₀: Effect Concentration, bei der eine 50%ige Schädigung der Testorganismen nach 48-stündiger Exposition eintritt. NOEC: No Effect Concentration, unterhalb derer keine Wirkung auszumachen ist.

So beträgt lt. Tabelle 8.2 für das getestete P(AA-MM)70,000 der 96h LC₅₀ für den Fisch Goldorfe über 200 mg/l, für die Daphnie beträgt der 48 h EC₅₀ über 100 mg/l. Zum Vergleich: Bei geschätzten maximalen Konzentrationen von 0,26 mg/l Polycarboxylat (P(AA-MA)70,000) im Abfluß der Kläranlagen (FG Wasserchemie

1989, Anlage 2) bestünde demnach für diese Lebewesen selbst in diesem im allgemeinen sehr stark belasteten Medium keine große Schädigungsgefahr.

Für den Regenwurm besteht im Boden erst recht keine Bedrohung, da die Konzentration von 1600 mg/kg Boden (bei maximal 9 mg jährlichem Eintrag von Polycarboxylaten - ohne Berücksichtigung von Abbauprozessen) erst nach 178 Jahren erreicht würde.

8.4 Mobilität und Anreicherung im Boden als Fragestellung

Trotz der geringen ökotoxikologischen Bedenklichkeit stellt sich die Frage nach dem Verbleib und dem Verhalten der Polycarboxylate im Boden prinzipiell. Dies ist angesichts der Resistenz der Polycarboxylate gegenüber aeroben und anaeroben Abbau geboten, da von einer Anreicherung der betreffenden Stoffe im Falle mehrfacher Klärschlammaufbringung auszugehen ist, wodurch sich die Frage eines Risikos neu stellen könnte.

Nach dem Stand der Kenntnisse bleiben Polycarboxylate in den obersten Bodenschichten fixiert und werden nicht in tiefere Bodenschichten verfrachtet. Dies ist durch Lysimeterstudien mit ^{14}C -markierten Polycarboxylaten erhärtet worden (u.a. Opgenorth 1990, 348-349), bei denen der Regenanfall von 6-7 Jahren simuliert wurde: Die Ausflüsse aus klärschlammbelasteten Bodenproben und aus unbelasteten Kontrollproben wiesen keine signifikanten Unterschiede in der Radioaktivität auf. Mit anderen Worten: Frei bewegliche Polycarboxylate halten sich so gut wie nicht im Boden auf, vielmehr sind sie in den oberen Bodenschichten fest gebunden.

8.4.1 Die physiko-chemische Immobilisierung durch Tonminerale

In Deutschland bemüht sich besonders das Institut für Angewandte Physikalische Chemie am Forschungszentrum Jülich (KFA) um die Aufklärung der Prozesse, die für die Boden-Immobilisierung der Polycarboxylate (speziell der Copolymere aus Acryl- und Maleinsäure) verantwortlich sind.

Die Forscher aus Jülich identifizierten physiko-chemischen Sorptionsprozesse bzw. Wechselwirkungen zwischen bestimmten Bodenkomponenten und Polycarboxylaten. Entscheidend sind die Tonminerale (Schichtsilikate), welche die "reaktivsten anorganischen Bodenbestandteile" (Klumpp et al. 1991, 441) sind und vom Bodenvolumen bis in eine Tiefe von 40 cm etwa 15% ausmachen (Séguaris 1997, 228). Dabei handelt es sich um plättchenförmige Schichtkristalle ($< 0,2 \mu\text{m}$) aus Oxiden des Siliziums und des Aluminiums, die in Gegenwart von Wasser ionisiert sind und sorptive Kapazitäten gegenüber entgegengesetzt geladenen Ionen entfalten. (Die verbreitetsten Schichtsilikate aus SiO_2 und Al_2O_3 sind Kaolinit, Montmorillonit und Illit.)

8.4.2 Verschiedene Bindungsformen zwischen Polycarboxylaten und Tonmineralen

Für die Bindung der Polycarboxylate ist der Umstand wichtig, daß die basale Oberfläche der Tonminerale negativ geladen ist, während die seitliche

Kantenfläche - bei pH-Werten unter 7 - protonisierte Hydroxylgruppen und damit positive Ladung trägt (Blockhaus 1996, 20). Die aufgrund ihrer Vielzahl negativ geladener funktioneller Gruppen anionischen Polycarboxylate besetzen bevorzugt diese positiv geladenen Bindungsstellen der Tonmineralien an den seitlichen Kantenflächen (Blockhaus et al. 1991; Blockhaus et al. 1996). Außer der Adsorption von negativ geladenen Polycarboxylaten durch elektrostatische Wechselwirkung ist auch eine Bindung der durch Calciumionen gesättigten Polycarboxylate an die Tonminerale möglich: Hier bilden die positiven (zweiwertigen) Calciumionen eine "Kationenbrücke" zwischen den Polycarboxylaten einerseits und den negativ geladenen basalen Oberflächen der Schichtsilikate (ECETOC 1993b, 6; Blockhaus 1996, 76-81; Séquaris 1997, 232).

Die physiko-chemische Adsorption der Polycarboxylate an den tonmineralischen Komponenten in der obereren Bodenschicht ist so stark, daß sie eine natürliche Barriere gegenüber dem Transport in tiefere Bodenschichten oder gar in das Grundwasser bildet (Blockhaus et al. 1997, 234).

8.4.3 Verdrängungsprozesse im Boden durch andere Anionen

Außer Polycarboxylaten versucht eine Vielzahl anderer - überwiegend natürlicher, aber auch synthetischer - Anionen die positiven Bindungsstellen der Schichtsilikate zu besetzen. Von den synthetischen Anionen wurden in Jülich insbesondere Phosphate und anionische Tenside daraufhin untersucht, inwieweit sie präadsorbierte Polycarboxylate wieder desorbieren und damit immobilisieren können. In der Tat finden solche Prozesse statt (Sastry et al. 1995; Blockhaus et al. 1997). Gleichwohl gilt die Abdrängung von Polycarboxylaten von den Tonmineralien in die Bodenlösung nicht als ökologisches Problem, zumindest nicht für Pflanzen.

8.4.4 Zum möglichen Einfluß auf Pflanzen

In dem kürzlich erschienenen Aufsatz von Langbein (1997, 258) werden Studien zitiert, denen zufolge nur Substanzen mit einer molaren Masse unterhalb 600 biologische Membranen passieren können. Da die Molmasse der Polycarboxylate von ca. 70 000 g/mol im Boden nicht zerlegt wird, spricht nichts für eine unmittelbare Aufnahme von Polycarboxylaten durch Pflanzen aus der Bodenlösung.

Letzteres könnte ein Teil der Erklärung dafür sein, daß bei Tests an Mais, Sojabohnen, Weizen und Grassamen keine widrigen Effekte auf Keimung und Wachstum festgestellt wurde, selbst wenn die Bodenkonzentration eines homopolymeren Polycarboxylats (P(AA)4,500) bis auf 225 mg/kg gesteigert wurde (ECETOC 1993b,25).

Zur Erinnerung: Die maximal mögliche klärschlammbedingte Bodenbelastung mit Polycarboxylaten kann in Deutschland, so die FG Wasserchemie, unter voller Ausschöpfung der Möglichkeiten der AbfKlärV jährlich bis zu 9 mg/kg reichen. Theoretisch beansprucht eine Anreicherung von Polycarboxylaten des Copolymer-Typs (70 000 g/mol) bis zur Konzentration von 225 mg/kg Boden eine 25-jährige volle Ausschöpfung der Klärschlammdüngung nach AbfKlärV.

8.5 Schlußfolgerung

Nach den recherchierten Daten und nach Meinung der Experten im Fachgespräch ist eine biologische Wirkung der Polycarboxylate aufgrund ihrer geringen Toxizität unwahrscheinlich. Ein negativer Effekt auf die Bodenfunktionen ist nur hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften und Funktionen denkbar. Da Polycarboxylate in nicht unbeträchtlichen Mengen anfallen und sowohl aerob als auch anaerob nur unwesentlich abgebaut werden, können sie sich bei häufiger Klärschlammaufbringung im Boden anreichern und die physikalischen Gegebenheiten beeinträchtigen. Hier ist besonders die Veränderung der Ionenaustauschkapazität durch die Belegung von Adsorberplätzen zu nennen. Dies kann zu Auswirkungen auf das Nährstoffangebot, die Austauschkapazität und den pH-Wert im Boden führen. Auf diesem Gebiet müssen zukünftig Untersuchungen angestellt werden.

Teil 9 Reinigungs- und Desinfektionsmittel

Übersicht

- 9.1 Bodenrelevanz landwirtschaftlicher Reinigungs und Desinfektionsmittel
 - 9.1.1 Überblick über die mengenmäßig wichtigen R+D-Mittel
 - 9.1.1.1 Die Austragswege der R+D-Mittel
 - 9.1.1.2 Die primären Eintragsmedien der R+D-Mittel im Überblick
 - 9.1.2 Die Auswahl der näher zu untersuchenden einzelnen Stoffwege
 - 9.1.2.1 Die Komponenten der Melkreiniger
 - 9.1.2.2 Die Güllebehandlungsmittel
 - 9.1.2.3 Die Komponenten der Stalldesinfektionsmittel
 - 9.1.2.4 Die Stoffe für die Einzelbetrachtung im Überblick
 - 9.1.3 Gülle als Medium stofflicher Umwandlung eingetragener Chemikalien

- 9.2 Einzel-Stoffwege von der Anwendung bis zur Bodenwirksamkeit
 - 9.2.1 Natriumhypochlorit und Natriumdichlorisocyanurat
 - 9.2.2 QAV
 - 9.2.3 Amidoschwefelsäure
 - 9.2.4 Kupfersulfat
 - 9.2.5 Nonylphenoethoxylate

- 9.3 Schlußfolgerung

9.1 Bodenrelevanz landwirtschaftlicher Reinigungs und Desinfektionsmittel

Unter den in der deutschen Landwirtschaft gezielt eingesetzten synthetischen Chemikalien nehmen Reinigungs- und Desinfektionsmittel (R+D-Mittel) nach Handelsdünger und Pflanzenschutzmitteln mengenmäßig den dritten Platz ein.

Während Handelsdünger und Pflanzenschutzmittel bei der Pflanzenerzeugung verwendet werden, kommen R+D-Mittel nur in der Tierhaltung vor. Dennoch werden in vorliegender Studie auch die R+D-Mittel mit Hinblick auf die Pflanzenproduktion betrachtet. Die Fragestellung lautet: In welchem Maße gelangen bisher wenig beachtete Inhaltsstoffe von landwirtschaftlichen R+D-Mitteln aus der betrieblichen Anwendung über den Eintrag in die Gülle oder die Kanalisation in Form von hofeigenem Dünger oder landwirtschaftlich genutztem Klärschlamm wieder auf landwirtschaftlich genutzten Boden und können dort evtl. längerfristige Gefährdungen bewirken?

Auswahlkriterien

"Bislang wenig beachtete Stoffeinträge" bedeutet hier, das Augenmerk zu richten auf solche Stoffe, deren Relevanz für den Boden bei hohen Einsatzmengen wissenschaftlich nicht ausführlich genug untersucht ist oder bei geringen Einsatzmengen ein hohes Gefährdungspotential erwarten läßt.

9.1.1 Überblick über die mengenmäßig wichtigen R+D-Mittel

Als Ergebnis von Anfang 1997 durchgeführten Befragungen von Verbänden, Forschungseinrichtungen; Händlern und Herstellerfirmen ergibt sich folgende mengenmäßige Gliederung des Einsatzes von R+D-Mitteln (Tab. 9.1):

Tab. 9.1: Die sechs wichtigsten R+D-Mittelgruppen in der landwirtschaftlichen Tierhaltung nach Anwendung, Mengenverbrauch und Informationsbasis		
Anwendung	t/a	Informationsquellen*
R+D von Melkanlagen	22000	Melkreiniger-Hersteller
Iod-haltige Zitzentauchmittel	3500	Zitzentauchmittel-Hersteller
Kupfersulfat für Klauendesinfektion	1000	v.a. Chemikalienhändler
Stalldesinfektion	860	Stalldesinfektionsmittel-Hersteller
Organ. Gülleentseucher	< 1000	v.a. Universität Hohenheim
Cyanamidlsg. zur Gülledesinfektion	ca. 500	SKW Trostberg AG

* Im nachfolgenden Text werden die Informationsquellen detaillierter angegeben.

1. Die quantitativ bedeutendste Gruppe sind R+D-Mittel für Melkanlagen mit Einsatzmengen von ca. 22 000 t/a. Es handelt sich um Konzentrate oder um Pulver zum Ansatz in 0,5-prozentiger Konzentration in 40-50°C warmem Wasser.
2. An zweiter Stelle folgen Zitzentauchmittel auf Iod-Basis mit ca. 3500 t/a. Diese werden in der Regel nicht weiter verdünnt.

3. Auf 1000 t/a wird der Verbrauch von Kupfersulfatpulver geschätzt, das in 5-10-prozentiger wäßriger Lösung zur vorbeugenden Desinfektion und Härtung von Rinderklauen benutzt wird.
4. Zwischen 800 und 900 t/a Stalldesinfektionsmittel (Fertigzubereitungen aus dem Handel) werden verbraucht. Ihre Gebrauchskonzentration in Wasser beträgt zwischen 1 und 4 Volumenprozent.
5. Im anzeigepflichtigen Seuchenfall wird direkt die Gülle außer durch hier nicht weiter zu betrachtende anorganische kalkhaltige und Ätznatron-Zubereitungen chemisch auch mit organischen Stoffen wie Formaldehyd, Peressigsäure, Ameisensäure und Calciumcyanamid desinfiziert. Über deren Einsatzmengen gibt es wegen des unregelmäßigen Anwendungsbedarfs nur vage Schätzungen. Die jährlichen Verbrauchsmengen von Formaldehyd und Calciumcyanamid zur Gülleentseuchung dürften sich im Bereich von 1000 t bewegen, die von Chemikalienhändlern geliefert werden.
6. Ca. 500 t eines wäßrigen Konzentrats mit ca. 250 t Inhalt Cyanamid werden in der großbetrieblichen Schweinehaltung zur regelmäßigen Bekämpfung von Krankheitserregern und Fliegeiern im Güllekanal des Stalles eingesetzt.

Sonstige R+D-Mittel wie Euterreinigungsmittel, Melkfette, Geruchsüberdecker für Schweine, Entkeimungsmittel für Tränkewassersysteme u. dgl. spielen gegenüber den sechs genannten Gruppen nur eine untergeordnete Rolle. Anzumerken ist noch, daß das mengenmäßig wichtigste Reinigungsmittel für Tierställe mit großem Abstand einfaches warmes Wasser ist, das in der Regel mit Hochdruckgeräten appliziert wird.

Die ersten drei R+D-Mittel-Gruppen kommen ausschließlich in der Rinderhaltung vor, die ersten beiden eingegrenzt auf Milchkühe. Die vierte Gruppe, diejenige der Stalldesinfektionsmittel, kommt in der Rinderhaltung kaum zum Einsatz, sondern wird zu etwa 60% in der Geflügel- und zu 40% in der Schweinehaltung verwendet (Nevermann 1997, pers. Mitt.; Rieder 1997, pers. Mitt.). Die Gülleentseuchung betrifft überwiegend, die Gülledesinfektion ausschließlich Schweinegülle.

9.1.1.1 Die Austragswege der R+D-Mittel

Melkreiniger (22 000 t).

Sowohl nach dem morgendlichen als auch nach dem abendlichen Melken müssen die milchführenden Teile der Melkanlagen von anhaftenden Milchresten gereinigt und meist auch desinfiziert werden. Der Vorgang besteht aus a) Vorspülen mit kaltem Wasser, b) Hauptreinigung mit 0,5% eines alkalischen oder sauren R&D-Mittels in wäßriger Lösung und c) Nachspülen mit kaltem Wasser (Kielwein 1994, 161). Er erfolgt meist automatisch durch das in die Melkanlage integrierte Reinigungssystem. Da der Melkstand vom Stall generell räumlich getrennt ist, besteht die Möglichkeit, die verbrauchte Reinigungslösung samt dem Nachspülwasser in die Kanalisation einzuleiten. (Das nur mit Milchresten beladene Vorspülwasser kann bei der Kälberfütterung mitverwendet werden - Spreuer 1993, 67.)

Bei neuinstallierten Anlagen ist die Kanalisation der fast ausschließliche Entsorgungsweg (Stumpenhausen 1997, pers. Mitt.; Ruf 1997, pers. Mitt.). Die Branchenexperten stimmen aber darin überein, daß unter Beachtung des inländischen Gesamtbestands von Melkanlagen (ca. 200 000 Betriebe) gegenwärtig nur die Hälfte der Melkreiniger über den Abwasserkanal entsorgt wird, während die andere Hälfte in die Gülle gelangt (Wagemann 1997, pers. Mitt.; Ruf 1997, pers. Mitt.; Stumpenhausen 1997, pers. Mitt.; Müller 1997, pers. Mitt.).

Eintrag in Kanalisation: 50%. Eintrag in Rindergülle: 50%.

Zitzentauchmittel (3500 t).

Zur Vorbeugung gegen Mastitis, d.h. einer Infektion der Euterzitzen, wird unmittelbar nach dem Melkvorgang jede der vier Zitzen kurz in einen Becher mit einer Iod-haltigen Lösung ("Dip") getaucht. Das Zitzendippen dient nicht nur der Abtötung der Mastidiserreger (besonders Staphylokokken) auf der Zitzenhaut, sondern auch der Zitzenpflege mit dem Ziel, die bakteriell besiedelten Zitzenwunden auszuheilen (Kielwein 1994, 164). Das aktive Iod beträgt in der Lösung 0,1 - 0,4%. Es ist in nichtionischen Tensiden als Iodophoren komplex gebunden, und zwar so fest, daß die Haut nicht verfärbt wird (Wallhäußer 1995, 641). Der Iod-Tensid-Komplex bildet zwischen 1 und 4% der Gesamtlösung. Diese ist noch mit pflegendem Glycerin, Lanolin, Kamilleextrakt u. dgl. versetzt.

In der Humanmedizin sind Iodophore ausschließlich Polyvinyl-Pyrrolidon-Iod-Komplexe. Für die Euterzitzenbehandlung waren bislang Nonoxinol-9-Iod-Komplexe stärker verbreitet, zumal sie eine bessere Haftung auf der Haut gewährleisten (Ohl 1997, pers. Mitt.; Onnen 1997, pers. Mitt.). Lediglich in der Sprayform (10-15% der Anwendungen) dominierte das höher viskose PVP-Iod.

Tab. 9.2: Zusammensetzung und Menge gebrauchsfertiger Zitzentauchmittel mit Nonoxinol-9-Iod-Komplexen (ohne Mittel mit PVP-Iod-Komplexen)			
Substanz	Anteile	Mittelwerte	absolute Mengen
Aktives Iod	0,1 - 0,4%	0,28%	0,5 t
Nonoxinol-9	1,0 - 4,0%	2,8%	50 t
Glycerin, Lanolin u. dgl.	10 - 20%	15%	260 t
Wasser	75 - 85%	82%	1440 t
Summe			1750 t

Quelle: Fernmündliche Befragung sowie Auswertung der Rezepturen auf Sicherheitsdatenblättern und von Informationsmaterial folgender Hersteller: Eimermacher (Nordwalde), Schaumann (Pinneberg), Erbacher (Kleinheubach), Alfa Laval (Glinde), Laporte ESD (Ladenburg), Lemmer-Fullwood (Lohmar), ASiRAL (Neustadt). Außerdem: DVG 1996b.

Nonoxinol-9 ist die gängige Bezeichnung (Freiname) für das nichtionische Tensid Nonylphenolethoxylat, einen Ether des Nonyphenols mit durchschnittlich neun Ethoxygruppen (9 EO-Einheiten). Wegen der Debatten um die öko- und humantoxischen Effekte des Abbauproduktes Nonylphenol nimmt der Anteil der Zitzentauchmittel mit Nonoxinol-9 ab und beträgt z. Zt. zwischen 50 und 60% des Marktes (Onnen 1997, pers. Mitt.). Von der aufgetragenen Lösung tropft nach

Ansicht von Experten über die Hälfte noch im Melkstand ab und gelangt, da dieser in der Regel an die Kanalisation angeschlossen ist, von da in das Abwassersystem. Der Rest geht im Stall verloren, d.h. gelangt in die Gülle. Ein kleiner Teil dürfte auf der Weide durch direkten Bodenkontakt abgegeben werden.

Eintrag in Kanalisation: 55%. Eintrag in Rindergülle: 40%; Eintrag auf die Weide: <5%.

Kupfersulfat (1000 t).

Das lange Stehen oder Laufen der Rinder auf feuchten, aber zugleich harten und kantigen Stallböden (z.B. Spaltenböden mit zu breiten Spalten) fördert die Aufweichung der Klauen und damit das Risiko von verletzungsbedingten Infektionen - besonders im Zwischenklauenspalt (Gümper 1997, pers. Mitt.). Ein in ganz Deutschland (so Beckmann-Toussaint 1997, pers. Mitt.; Kehler 1997, pers. Mitt.) bzw. fast ausschließlich in den neuen Bundesländern (so Jordan 1997, pers. Mitt.; Vopelius Chemie 1997) übliches Mittel, um Klauen von Stallrindern vorbeugend zu härten, ist die Benetzung mit einer 5-6-prozentigen wäßrigen Lösung von Kupfersulfat. Dessen härtende Wirkung beruht auf der Fähigkeit des Kupfers, Wasser zu entziehen (Kehler 1997, pers. Mitt.). Die Benetzung geschieht in der Weise, daß die Rinder - etwa auf dem Weg vom Melkstand zum Stall - ein bis zwei Mal wöchentlich durch eine mit Lösung gefüllte Desinfektionswanne hindurchlaufen. Nach dem Durchgang von wenigen hundert Tieren ist das Bad durch Kot- und Schmutz inaktiviert, so daß es verworfen werden muß. Die Regel ist, daß die verbrauchte Lösung in die Gülle eingeleitet wird (Wagemann 1997, pers. Mitt.; Gümper 1997, pers. Mitt.; Müller 1997, pers. Mitt.).

Die Mengenabschätzung "1000 t" (Beckmann-Toussaint 1997, pers. Mitt.; Stumpfenhausen 1997, pers. Mitt.) ist mit Unsicherheiten behaftet, da über diesen Verwendungszweck des Kupfersulfats keine zentrale Statistik geführt wird und gemäß Branchenexperten (u.a. Beckmann-Toussaint 1997, pers. Mitt.) die Distribution an die Tierhalter hauptsächlich über eine dezentralisierte Vielzahl kleinerer Landhändler und Chemikalienhändler erfolgt, die einzeln keine großen Mengen absetzen. Letzteres gilt vor allem für die Neuen Bundesländer. (Beispiel: Absatz der Raiffeisen-Handelsgenossenschaft Niesky: 1 t/a; Kloppenburg 1997, pers. Mitt.).

Eintrag in Rindergülle: 100%.

Stalldesinfektionsmittel (860 t).

Chemische Desinfektion wird als Prävention vor allem dort durchgeführt, wo Ställe sehr intensiv und keimträchtig genutzt und wegen kurzer Mastzyklen der Tiere mehrmals im Jahr geleert und neubelegt werden. Die Hauptanwendung ist darum mit ca. 60% die Geflügelhaltung (Rieder 1997, pers. Mitt.; Nevermann 1997, pers. Mitt.; Haverkamp 1997, pers. Mitt.), und zwar der Bereich der Masthähnchen in weit höherem Maße als der der Legehennen. In der Schweinezucht (40% der Anwendung) wird zusätzlich zur wäßrigen Reinigung chemisch dort desinfiziert, wo

Krankheitserreger (Viren, Bakterien, Pilze) besonders schnell wirksam werden, nämlich im Bereich der Ferkelaufzucht (Abferkeln). Der besenreine Stall oder Stallbereich wird wässrig mit dem Hochdruckgerät vorgereinigt und danach flächenhaft mit einer Mindesteinwirkzeit von 1-2 Stunden mit einer Desinfektionslösung benetzt. Soweit die wirkstoffhaltige Lösung nicht antrocknet oder verdunstet, was gewiß mit mindestens 30% der Inhaltsstoffe der Fall ist, gelangt der Rest zum größten Teil in die Gülle.

Verdunstung: 30%. Eintrag in Geflügelgülle 40%, in Schweinegülle 30%.

Gülledesinfektionsmittel im Seuchenfall (< 1000 t).

Die Richtlinie des BMELF über "Mittel und Verfahren für die Durchführung der Desinfektion bei anzeigepflichtigen Tierseuchen" vom Mai 1993 enthält Dosierempfehlungen zu Art und Anwendungskonzentrationen von Chemikalien für die "Schlußdesinfektion" von Gülle/Jauche je nach aufgetretener Seuche (zusammengestellt bei aid 1996). Unter den empfohlenen Chemikalien befinden sich außer ökotoxikologisch unbedenklichen keimtötenden Stoffen wie Branntkalk, Kalkmilch und Natronlauge, die mengenmäßig dominieren (Böhm 1997, pers. Mitt.), auch Formalin (37%-ige wässrige Formaldehydlösung), Peressigsäure und Ameisensäure. Chlorkalk, der zur Bildung von halogenorganischen Verbindungen (AOX) führen kann, ist in der BMELF-Richtlinie seit 1993 nicht mehr aufgeführt. Nach Angaben der SKW Trostberg AG wird auch Kalkstickstoff in geringen Mengen zur Gülleentseuchung eingesetzt (Gettmann 1997, pers. Mitt.). Kalkstickstoff ist chemisch Calciumcyanamid (CaCN_2) und in erster Linie ein Handelsdünger. Zur Gülleentseuchung kommen wahrscheinlich unter 100 t zum Einsatz.

Eintrag in Schweinegülle: 100% (in Jahren ohne Rinderseuchen)

Gülledesinfektion zur Stallhygiene (ca. 250 t Cyanamid)

Außer der unregelmäßigen Gülledesinfektion im Seuchenfall wird zur Bekämpfung von Erregern der Schweinedysenterie und von Fliegeneiern und -larven in manchen Großbetrieben die unter dem Spaltenboden befindliche Schweinegülle routinemäßig mit Cyanamid (Handelsname "Alzogur") desinfiziert. Dabei wird die 50%-ige Cyanamid-Lösung in Konzentrationen zwischen 1 und 3 Liter pro m^3 Gülle auf den Spaltenboden des geräumten Stalles aufgebracht und vor dem Eintrocknen mit Wasser restlos in die Gülle gespült (SKW-Trostberg o.J.). Es handelt sich bei diesem Produkt, von dem jährlich einige hundert Tonnen eingesetzt werden (Gettmann 1997, pers. Mitt.), um ein Mittel, das der Stalldesinfektion näherkommt als der Gülleentseuchung.

Eintrag in Schweinegülle: 100%

9.1.1.2 Die primären Eintragsmedien der R+D-Mittel im Überblick

In Tabelle 9.3 ist für die sechs Gruppen von landwirtschaftlichen R+D-Mitteln zusammengestellt, welche die Medien ihres Ersteintrags in die Umwelt sind.

Das Medium des Ersteintrags entscheidet darüber, ob ein Stoff über das Abwassersystem und damit den Klärschlamm oder über die direkte Gülleaufbringung bodenrelevant werden kann.

Tab. 9.3: Anteile der primären Eintragsmedien der agrarischen R+D-Mittel in %				
	Kanal	Rindergülle	Geflügelgülle	Schweinegülle
Melkreiniger	50	50		
Zitzentauchmittel	55	40*		
Klauenhärter (CuSO ₄)		100		
Stalldesinfektionsmittel			40	30**
Gülleentseucher (Formalin)				100
Cyanamid				100

Quelle: Vorhergehender Text. * Restliche 5%: Freiland. ** Restliche 30%: Verdunstung.

Die Kanalisation ist nur im Rinderbereich, und zwar für Melkreiniger und Zitzentauchmittel, ein bedeutendes Medium des Ersteintrags. Die Gülle spielt für Melkreiniger und Zitzentauchmittel eine fast gleichgroße Rolle, bei Klauendesinfektionsmitteln die einzige. Im Bereich der Schweinehaltung (auch in der Geflügelhaltung) kommen die verwendeten R+D-Mittel mit dem Abwassersystem gar nicht in Berührung, sondern gelangen ausschließlich in die jeweilige Gülle.

9.1.2 Die Auswahl der näher zu untersuchenden einzelnen Stoffwege

Während naheliegt, daß bei den Zitzentauchmitteln die kritischen Nonylphenol-Ethoxylate und bei den Klauenhärtern das ebenfalls kritische Schwermetall Kupfer auf ihre Konzentrationen in bodenrelevantem Wirtschaftsdünger und Klärschlamm hin näher untersucht werden müssen, sind bei den Mehrstoffzubereitungen "Melkreiniger" und "Stalldesinfektionsmittel" diejenigen Einzelstoffe erst auszuwählen, die als bislang möglicherweise zu Unrecht "wenig beachtete" einer näheren Betrachtung bedürfen. Außerdem müssen die Mittel zur direkten Güllebehandlung auf ihre mögliche Bodenrelevanz hin überprüft werden.

9.1.2.1 Die Komponenten der Melkreiniger

Neben chloralkalischen R+D-Mitteln, die über die Hälfte des Melkreinigerverbrauchs ausmachen, gibt es auch andere alkalische Mittel (flüssige und pulverförmige), die als desinfizierenden Wirkstoff statt Chlor quartäre Ammoniumverbindungen (QAVs) enthalten (Marktanteil etwa 18-20%). Bei den sauren Reinigern auf Basis von Phosphorsäure oder Amidosulfonsäure (Marktanteil ca. 27%) wirkt der niedrige pH-Wert mikrobiozid. Außerdem sind saure R+D-Mittel (flüssige und Pulver) auf dem Markt (2%), die zur Desinfektion Aktivsauerstoff (aus Wasserstoffperoxid oder Kaliummonopersulfat) verwenden (Ferber 1997, pers. Mitt.; Neumann 1997).

In Regionen mit hoher Wasserhärte wechseln sich alkalische Reinigung und saure Reinigung nach jedem Melken ab. Wo das Wasser geringere Härte aufweist, kann die saure Reinigung zugunsten häufigerer alkalischer Reinigung reduziert werden. Der Melkreinigermarkt teilt sich darum nicht im Verhältnis 50 zu 50 in alkalische und

saure Produkte, sondern etwa im Verhältnis 70 zu 30 (Spreuer 1993, 68/69; Neumann 1997).

Die desinfizierende bzw. mikrobizide Wirkung geht bei alkalischen Reinigern überwiegend von aktivem Chlor aus, das im Falle der wäßrigen Anwendung flüssiger Konzentrate vom Natriumhypochlorit und im Falle wäßriger Anwendung pulverförmiger Zubereitungen von Natrium-Dichlorisocyanurat abgespalten wird.

Die eigentliche Reinigungswirkung gegenüber organischen Milchrückständen (Fett, Eiweiß) wird vor allem durch freies Alkali (Polyphosphat, Soda, Metasilikat, Kalium- und Natriumhydroxid) gewährleistet, während die saure Entfernung anorganischer Ablagerungen durch Säuren (Phosphor-, Schwefelsäure, Hydrogensulfat, Amidoschwefelsäure) geschieht. Tenside (nichtionische) spielen mengenmäßig in den verschiedenen Formulierungen nur eine geringe Rolle. Sie sind, wenn überhaupt, nur in Anteilen bis zu 1% darin vertreten (Ulbl 1997, pers. Mitt.).

Tab. 9.4: Inhaltstoffe der im Inland jährlich verbrauchten Melkanlagenreiniger auf Basis von acht Reinigertypen - Angaben in Tonnen		
Stoffbezeichnung	Formel (Kurzbezeichnung)	Menge in t
Natriumtripolyphosphat	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	2574
Natriumcarbonat (Soda)	Na_2CO_3	2099
Natriummetasilikat, Kaliumsilikat	Na_2SiO_4 , K_2SiO_4	1782
Phosphorsäure	H_3PO_4	1716
Amidoschwefelsäure	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	1162
Kaliumhydroxid	KOH	990
Natriumhydrogensulfat	NaHSO_4	668
Schwefelsäure	H_2SO_4	429
Natriumsulfat	Na_2SO_4	396
Natriumhydroxid	NaOH	396
Natriumhypochlorit 95% Aktivchlor	NaOCl	337
Natriumchlorid (in Hypochlorit-Lsg.)	NaCl	265
Na-Dichlorisocyanurat 63% A' Chlor	$\text{NaCl}_2(\text{NCO})_3$	254
Butyldiglykol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$	198
gängige nichtionische Tenside	C13-Fettalkoholethxylate7EO	101
Phosphonate	PBTC	99
QAV (kurzkettige)	DDAC, Benzalkoniumchlorid	80
chloralkalistabile Niotenside	endgr.verschl. Alk-ethoxylate	40
Nitrilo-Tri-Acetat	(NTA)	40
Polycarboxylate	$(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6)_n$	39
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	33
Kaliummonopersulfat	KHSO_5	22
Wasser	H_2O	8280

Quelle: Fernmündliche Befragung sowie Auswertung der Rezepturen auf Sicherheitsdatenblättern und von Informationsmaterial folgender Hersteller: ASiRAL (Neustadt), Diversey-Lever (Kirchheimbolanden), Diversey-Lever (Mannheim), Eimermacher (Nordwalde), Fink (Hamm), Henkel Ecolab (Düsseldorf), Josera (Kleinheubach), Laporte ESD (Ladenburg), Lemmer-Fullwood (Lohmar), Schaumann (Pinneberg), Dr. Weigert (Hamburg), Westfalia Separator (Oelde). Die kursiv fettgedruckten Stoffe werden eingehender behandelt.

Im Falle chloralkalischer Pulverreiniger werden an sie besondere Anforderung bezüglich Stabilität gegen Chlor und Alkali gestellt, so daß hier nicht die üblichen Fettalkoholethoxylate genügen, sondern häufig sog. endgruppenverschlossene Alkylethoxylate zum Einsatz gebracht werden (Schul 1997, pers. Mitt.; Jordan 1997, pers. Mitt.).

Entsprechend der Vielfalt der Melkreinigerformulierungen (alkalisch oder sauer, flüssig oder pulverförmig, Chlor, QAV oder Aktivsauerstoff als mikrobizider Wirkstoff) kommen zahlreiche Inhaltstoffe in insgesamt acht Typen von Melkreinigern vor (vgl. DLG 1996). In Tabelle 9.4 sind alle auf Basis einer Auswertung der von den wichtigsten Herstellern angewandten Rezepturen und ihrer geschätzten jeweiligen Marktbedeutung gefundenen Einzelstoffe nach ihrer Tonnage zusammengestellt. Unter den in Tabelle 9.4 benannten 22 Stoffen (ohne Wasser) befinden sich mehrere, die gemäß den in dieser Ausarbeitung angewandten Auswahlkriterien nicht weiter untersucht werden müssen.

So zählen etwa die phosphorhaltigen Stoffe (Natriumtripolyphosphat, Phosphorsäure, Phosphonate) zu den ökologisch problematischen; dennoch sind sie national und international gut erforschte, keineswegs "wenig beachtete" Stoffe. Wird ihre quantitative Bedeutung in Rechnung gestellt, so machen sie von den insgesamt 13 720 t Melkreiniger-Inhaltsstoffen (ohne Wasser) mit zusammen 4390 t zwar 32% aus. Das sind, umgerechnet auf Phosphat (P_2O_5), ca. 2800 t P_2O_5 . Werden diese an der jährlichen Bodenaufbringung von P_2O_5 in Höhe von 1,2 Mio. t durch Wirtschaftsdünger (Eurich-Menden et al. 1996) und anorganischen Handelsdünger (Statistisches Bundesamt 1995) gemessen, so sind dies nur 0,23%. Dieser geringe Anteil relativiert die mögliche Bodenrelevanz der phosphorhaltigen Melkreinigerg.

Andere Melkreinigerkomponenten wie Carbonat, Silikat, Kalium- und Natriumhydroxid sowie Sulfate, die im Abwasser oder in der Gülle überwiegend gelöste anorganische Salze bilden, sind nicht nur gleichfalls gut erforscht, sondern, gemessen am Phosphat, auch ökologisch weniger problematisch. Relativ harmlos, weil leicht biologisch abbaubar, sind auch die Stoffe Butyldiglykol (Lösemittel) und nichtionische Tenside vom Typ der Fettalkoholethoxylate, ebenso Wasserstoffperoxid. Ökologisch umstritten ist sicherlich NTA. Seine Anwendung in Melkreinigern ist mit 40 t/a aber so gering, daß sie hier vernachlässigt werden kann. Gleiches gilt für die speziellen chloralkalistabilen Niotenside, die zwar nicht so schnell wie andere nichtionische Tenside abbaubar sind, aber kein grundsätzliches Umweltproblem darstellen.

Auf Basis der eingangs genannten Auswahlkriterien bleiben von den 22 Inhaltstoffen der Melkreiniger vier übrig, die für mögliche Risiken für den Boden via Gülle- oder Klärschlammabfuhr infragekommen, aber daraufhin bisher wenig untersucht worden sind. Folgende Stoffe sollen bei ihrem weiteren Verhalten im Anschluß an die Anwendung in der Melkanlage näher betrachtet werden:

1. Natriumhypochlorit (ohne Wasser und Kochsalz)	337 t.
2. Natriumdichlorisocyanurat	254 t.
3. Amidoschwefelsäure	1162 t.
4. Biozide quartäre Ammoniumverbindungen	80 t.

9.1.2.2 Die Güllebehandlungsmittel

a) Die am häufigsten auftretenden Tierseuchen für die nicht routinemäßig betriebene chemische Gülledesinfektion sind Schweinepest und Aujeszkysche Krankheit, die ebenfalls bei Schweinen auftritt (Böhm 1997, pers. Mitt.). Bei Rindern ist die häufigste Seuche, die allerdings nicht so oft vorkommt, die Maul- und Klauenseuche.

Von den organischen Mitteln zur fallweisen Gülledesinfektion wird am meisten Formaldehyd eingesetzt. Als Wirkdosis wird bei Schweinepest eine Konzentration von 10 kg Formalin bzw. 3 - 4 kg Formaldehyd, bei der Aujeszkyschen Krankheit eine Konzentration von 6 kg Formalin bzw. 2 - 2,5 kg Formaldehyd pro m³ Gülle empfohlen. Bei Maul- und Klauenseuche wird die empfohlene Formaldehyd-Konzentration auf 5,5 kg/m³ erhöht (aid 1997).

Peressigsäure und Ameisensäure werden für die Gülledesinfektion nicht empfohlen, aber ebenso wie Kalkstickstoff in geringfügig eingesetzt (Martens 1997, pers. Mitt.).

Die hier zu klärende Frage lautet, ob das in der Gülle keimtötend wirkende Formaldehyd (zum Wirkungsmechanismus s. Kunz/Frietsch 1986, 45) bei der späteren Güllaufbringung auf den Boden noch zu widrigen Effekten gegenüber der mikrobiellen Bodenflora führen kann.

Zwar zählt Formaldehyd zu den generell leicht abbaubaren Stoffen. Es wird unter aeroben Bedingungen in ca. 48 h (20 °C) nahezu vollständig abgebaut, unter anaeroben Bedingungen in ca. 30 h (Koch 1995). Allerdings ist sein Abbau konzentrationsabhängig und wird ab 1% unter anaeroben Bedingungen kritisch (Chin Lu 1997, pers. Mitt.). Doch bei den oben genannten Formaldehyd-Konzentrationen von 3 bis 5,5 kg/m³ Gülle tritt "nach gründlicher Durchmischung und einer Nachwirkzeit von 3 Tagen" ein vollständiger Abbau des Formaldehyds ein (Strauch 1982). Der Grund dafür liegt darin, daß Formaldehyd die für die Seuchenausbreitung verantwortlichen Viren abtöten soll, nicht die für seinen biologischen Abbau verantwortlichen Bakterien. Letztere werden zwar unmittelbar nach der Dosierung ebenfalls deutlich im Bestand reduziert. Da Gülle aber nicht in einer sterilen Umgebung lagert, steigt die bakterielle Konzentration im Gegensatz zu derjenigen der Viren recht bald wieder an (Martens 1997, pers. Mitt.). Somit kann nach einer vorübergehenden Schädigung der - überwiegend anaeroben, also säure und methanbildenden - Güllerbakterien der mikrobielle Abbau von Formaldehyd (ebenso von Peressigsäure oder Ameisensäure) bis zu Methan und CO₂ weitergehen. Eine toxische Wirkung auf Bodenmikroorganismen oder Pflanzen ist durch Ausbringung von chemisch desinfizierter Gülle - bei ordnungsgemäßer Durchführung der Desinfektion - daher nicht zu erwarten.

b) Auch von Cyanamid (H₂CN₂), das in manchen Großbetrieben der Schweinehaltung routinemäßig zur Eindämmung der Schweinedysenterie-Erreger (Trepomena) und zur Vernichtung von Fliegeneiern und -larven in die Restgülle des Stalles gegeben wird, sind Bodengefährdungen nicht zu erwarten. Die Anwendungskonzentrationen der 50%-igen Cyanamid-Lösung mit dem Handelsnamen "Alzogur" (SKW Trostberg AG 1996) sollen zwischen 1 und 3 Liter pro m³ Gülle liegen.

Nach Informationen des Herstellers unterliegt Cyanamid (wie das zu Seuchebekämpfung eingesetzte Calciumcyanamid) im wässrigem Milieu der Schweinegülle (Wasseranteil > 90%) der abiotischen Hydrolyse zu Harnstoff (zum Teil über die Zwischenstufen Dicyandiamid und Guanadin) und weiter zu Ammonium (SKW Trostberg 1997). Nach Bodenausbringung wird aus Ammonium im Boden innerhalb weniger Tage durch Mikroorganismen pflanzenverwertbarer Nitrat-Stickstoff. Reines Cyanamid wirkt daher wie der hauptsächlich als Düngemittel und nur nebenbei zur Seuchendesinfektion angewendete Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) im Boden nicht destruktiv, sondern als Nährstofflieferant.

Die stofflichen Wege der Güllebehandlungsmittel brauchen nachfolgend nicht weiterverfolgt zu werden. Sie sind ökologisch weitgehend unproblematisch. Zu diesem Urteil kommt auch eine jüngere Untersuchung an der Universität Hohenheim: "Es besteht kein Grund, aus ökotoxikologischen Gründen auf die tierseuchenrechtlich vorgeschriebenen Desinfektionsmaßnahmen zu verzichten oder diese nur eingeschränkt durchzuführen." (Böhm/Schamper 1996)

9.1.2.3 Die Komponenten der Stalldesinfektionsmittel

Wie Tabelle 9.5 zeigt, ist die Zusammensetzung der Stalldesinfektionsmittel bei weitem nicht so vielfältig wie diejenige der Melkreiniger.

Tab. 9.5: Stalldesinfektionsmittel nach Wirk- und Hilfsstoffen in t/a	
Aldehyde	231
Formaldehyd	67
Glutardialdehyd	104
Formaldehydabspalter	60
QAV	45
Didecyldimethylammon.chlorid	37
Benzalkoniumchlorid	8
Niotenside	17
Anion. Tenside	5
Organ. Säuren	7
Chloroform, Kohlensulfid	12
Alkohole, Phenole	7
Wasser	536

Quelle: Fernmündliche Befragung sowie Auswertung der Rezepturen auf Sicherheitsdatenblättern und von Informationsmaterial folgender Lieferanten: Interhygiene Rieder (Cuxhaven), Menno-Chemie (Norderstedt), Schülke & Mayr (Norderstedt), Henkel Ecolab (Düsseldorf), JEME (Hilpoltstein), Ewabo (Wietmarschen), Laporte (Ladenburg), Schaumann (Pinneberg).

Nach Auswertung von 18 verschiedenen Grundrezepturen, die sich hinter den 64 Einzelrezepturen der 8. Desinfektionsmittelliste der Deutschen Veterinärmedizinischen Gesellschaft (DVG) für die Tierhaltung (DVG 1994) verbergen und ca. 95% des Inlandsabsatzes repräsentieren, sind lediglich zwei Stoffgruppen relevant: Aldehyde und quartäre Ammoniumverbindungen (QAVs) (Nevermann 1997, pers. Mitt.). Die Desinfektionswirkstoffe Aldehyde und

Aldehydabspalter bilden mit 231 t rund 71%, die QAV-Desinfektionswirkstoffe mit 45 t rund 14% aller Inhaltsstoffe (ohne Wasser). Andere Stoffe sind quantitativ ohne Bedeutung.

Wie weiter oben ausgeführt, ist der Ersteintrag für nicht verdunstete Stalldesinfektionsmittel die Gülle, und zwar zu 60% Geflügel- und zu 40% Schweinegülle. Wie bei den Gülleentseuchungsmitteln ausgeführt, werden Aldehyde in Gülle in relativ kurzer Zeit biologisch abgebaut und richten nach Gülleaufbringung keinen Bodenschaden an.

Die zweitgrößte Wirkstoffgruppe, quartäre Ammoniumverbindungen, sind mit ihren 45 t in die weitergehende Einzelstoffbetrachtung aufzunehmen. Bei 30% Verdunstung der Stalldesinfektionsmittel bleiben 32 t übrig, die in die Gülle gelangen. Eine neue Spalte muß für diese Stoffgruppe nicht eröffnet werden, da bereits 80 t QAVs aus den Melk-reinigern näher untersucht werden müssen, die allerdings nicht in die Geflügel- oder Schweinegülle, sondern teils in die Kanalisation und teils in die Rindergülle gelangen.

9.1.2.4 Die Stoffe für die Einzelbetrachtung im Überblick

Damit stehen die Einzelstoffe fest, deren Umweltverhalten im Anschluß an ihren bestimmungsgemäßen Gebrauch näher betrachtet werden soll. Sie werden hier benannt, und zwar - auf der Grundlage der vorausgehenden Erörterungen - bereits aufgegliedert nach dem Medium ihres ersten Eintrags: Gülle oder Kanalisation. Denn das Medium des Ersteintrags ist bestimmend für die stofflichen Veränderungsprozesse, denen die Einzelstoffe auf ihrem Weg bis zur Bodenaufbringung unterliegen.

Tab. 9.6: Stoffe für die Einzelanalyse nach Ersteintrags-Medium und Menge		
Stoff	Ersteintrag	Menge
1. Natriumhypochlorit	Rindergülle	169 t
2. Natriumhypochlorit	Kanalisation	169 t
3. Natriumdichlorisocyanurat	Rindergülle	127 t.
4. Natriumdichlorisocyanurat	Kanalisation	127 t
5. Amidosulfonsäure	Rindergülle	581 t
6. Amidosulfonsäure	Kanalisation	581 t
7. Biozide QAV	Rindergülle	40 t
8. Biozide QAV	Kanalisation	40 t
9. Biozide QAV	Geflügel-/Schweinegülle	32 t
10. Kupfersulfat	Rindergülle	1000 t
11. Nonylphenoethoxylat	Rindergülle	20 t
12. Nonylphenoethoxylat	Kanalisation	27 t
Summe		2913 t

Die Leitfragen bei der nachfolgenden Einzelverfolgung der 12 Stoffwege lauten stets: Wieviel von den Ausgangsstoffen im Gesamtumfang von 2913 t wird letztlich

den landwirtschaftlich genutzten Boden als Schadstoff erreichen? In welcher Form werden sie ankommen? Welche Auswirkungen können sie haben?

9.1.3 Gülle als Medium stofflicher Umwandlung eingetragener Chemikalien

Obwohl viele landwirtschaftliche Chemikalien in die Gülle gelangen, gibt es bislang nur sporadische Untersuchungen darüber, wie sich eingetragene synthetische Stoffe darin verhalten. Die wenigen Messungen (u.a. Strauch 1982; Heinz et al. 1987; Böhm/Schamper 1996) galten zudem der Frage, ob die Gülle in ihrer Eigenschaft als Düngemittel geschädigt wird, weniger dem hier auftretenden Problem, welchen chemischen und biologischen Umwandlungsprozessen die eingetragenen Stoffe selbst in der Gülle unterliegen. Der generelle Kenntnismangel betrifft auch sämtliche hier interessierenden Substanzen, nämlich Natriumhypochlorit, Natriumdichlorisocyanurat, QAVs, Amidoschwefelsäure, Kupfersulfat, Nonylphenoethoxylate, für welche die Gülle ganz oder teilweise das Medium ist, worin sie sich vom Zeitpunkt ihrer bestimmungsgemäßen Anwendung in der Tierhaltung bis zur Bodenausbringung dauerhaft befinden.

Mangels spezifischer Meßdaten zum Abbauverhalten in Rinder-, Schweine- und Geflügelgülle sind hier Rückschlüsse aus dem Abwasserbereich nötig, der den Vorteil aufweist, bezüglich stofflicher Umwandlung von Stoffeinträgen gut erforscht zu sein. Das Irrtumsrisiko ist nicht so groß. Denn Gülle weist zwei für das Abbauverhalten wesentliche Merkmale auf.

Erstens: Gülle besteht zu über 90% aus Wasser und kann als wäßriges System gelten.

Zwar ist Gülle gegenüber Rohabwasser viel reicher an organischen und anorganischen Inhaltsstoffen wie etwa an Harnstoff oder Phosphat. Aber die unter dem Begriff Trockensubstanz zusammengefaßten nichtwäßrigen Bestandteile machen je nach Gülleart nur zwischen 5 und 10% aus (Tabelle 9.7), im Durchschnitt etwa 6%, so daß der Wassergehalt bei weit über 90% der Flüssigmasse liegt. Auch beim pH-Wert unterscheidet sich Gülle kaum von Wasser. Er liegt bei der Schweinegülle leicht unter dem Neutralwert 7, bei der Rindergülle leicht darüber (Philipp 1997, pers. Mitt.; Siegfried 1997, pers. Mitt.).

Tab. 9.7: Güllearten nach Frischsubstanz, Trockensubstanz und Wassergehalt			
	Mio. t FS	Trockensubstanzgehalt (%)	Wassergehalt (%)
Rindergülle	107,7	7,5	92,5
Schweinegülle	48,8	3-5	95-97
Geflügelgülle	2,2	10	90
Summe	158,7	6,2	>93

FS: Frischsubstanz. Quelle: Eurich-Menden et al. 1996, 5.

Für das Abbauverhalten in Gülle bedeutet dies, daß abiotische Hydrolyse von Chemikalien, wenn sie in Wasser möglich ist, auch in der Gülle möglich sein muß.

Zweitens: Gülle stellt ein weitgehend anaerobes Milieu dar.

In diesem Punkt, der für den biologischen Stoffabbau ausschlaggebend ist, unterscheidet sich Gülle vom Abwasser und erst recht von der biologischen Stufe einer Abwasserreinigungsanlage, die ja mit Sauerstoff angereichert wird. Im Gesamtsystem der Abwasserbehandlung kommen jedoch nicht nur aerobe Prozesse vor, sondern in Form der Schlammfäulung auch anaerobe, die für zahlreiche chemische Stoffe gut erforscht sind.

Alle befragten Gülleexperten vom Institut für Tiermedizin und Tierhygiene der Universität Hohenheim (Philipp 1997, pers. Mitt.), dem Institut für Technologie der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig (Weiland 1997, pers. Mitt.; Harmsen 1997, pers. Mitt.) und der Staatlichen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Karlsruhe (Möller 1997, pers. Mitt.) stimmen darin überein, daß in der Gülle "weitgehend" anaerobe Bedingungen herrschen, die denjenigen in einem Faulturm durchaus vergleichbar sind. Zwar wird darauf hingewiesen, daß die in der Tierhaltung übliche Güllelagerung nicht den geschlossenen Bedingungen einer Biogasanlage entspricht und mitunter durch Durchlüftungsprozesse Sauerstoff eindringen kann, der die Abbautätigkeit von Anaerobiern unterbricht. Außerdem verläuft der Bioabbau durch säure- und methanbildende Bakterien langsamer als in Faultürmen von Kläranlagen, wo angepaßte Kulturen unter gleichmäßig hohen Temperaturen wirken. Dennoch ist das Urteil so einheitlich, daß hier festgehalten werden kann: Gülle ist ein weitgehend anaerobes Milieu.

Die anaeroben Bedingungen für den Bioabbau, die im Faulturm einer Kläranlage herrschen, gelten grundsätzlich auch für Gülle.

9.2 Einzel-Stoffwege von der Anwendung bis zur Bodenwirksamkeit

9.2.1 Natriumhypochlorit und Natriumdichlorisocyanurat

Flüssige chloralkalische Melkreiniger (Marktanteil ca. 36%) enthalten als Desinfektionswirkstoff Natriumhypochlorit, während pulverförmige (Marktanteil ca. 18%) Natriumdichlorisocyanurat enthalten. Beide Substanzen spalten in wäßriger Lösung Chlor ab, das mit Wasser zu unterchloriger Säure (HOCl) reagiert. Da die Wirkungsweise beider Stoffe gleich ist und damit auch eine mögliche Umweltbelastung, werden Natriumhypochlorit und Natriumdichlorisocyanurat nachfolgend zusammen behandelt.

Die desinfizierende Wirkung der chlorfreisetzenden Produkte beruht darauf, daß die unterchlorige Säure in die Bakterienzellen eindringt und mit bestimmten Zellbestandteilen reagiert (Kielwein 1994, 158/159).

Aktivchlor und Chlorgehalt

Die oxidierende, d.h. elektronenanziehende Kraft des Chlors hängt nicht von seinem Massengehalt in einer chemischen Verbindung ab, sondern vom Gehalt an "aktivem" bzw. "verfügbarem" Chlor. Chlor oxidiert nicht als negativ geladenes Chlorid (Cl^-), wie es z.B. in Kochsalz (NaCl) vorkommt, sondern als elementares Chlor (Cl_2) oder als positiv geladenes Chlor (Cl^+). Beide Formen sind in der Lage, Elektronen aus anderen Verbindungen an sich zu ziehen und diese dadurch zu verändern. Dabei ist "positives" Chlor doppelt so aktiv wie elementares Chlor, da es nicht nur eines, sondern zwei Elektronen aufnehmen kann, um sich in ein inertes Chloridion (Cl^-) mit aufgefüllter Elektronenschale umzusetzen. Daher ist für die Berechnung des Gehaltes an aktivem Chlor beim Vorliegen von positivem Chlor, d.h. von Chlor mit der Oxidationszahl +1, die Zahl für die Massenprocente von Chlor in der Verbindung "zu verdoppeln" (Ullmann 4. Aufl., Bd. 9, 385).

In NaOCl macht das Chloratom an der molaren Masse zwar nur 47,65% aus. Der Aktivchlorgehalt beträgt aber über 95%. In Natriumdichlorisocyanurat $\text{NaCl}_2(\text{NCO})_3$ beträgt der Massenanteil von Chlor 32,3%, der theoretische Aktivchlorgehalt liegt bei 64,6%, in der Praxis bei 63% (GB-Chemie 1994). Natriumhypochlorit kommt wasserfrei nicht vor, sondern nur als wäßrige Lösung (Chlorbleichlauge). Handelsübliche NaOCl -Lösung ist auf 12-13% Aktivchlorgehalt verdünnt. Die gängige Angabe "4% Aktivchlor" in Melkreinigerkonzentraten bedeutet erstens, daß es sich um ca. 30% einer Chlorbleichlauge mit 12-13% Aktivchlorgehalt handelt. Zweitens, und das ist zur Ermittlung der quantitativen Chlorbelastung von Gülle oder Klärschlamm wichtig, stellen diese 4% Aktivchlor massenmäßig nur 2% reaktionsfähiges Chlor dar, das jedoch die doppelte Oxidationskraft von elementarem Chlor aufweist. Diese Bedingung, daß der Gehalt an aktivem Chlor halbiert werden muß, um die Masse an vorhandenem reaktionsfähigen Chlor zu bestimmen, gilt nur für Chlor mit der Oxidationszahl +1, welches sowohl im Natriumhypochlorit als auch im Natriumdichlorisocyanurat enthalten ist - im neutralen und alkalischen Milieu (Krahl 1997, pers. Mitt.)⁷.

⁷ Im sauren Bereich ist es anders. Dann wird auch das als NaCl gebundene Chlor, das in der Hypochloritlösung herstellungsbedingt in gleichgroßer Menge wie in NaOCl vorkommt ist, aktiv.

Risikopotential durch AOX

Ein mögliches Gefährdungspotential für den Boden via Gülle- oder Klärschlammausbringung geht nicht von den Oxidationsreaktionen des Aktivchlors aus. Denn sowohl Aktivchlor organische und anorganische Verbindungen oxidiert, wird es selber zum relativ harmlosen Chlorid-Ion (Cl^-) reduziert. Ein Umweltrisiko stellen dagegen halogenorganische Verbindungen als adsorbierbare halogenorganische Verbindungen (AOX) dar. Diese entstehen aus Chlorierungsreaktionen, die Aktivchlor mit vorhandenem organischen Material immer auch zu einem gewissen Umfang durchführt. Infrage kommen Milchreste (Fett, Eiweiß) in der Melkanlage und vor allem die reichlich vorhandene Organik im Abwassersystem bzw. in der Gülle

AOX-Bildung durch Chlorabspalter zwischen 0,1 und 10%

Der Anteil des aktiven Chlors, der im Abwasser zu AOX reagiert, ist je nach Belastung des Abwassers mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen unterschiedlich groß. Melkreinigerhersteller nennen "AOX-Bildung im ppb-Bereich" (Wagemann 1997, pers. Mitt.). Nach Raff et al. (1987) reagieren 0,1 bis 0,6% des aktiven Chlors aus Natriumhypochlorit, wie es durch Verwendung von Sanitärreinigern ins Haushaltsabwasser gelangt, zu AOX. Schröder/Steber (1997, pers. Mitt.) von Henkel sind, gestützt auf Untersuchungen von Hull/Reckhow 1993, der Meinung, daß "nur 1% mit organischen Chemikalien zu AOX reagieren". Laschka (1990) gibt 1-2% an. Liegt huminstoffhaltiges Abwasser vor, steigt dieser Anteil, so Stachel et. al. 1985, allerdings auf 5-8%. Drewes (1997, pers. Mitt.) schätzt, daß maximal 10% des freien Chlors zur Bildung von AOX beitragen können, während der Rest in unspezifischen Teiloxidationen zu Cl^- abreagiert.

Mangel an AOX-Messungen

Außer der lapidaren Bemerkung von Heinz et al. 1987, daß Aktivchlor aus Melkreinigern die Gülle nicht schädige, da es "in der Gülle in kürzester Zeit zum Chlorid (z.B. Kochsalz) abgebaut" wird, gibt es nach Expertenaussagen (u.a. Heesen 1997, pers. Mitt.) bislang keine speziellen Messungen der AOX-Bildung durch chlorhaltige Melkreiniger, und zwar weder in der verbrauchten R+D-Lösung, noch im Abwasser oder in der Gülle. Nur zwei empirische Untersuchungen zu Aktivchlor aus Melkreinigern liegen vor, beide vom Forschungszentrum für Milch und Lebensmittel Weihenstephan bzw. dem Lehrstuhl für Milchwissenschaft an der TU München.

Böhner/Guthy (1991) gingen der Frage nach, wieviel Aktivchlor nach der Reinigung und Desinfektion der Melkanlage in der gebrauchten Lösung noch zu finden ist: "Etwa zwei Drittel der eingesetzten Aktivchlormenge wurde nicht verbraucht und kann mit der in der Gülle bzw. im Abwasserkanal vorhandenen organischen Substanz reagieren. Welche Mengen an AOX dabei entstehen, ist bisher noch nicht untersucht." (S.1286).

In einer weiteren Studie untersuchten Tiefel und Guthy (1997) adsorbierbare Halogenkohlenwasserstoffe (HKW), die bei der Melkanlagenreinigung durch Aktivchlor entstehen, allerdings beschränkt auf die leichtflüchtige AOX-Fraktion der HKW (Leitsubstanz: Chloroform). Auf das eingesetzte aktive Chlor bezogen, bilden

sich bei Verwendung von Hypochlorit bis zu 0,2% HKW und bei Verwendung von pulverförmigen Chlorabspaltern (Dichlorisocyanurat) sogar bis zu 1% HKW, wenn die verbrauchte Lösung die übliche Verunreinigung mit Restmilch von 0,06% aufweist.

Eigene Schätzannahmen zum maximalen AOX-Wert

Die leichtflüchtigen HKW (LHKW) gehören zwar theoretisch zu den AOX. Aufgrund ihrer Flüchtigkeit sind sie aber spätestens in Kläranlagen kaum mehr nachweisbar und darum auch kaum bodenrelevant, da sie auf ihrem Weg zur Kläranlage bzw. dort weitgehend (zu über 90%) ausgestrippt werden (Hoffmann et al. 1988; Dierschke et al. 1994). Es liegt nahe, daß sie sich auch aus der Gülle, spätestens bei ihrer Bodenaufbringung, verflüchtigen. Die LHKW-Messung von Tiefel/Guthy in der mit Milcheiweiß und Milchfett kontaminierten Reinigungslösung erlaubt keinen sicheren Rückschluß auf den AOX-Gehalt, den das in der verbrauchten Lösung befindliche Aktivchlor in der Kanalisation oder in die Gülle aus den vielen schwerflüchtigen organischen Substanzen erzeugt. Solche empirischen AOX-Werte sind für chlorhaltige Melkreiniger nicht vorhanden. Schätzungen darüber lehnen Fachleute wie Guthy (1997, pers. Mitt.) als "Spekulationen" ab.

Im folgenden wird dennoch eine vorläufige Quantifizierung aufgrund von Schätzwerten versucht, wobei eine Verharmlosung des AOX-Risikos dadurch vermieden werden soll, daß die "worst case" Annahme gilt, daß sich alles umgesetzte Aktivchlor jedesmal zu 10% in AOX und nur zu 90% in Chlorid umsetzt. (Eines der Untersuchungsergebnisse von Böhner/Guthy wird jedoch mitgenutzt, nämlich daß nach Ende der Reinigung das Chlor noch zu zwei Dritteln als unverbrauchtes und somit reaktionsfreudiges Aktivchlor in der Lösung enthalten ist.)

Es gilt nachfolgend:

1. Während der Reinigung und Desinfektion wird ein Drittel des Aktivchlors umgesetzt. Davon werden 90% zu Chlorid reduziert, 10% bilden AOX. Zwischen flüssigen und pulverförmigen Chlorabspaltern wird nicht unterschieden.
2. Von den restlichen zwei Dritteln Aktivchlor werden im Abwasser bzw. in der Gülle jeweils 90% zu Chlorid reduziert und 10% zu AOX umgesetzt. Ein aerober Abbau ist genauso wie ein anaerober "nicht relevant" (Dierschke et al. 1994).

Unverbrauchtes Aktivchlor kann in der Ammonium- und Harnstoff-reichen Gülle anorganische Chloramine (NHCl_2 , NH_2Cl , NCl_3) bilden, die oft als "Schein-AOX" mitgemessen werden (Martens R. 1997, pers. Mitt.). Nach Krahel 1997 kann es sich dabei jedoch nur um relativ unbedeutende Nebenreaktionen handeln.

3. Von den der Kläranlage zulaufenden AOX werden 60% über Rechengut, Sand, Primär- oder Überschußschlamm in die Schlammfäulung aufgenommen. Ein anaerober Abbau findet dort nicht statt (Dierschke et al. 1994).

Zur AOX-Eliminierung in Kläranlagen (biochemischer Abbau und Schlammdesorption) liegen erwartungsgemäß unterschiedliche Resultate vor, da es

sich bei den AOX um ein heterogenes Gemisch vieler Einzelsubstanzen handelt. Nach Rudolph et. al. 1988 werden zwischen 40 und 60% durch Adsorption an Belebtschlamm eliminiert. Nach Hagendorf 1987 werden durchschnittlich 60% entweder biologisch abgebaut, im Klärschlamm adsorptiv gebunden oder als Aerosol in die Atmosphäre ausgegast. Der ATV-Fachausschuß 2.3 gibt dagegen 1987 nur eine Eliminierungsrate von 20-25% durch Einbau von AOX in Biomasse an.

Überschlagsberechnung des bodenrelevanten AOX aus der Melkreinigung

Der Aktivchlorgehalt der (wasserfrei gedachten) 337 t Natriumhypochlorit beträgt 95%, der Massengehalt an Chlor, das sich potentiell zu AOX umsetzen kann (reaktives Chlor), folglich 47,5% oder 160 t.

Der Aktivchlorgehalt von 254 t pulverförmigem Natrium-Dichlorisocyanurat beträgt 63%. Der Massengehalt an zu AOX umsetzbarem Chlor beträgt 31,5% oder 80 t.

Tab: 9.8: Überschlägige Berechnung des maximalen AOX-Gehalts aus der Anwendung chloralkalischer Melkreiniger				
Stoff	Einsatzmenge in t	Aktivchlor in t	Reaktives Chlor in t	AOX (10%) in t
Natriumhypochlorit	337	320	160	16
Na-Dichlorisocyanurat	254	160	80	8
Summe	591	480	240	24

Laut Tabelle 9.8 sind von den 591 t flüssigen und pulverförmigen Chlorabspaltern aus der Melkreinigung insgesamt 240 t Chlor zur AOX-Bildung befähigt. Unter der Voraussetzung, daß insgesamt 10% davon nachweisbare halogenorganische Verbindungen bilden, entstehen insgesamt 24 t AOX. Diese sind als reiner Schätzwert, allerdings auch als wahrscheinliche Obergrenze zu betrachten.

Bodeneintrag über Gülle und Klärschlamm

Unter den Voraussetzungen, daß sich a) die ganze reaktionsfähige Chlormasse (50% des Aktivchlors) je zu einem Drittel im Reinigungsprozeß, in der Gülle und im Abwasser zu AOX umsetzt und b) die beim Reinigen verbrauchte AOX-haltige Lösung je zur Hälfte ins Abwasser bzw. in die Gülle gelangt, stellt sich die AOX-Verteilung auf Gülle bzw. Klärschlamm wie folgt dar:

1. Gülleweg: 12 t. Die Gülle enthält mit 12 t die Hälfte der insgesamt gebildeten 24 t AOX. 8 t sind in der Gülle selbst entstanden, 4 t wurden in sie mit der verbrauchten Reinigungslösung eingeleitet.

2. Abwasserweg: 2 t. Das Abwassersystem nimmt 4 t AOX aus der verworfenen Reinigungslösung auf. Außerdem bilden sich im Abwasser weitere 8 t AOX. Bei einer AOX-Elimination in der Kläranlage von 60% gelangen von den 12 t AOX ca. 7 t in den Klärschlamm, in den landwirtschaftlich genutzten Teil davon (25-30%) 2 t.

AOX-Belastung von Rindergülle und Klärschlamm - Umfang und Bewertung

Die jährlich erzeugte Rindergülle beträgt 8,1 Mio. t in der Trockenmasse (Eurich-Menden et al. 1996). 12 t AOX aus Melkreinigern machen darin rechnerisch eine Konzentration von 1,5 ppm bzw. 1,5 mg/kg TS aus.

Der landwirtschaftlich verwertete Klärschlamm beträgt jährlich etwa 1,35 Mio t TS. Die 3-4 t AOX bilden darin eine rechnerische Konzentration von 2,3-2,9 mg/kg TS.

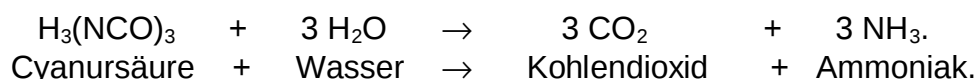
Bei einem AOX-Grenzwert für den landwirtschaftlich nutzbaren Klärschlamm laut Klärschlammverordnung in Höhe von 500 mg/kg TS (AbfKlärV 1992) und durchschnittlichen empirischen AOX-Konzentrationen im Klärschlamm von ca. 200-300 mg/kg TS (Laschka/Schall 1989; UBA 1994) sind die in dieser Studie "halbempirisch" ermittelten 2,4 mg/kg TS von untergeordneter Bedeutung.

In der Gülle liegt die Konzentration mit 1,5 mg/kg TS noch geringer. Vergleichswerte zur AOX-Konzentration in Melkreiniger-freier Gülle liegen uns zwar nicht vor. Dennoch dürfte, nimmt man hilfsweise die Klärschlammkonzentration als Maßstab, ein nennenswertes Bodengefährdungspotential durch AOX aus der Gülle nicht resultieren.

Angesichts der geringen quantitativen Bodenrelevanz von halogenorganischen Verbindungen, die auf Melkreiniger zurückzuführen sind, wird der qualitative Aspekt von AOX im Boden (Bodenverhalten) im vorliegenden Zusammenhang nicht weiter verfolgt.

Nachtrag: Abbau des Isocyanurats

Das nach der Chlorabspaltung aus Dichlorisocyanurat übrigbleibende Isocyanurat-Ion $(\text{NCO})_3^{3-}$ nimmt drei freie Protonen aus dem Wasser auf und wird dadurch zu Isocyanursäure ($\text{H}_3(\text{NCO})_3$). Isocyanursäure oder Cyanursäure unterliegen unter anaeroben Bedingungen oder in Abwasser mit nur wenig gelöstem Sauerstoff (1 - 3 ppm O_2) einem relativ raschen biologischen Abbau (Saldick 1974⁸), während ein Bioabbau unter aeroben Bedingungen so gut wie nicht stattfindet. Anaerob wird der Stickstoff bereits nach drei Tagen vollständig zu Ammoniak (NH_3) umgesetzt, während der Kohlenstoff zur Umsetzung zu CO_2 unter verschiedenen Testbedingungen zwischen 6 Stunden und drei Wochen braucht (ebd., p. 1006). Beim Bioabbau wird offenbar aller Kohlenstoff aus der Cyanursäure freigesetzt, aber nicht in die Biomasse eingebaut, so daß von einer "biologisch katalysierten Hydrolyse" (ebd. 1007) gesprochen werden kann. Die Abbaureaktion stellt sich unter anaeroben und quasi-anaeroben Bedingungen insgesamt so dar:



Da sowohl in der Gülle als auch bei der Klärschlammfäulung anaerobe Bedingungen herrschen, gelangt Isocyanurat nach der Chlorabspaltung nicht auf den Boden.

⁸ Für die Überlassung des Aufsatzes danken wir der BAYROL Chemische Fabrik GmbH in Planegg.

9.2.2 QAV

Quartäre bzw. quartäre Ammoniumverbindungen (QAV) weisen kationensidische Eigenschaften auf. Sie gliedern sich mengenmäßig zu über 95% in die langkettigen und schwer wasserlöslichen Avivagetypen, die überwiegend als Wäscheweichspüler eingesetzt werden, und zu weniger als 5% in die kleine Gruppe von gut wasserlöslichen Typen mit biozider Wirkung, deren Moleküle sich durch geringere Alkylkettenlänge am zentralen Stickstoffatom von den Weichspülern unterscheiden (Huber 1982). Gemeinsames Merkmal aller QAVs ist ihre positive Ladung. Daraus resultiert ihr hohes Adsorptions- oder Aufziehvermögen auf negativ geladene Oberflächen aller Art: etwa auf Wäsche, Schlamm, Bodenpartikel oder Bakterien. Ihr biozider Effekt beruht darauf, daß die Bakterienzelle an ihrer Oberfläche kurzkettenige QAVs adsorbiert (Wallhäußer 1995, 586), die durch ihre äußere Hülle durchzudringen vermögen und (durch Reaktion mit negativ geladenen funktionellen Gruppen) Eiweiße fällen (Täuber et. al. 1982).

Aufgrund der vergleichsweise geringen Anwendungsmengen der als Desinfektionsmittel verwendeten QAVs ist ihre Umweltrelevanz, gemessen an den Weichspülern, nur wenig problematisiert worden. Dies hängt sicherlich mit der starken Konzentrations-Verdünnung dieser Desinfektionswirkstoffe (von 150-500 ppm auf < 10 ppm) beim Eintritt in die allgemeine Kanalisation zusammen (EAWAG 1975). Dann werden die bioziden Wirkstoffe nämlich ihrerseits mikrobiell abgebaut (Lonza 1989).

Die geringe spezifische Beschäftigung mit bioziden QAV ist jedoch insofern von untergeordneter Bedeutung, als sich kurzkettenige und langkettige k-Tenside physikochemisch und biochemisch nur graduell voneinander unterscheiden (Steber 1997, pers. Mitt.), so daß die Forschungsergebnisse weitgehend übertragbar sind.

Didecyldimethylammoniumchlorid und Benzalkoniumchlorid

Die beiden Hauptvertreter der QAV mit Desinfektionseffekt sind das Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (Benzalkoniumchlorid) und das Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC). Ihre Alkylketten reichen im wesentlichen von C10 bis C12. DDAC kommt gegenüber dem klassischen Benzalkoniumchlorid immer stärker zum Zuge, da seine biozide Wirkung deutlich effektiver ist: bei gleicher Konzentration um den Faktor 1,5-4 gegenüber Bakterien, um den Faktor 5,6-10 gegenüber Pilzen (Borgmann-Strahsen 1994). Andererseits nehmen die QAV in Melkreinigern gegenüber Aktivchlor wohl kaum mehr mengenmäßig zu, da sie wegen nur selektiver bakterizider Wirkung, höherer Resistenzbildungsgefahr sowie schlechterer Ausspülbarkeit aus der Melkanlage umstritten sind (Ferber 1997, pers. Mitt.; Kühlen 1997, pers. Mitt.). In "einigen Ländern" sind QAV in der Milchwirtschaft gar nicht zugelassen (Kielwein 1994).

Die 112 t QAV in Melkreinigern und Stalldesinfektionsmitteln setzen sich zu nahezu zwei Dritteln aus DDAC und zu etwa 20% aus Benzalkoniumchlorid zusammen. Andere kurzkettenige QAV dürften nur zu 5% beteiligt sein. Markennamen von DDAC sind u.a. Dodigen 1881 (Hoechst), Bardac 22 (Lonza), Arquad 2.10-50 (Akzo).

QAVs: Anaerob nicht abbaubar

Die nachfolgenden Ausführungen stützen sich auf Erkenntnisse zum wichtigsten Kationentensid, dem als Weichspüler bis Anfang der 90er Jahre in Deutschland in Mengen von 10 000 bis 20 000 t/a eingesetzten langkettigen Distearyltrimethylammoniumchlorid (DSDMAC).

QAVs sind ohne Einführung molekularen Sauerstoffs in das Molekül, also anaerob nicht abbaubar (BMI 1985; ECOTEC 1993a). Das bedeutet für in das weitgehend anaerobe Milieu der Gülle gelangte QAVs, daß ihre Degradation erst nach Aufbringung auf den Boden beginnt. Ein aerober biochemischer Abbau ist möglich (Gerike 1982), vollzieht sich aber nur sehr langsam (Huber 1982). Das heißt für abwassergängige QAV, daß sie in der Kanalisation und der Kläranlage ihre hohe Affinität gegenüber negativ geladenen Oberflächen kaum verlieren und zum größten Teil infolge Sorption an Schwebeteilchen, Schlammstoffen und Biomasse mit dem Primär- und Überschußschlamm in die Schlammfäulung ausgetragen werden (BMI 1985). Bei der anaeroben Schlammfäulung verändern sich die QAVs nicht, üben aber auch keine hemmende oder giftige Wirkung auf den Faulprozeß aus.

Bodenverhalten der QAV (anhand von DSDMAC)

Der biologische Abbau der landwirtschaftlich eingesetzten QAV setzt erst nach Auftrag von Gülle oder Klärschlamm auf den Boden ein.

Unabhängig von biochemischen Prozessen werden kationische Tenside durch irreversible Bindung an Tonmineralien der Bioverfügbarkeit in großem Umfang entzogen. Sie reichern sich durch intensive Wechselwirkung mit Mineraloberflächen und Bodenkolloiden (vgl. McAvoy et al. 1994) an diesen stark an. Besonders wirkungsvoll sind dabei tonmineralische Schichtsilikate vom Typ des Montmorillonits. Die Kationenbindung erfolgt nicht nur an der äußeren Mineraloberfläche, sondern auch im Schichtzwischenraum (Weiss 1982; Litz 1992).

Die Bioverfügbarkeit wird aber nicht nur durch Adsorption, sondern auch durch echten biologischen Abbau schrittweise verringert. Die Literaturstudie der ECETOC aus dem Jahre 1993 referiert Bodenuntersuchungen aus den USA und England aus den Jahren 1989 bis 1992, die auf verschiedenen Bodentypen eine Mineralisierung von DSDMAC zu CO₂ im Bereich zwischen 30 und 50%, bezogen auf die dem Boden mit Klärschlamm zugeführte Testsubstanz, belegen (ECETOC 1993a). Die Mineralisierung zog sich allerdings über Zeiträume von 116 bis 120 Tagen hin und war dort wenig ergiebig, wo die DSDMAC-Konzentration sehr gering waren. Die Studie zieht daraus den Schluß, daß "DSDMAC in Böden das Potential zu langsamem Biobabbau hat, sofern eine Adaptation der Biomasse möglich ist" (ebd.).

Täuber (1988) hatte auf Böden, die mit Klärschlamm mit überhöhtem DSDMAC-Gehalt beaufschlagt waren, "keine negativen Einflüsse für die Bodenatmung festgestellt". Kowalczyk/Wilke (1990) untersuchten die Auswirkung auf die enzymatische Aktivität von Mikroorganismen. Dabei zeigte DSDMAC unterhalb einer Bodenkonzentration von 1000 mg/kg TS keine toxischen Effekte. Eine Studie von Pestemer et al. 1991, bei der für ausgewählte Testpflanzen (Hafer, Herbstrübe,

Senf) die für eine Wachstumsminderung um 5% erforderliche Schadstoffkonzentration im Boden ermittelt wurde, stellte für DSDMAC 1,4 g/kg Boden fest, die aber um das Hundertfache über den realen Klärschlammbedingten Konzentrationen von maximal 15 mg/kg Boden lagen.⁹ Nach Pestlin (1993) reduziert DSDMAC im Boden die Mobilität von Herbiziden und behindert so deren Transport ins Grundwasser.

Zur QAV-Bodenbelastung aus landwirtschaftlich eingesetzten R+D-Mitteln

1. Abwasserweg. Aus alkalischen Melkreiniger-Lösungen gelangen 40 t kurzkettige QAV ins Abwassersystem und damit, da dort ein Abbau ausgeschlossen ist, in den Klärschlamm, der zu ca. 30% landwirtschaftlich verwertet wird. Auf diesem Weg werden somit jährlich 12 t QAV auf den Boden ausgebracht. Die rechnerische Konzentration der landwirtschaftlich genutzten QAV im Klärschlamm beträgt dann 0,001% oder 4 mg/kg TS. Diese Werte erscheinen angesichts der QAV-Abbaubarkeit im Boden nicht als problematisch.

2. Gülleweg. Aus verbrauchten Melkreinigerlösungen gelangen 40 t in die Rindergülle. Außerdem aus Stalldesinfektionsmitteln 20 t in Geflügel- und 12 t in Schweinegülle. Auch in der Gülle wird ein QAV-Abbau ausgeschlossen. Die rechnerischen QAV-Konzentrationen der einzelnen Güllearten zeigt Tabelle 9.9.

Tab. 9.9: QAV-Belastung von Rinder-, Schweine- und Geflügelgülle				
Gülleart	Mio. t FS	Mio. t TS	QAV-Eintrag in t	QAV-Konzentration der TS
Rindergülle	107,7	8,1	40	5 mg/kg
Schweinegülle	48,8	1,5	12	8 mg/kg
Geflügelgülle	2,2	0,2	20	100 mg/kg

Quelle für Gülle-Frischsubstanz (FS) und Trockensubstanz (TS): Eurich-Menden et al. 1996, 5.

Nach Tabelle 9.9 sind die durch landwirtschaftliche Anwendung bedingten QAV-Konzentrationen (andere Eintragswege sind nicht bekannt) in der Rinder- und Schweinegülle mit 5 bzw. 8 mg/kg TS nicht hoch. Lediglich bei der Geflügelgülle wird ein Wert von 0,01% oder 100 mg/kg TS erreicht. Dennoch kann auch hier nicht von einem ökotoxischen Gefährdungspotential für den landwirtschaftlich genutzten Boden gesprochen werden.

9.2.3 Amidoschwefelsäure

Reine Amidoschwefelsäure (veraltet: Amidosulfonsäure) ist ein weißes, geruchfreies kristallines Pulver, das nicht hygroskopisch ist (Ullmann 1994). Sie ist eine sehr starke anorganische Säure, die in 1%-iger wässriger Lösung bei 20°C zu einem pH-Wert von 1,2 führt (Riedel-de Haen 1996). Wegen ihrer Handlingsvorteile und der

⁹ "Bei einer gemessenen DSDMAC-Konzentration von maximal 1% im Klärschlamm, kommen bei einer maximalen Beaufschlagung von 5 t Klärschlamm pro Hektar in 3 Jahren theoretisch 10 -20 ppm (mg/kg) auf den Acker, die auch bei Messungen gefunden wurden." (Berenbold 1990, 39.)

starken Säurewirkung wird sie in pulverförmigen sauren Melkreinigern bevorzugt eingesetzt (1162 t/a), und zwar weit mehr als das ebenfalls sauer reagierende Natriumhydrogensulfat, das hygroskopischer ist und nicht so stark sauer reagiert.

Die Säurewirkung beruht auf Dissoziierung (Protonenabspaltung) in wässriger Lösung. Die Acidität wird durch das Amidoschwefelsäureanion verstärkt (Vogt 1997, pers. Mitt.):



Abiotischer Abbau durch Hydrolyse

Die Amidoschwefelsäure ist im wässrigen System nicht stabil und unterliegt der allmählichen, nicht schlagartigen, Hydrolyse. Mit höherem pH-Wert, dem die gebrauchte saure R+D-Lösung nach Einleitung in das Abwasser oder in die Gülle (92,5% Wasseranteil) zwangsläufig ausgesetzt ist, wird die Amidogruppe (-NH₂) vom Amidoschwefelsäureanion abgespalten und zu Ammoniak bzw. Ammonium umgesetzt. Das Ammoniumion (NH₄⁺) neutralisiert dann seinerseits in Abhängigkeit vom pH-Wert die entstehende Schwefelsäure entweder zu saurem oder neutralem Ammoniumsalz: Ammoniumhydrogensulfat (NH₄HSO₄) oder Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄) (Vogt 1997, pers. Mitt.; Gärtner 1997, pers. Mitt.)¹⁰.

Gesamtgleichung der Hydrolyse: $\text{NH}_2\text{SO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4$.

Bei längerer Lagerung der Gülle in luftabgeschlossenen Tanks und Innentemperaturen über 30°C setzt eine biologische anaerobe Reduktion des Sulfats zu giftigem Schwefelwasserstoff (H₂S) ein. Das Ammonium wird dagegen anaerob nicht abgebaut (Reemtsma 1997, pers. Mitt.).

Bodeneintrag

1. Abwasserweg. Amidoschwefelsäure setzt sich im Wasser zu Ammoniumsalzen der Schwefelsäure (Ammoniumhydrogensulfat und Ammoniumsulfat) um, die im Abwasser gelöst sind und nicht in den Klärschlamm und damit auch nicht in den Boden eingehen.

2. Gülleweg. Ein Bodeneintrag der beiden Ammoniumsalze findet nur durch die Rindergülle statt. Da Ammoniumsulfat auch als Handelsdünger aufgebracht wird, scheint der Schluß gerechtfertigt, daß von den über die Gülle dem Boden zugeführten Umwandlungsprodukten der Amidoschwefelsäure kein spezifisches Risiko, sondern eher ein Nährstoffeffekt ausgeht.

Unter der Annahme, daß von den für die Melkreinigung eingesetzten 1162 t Amidoschwefelsäure die Hälfte (581 t) in die Rindergülle eingeleitet wird, beträgt der

¹⁰ Zum Chemismus der Hydrolyse im Detail: Bei der Hebung des pH-Werts der Amidoschwefelsäure-Lösung lagern sich die im Wasser vorhandenen OH-Ionen an die Schwefel-Stickstoff-Bindung des Anions H₂NSO₃⁻ an und lockern sie. Die Amidogruppe spaltet sich dann vom Schwefel ab, und ein OH-Ion nimmt ihren Platz ein. Somit bilden sich Hydrogensulfationen (HSO₄⁻) bzw. Schwefelsäure (H₂SO₄), die aber sofort durch Basen, wie z.B. Ammoniak, neutralisiert werden.

dadurch erhöhte Stickstoffgehalt der Rindergülle 84 t (N-Anteil an Amidoschwefelsäure 14,43%). Das macht von den insgesamt 397.000 t Stickstofffracht der Rindergülle (Eurich-Menden et al. 1996) gerade 0,02% aus.

Vom gesamten Stickstoffeintrag durch Wirtschaftsdünger, Mineraldünger und Klärschlamm in Höhe von über 3 Mio. t (Eurich-Menden et al. 1996, 27; Statistisches Bundesamt 1995, 180) sind es nur 0,003%.

9.2.4 Kupfersulfat

Die 5-10%-ige Kupfersulfatlösung, die in manchen landwirtschaftlichen Großbetrieben zur Desinfektion von Rinderklauen benutzt wird, enthält Kupfer(II)sulfat Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), das auch als Kupfervitriol bezeichnet wird. Der Anteil des Schwermetalls Kupfer am blau kristallinen Kupfervitriol beträgt je nach Reinheit ca. 25%. Verunreinigungen von "technischem" Kupfersulfat sind gemäß einer Spezifikation aus dem Chemiehandel freie Schwefelsäure (0,26%), Eisen (0,02%) und Arsen (0,0002%) (Vopelius Chemie 1997). Demzufolge haben wir es bei 1000 t Kupfersulfat für die Klauendesinfektion mit 250 t gelöstem Kupfer zu tun, das nach Gebrauch in die Rindergülle eingeleitet wird. Bei zu hohen Kupferanreicherungen in der Gülle kann diese durchaus "umkippen". Weiland (1997, pers. Mitt.) berichtet von solchen Fällen für Biogasanlagen. Kupfer hemmt die Methanogenese und führt zur Bildung flüchtiger Fettsäuren wie Buttersäure, deren Geruch als sehr lästig empfunden wird.

Bodeneintrag

Aus der Gülle kann das Schwermetall Kupfer nur durch besondere Behandlung mit Fällungschemikalien entfernt werden. Dies ist in der Praxis nicht der Fall. Darum muß damit gerechnet werden, daß die 250 t Kupfer in der Gülle vollständig auf die landwirtschaftliche Nutzfläche ausgebracht werden.

Das Gefährdungspotential von Kupfer im Boden

Anders als organische Substanz unterliegen Schwermetalle keinem biologischen Abbau. Das Schwermetall Kupfer geht im Boden Bindungen sowohl mit der organischen Substanz als auch mit den Sorptionsstellen von Tonmineralien ein. Es reichert sich im Boden durch Zufuhr an, da es nur relativ geringfügig von Pflanzen als Mikronährstoff aufgenommen und mit der Ernte dem Boden entzogen wird. Obwohl Kupfer zu den lebensnotwendigen Spurenelementen zählt, treten bei Pflanzen toxische Effekte ab 20 mg/kg Trockenmasse auf (Fellenberg 1997, 165). Gerade das im Kupfersulfat vorliegende ionische Kupfer (Cu^{2+}) ist für viele Kleinorganismen der Bodenflora wie Bakterien, Pilze und Algen sehr giftig, z.T. sogar das giftigste Element (Streit 1991, 375). Die Klärschlammverordnung von 1992 verbietet die Aufbringung auf Böden, deren Kupfergehalt 60 mg je Kilogramm Trockenmasse Boden überschreitet. Der Klärschlamm selber darf maximal 800 mg/kg TS aufweisen (AbfKlärV, §4 (8),(11)).

Zur Bewertung des Kupfereintrags durch Rindergülle

Die 250 t/a Kupfer aus der per Rindergülle entsorgten Desinfektionslösung machen am gesamten Kupfereintrag auf landwirtschaftliche Nutzflächen (rd. 3500 t/a) etwa 7% aus und sind damit erheblich. Dieser Eintragsweg sollte künftig stärker beachtet werden.

Zum jährlichen Gesamt-Kupfereintrag auf landwirtschaftliche Flächen gibt es vier Untersuchungen aus den Jahren 1991-1995, deren Resultate in der 1996 durchgeführten Literaturrecherche von Eurich-Menden et al. zusammengestellt sind. Tabelle 9.10 gibt sie, ergänzt um die Klärschlammwerte, wieder.

Tab. 9.10: Kupferkonzentrationen in Humusstoffen und Kupfereintrag auf landwirtschaftlich genutzte Böden nach Quellen (zusammengestellt bei Eurich-Menden et al. 1996, 28)				
	Mio. t FS	Mio. t TS	Cu mg/kg TS	Cu t/a
Rindergülle	107,7	8,1	44,5	360,4
Rindermist	64,7	16,2	39	631,8
Schweinemist	6,8	1,7	740	1258,0
Schweinegülle	48,8	1,5	443	664,5
Geflügelgülle	2,2	0,2	63	12,6
Kompost, Torf, Rinde	3,5	2,0	36,6	73,3
Klärschlamm (landw.)	16,6	0,83	330	273,9
Mineraldüngerverunr.				152,0
Summe				3426,5

Angaben zum Klärschlamm: TS-Menge: Bergs 1997, pers. Mitt.; Kupfer-Konz.: Beisecker et al. 1996.

Nach Tabelle 9.10 werden jährlich rd. 3500 t Kupfer auf Nutzböden aufgebracht, wobei die hohe Kupferfracht durch Schweineexkrementen (56% der Gesamtfracht) auffällt. Dies hängt damit zusammen, daß in der Schweinemast zur Wachstumsbeschleunigung dem Futter Kupfersalze zugegeben werden. Die Kupferkonzentration des Schweinemistes liegt mit 740 mg/kg TS nur wenig unter dem Grenzwert für die Kupferbelastung des Klärschlammes (800 mg/kg TS).

Die Rindergülle weist in der auf vier Untersuchungen zurückgehenden Aufstellung eine mittlere Kupferkonzentration von 44,5 mg/kg TS und eine Kupfer-Gesamtfracht von 360,4 t auf.

Weiterer Forschungsbedarf zum Kupfer in der Rindergülle

Wir sind nicht der Ansicht, daß die 250 t Kupfer aus der per Gülle entsorgten Klauendesinfektionslösung in den in der Tabelle 9.10 angeführten Konzentrations- und Frachtwerten bereits berücksichtigt sind. Da die bei Eurich-Menden et al. zitierten Autoren die Mittelwerte der Güllebelastung aus einer naturgemäß begrenzten Probenzahl hochrechneten, ist es denkbar, daß Rindergülle aus Betrieben, welche routinemäßige Klauendesinfektion mit Kupfersulfat durchführen,

nicht beprobt worden sind, zumal die Zahl solcher Betriebe nicht groß und möglicherweise regional in den neuen Bundesländern konzentriert ist.

Stimmt diese Vermutung, dann folgt daraus aber für die Rindergülle aus Betrieben mit Kupfersulfat-Verwendung, daß ihre Kupferkonzentration um ein Mehrfaches über dem Wert anderer Betriebe liegen müßte und in Einzelfällen durchaus auch über dem hilfsweise herangezogenen Grenzwert von 800 mg/kg TS aus der AbfKlärV.

Forschungsbedarf über diesen bisher wenig beachteten Eintragsweg von Schadstoffen in den Boden ist angezeigt. Dazu müßte zuerst die tatsächlich eingesetzte Menge Kupfersulfat verifiziert werden, eine Arbeit, die im Rahmen dieser Studie nicht geleistet werden konnte.

9.2.5 Nonylphenoethoxylate

Nonylphenoethoxylate werden als Iodophore für die routinemäßige Mastidysprophylaxe nach dem Melken eingesetzt. Iod, das ein breites mikrobizides Wirkungsspektrum aufweist, ist in der wäßrigen Tauchlösung komplex an diese nichtionischen Tenside gebunden. Es wird nach dem Auftrag auf die Euterzitzen freigesetzt und permeiert durch die Haut (Wallhäußer 1995, 641), während die tensidischen Iodträger bis zum Abtropfen oder Abwaschen haften bleiben. Üblicherweise werden als Tenside Nonylphenoethoxylate vom Typ "Nonoxinol-9" eingesetzt (Onnen 1997, pers. Mitt.; Ohl 1997, pers. Mitt.; Erbacher 1997). Das ist ein durchschnittlich 9-fach ethoxylierter Ether des Nonylphenols (gebildet durch Reaktion von Nonylphenol mit Ethylenoxid): $(C_9H_{19})-C_6H_4-(O-CH_2-CH_2)_9-OH$.

Biologischer Abbau bis zum Nonylphenol

Die nichtionischen Tenside vom Typ der Nonylphenoethoxylate unterliegen einem relativ raschen aeroben und anaeroben mikrobiellen Abbau ihrer tensidischen Eigenschaft. Allerdings bauen die Mikroorganismen zunächst die hydrophile Ethoxylatkette ab, so daß fast nur nichtethoxyliertes lipophiles Nonylphenol übrigbleibt. Dieses wird nur aerob, nicht aber anaerob abgebaut.

Bodeneintrag

1. Abwasserweg. Die gut wasserlöslichen Nonylphenoethoxylate passieren in der Kläranlage weitgehend die Vorklärung (Primärschlamm) und werden in der biologischen Stufe rasch abgebaut. Nach der sukzessiven Verkürzung des Tensids (Schöberl 1990, 391) um die hydrophile Ethoxylatkette bleibt das Nonylphenol übrig, das eine ausgesprochene Schlamm-Sorptionsneigung aufweist und mit dem Sekundärschlamm zur anaeroben Klärschlammstabilisierung transportiert wird. Da dort kein weiterer Abbau des Nonylphenols mehr statt findet, wird es mit dem Klärschlamm auf den Boden aufgebracht.

2. Gülleweg. Von den in das weitgehend anaerobe Milieu der Rindergülle gelangten Nonylphenoethoxylaten werden ebenfalls nur die tensidbildenden Ethoxy-Gruppen

abgebaut. Übrig bleibt, wie bei der Faulung des Klärschlammes, das Nonylphenol, das mit der Gülleausbringung in den Boden gelangt.

Quantitative Bewertung der Nonylphenoethoxylate aus der Euterpflege

An dieser Stelle ist eine Bemerkung zu den geringen Mengen von Iodophoren angebracht, die durch Bodenkontakt von Kühen mit gedippten Euterzitzen direkt auf das Weideland gelangen. Da Bodeneinträge auf Grünland generell nicht tief unter die Oberfläche gelangen, herrschen aerobe Bedingungen, die sowohl den Abbau des Nonylphenoethoxylats als auch seines Metaboliten Nonylphenol begünstigen. Andererseits sind Verweilzeiten auf Boden und auf Pflanzen bis zu 30 Tagen zu erwarten, während derer eine Aufnahme durch die Tiere nicht auszuschließen ist. Insgesamt steht aber nur ein Quantum von 2-3 t Nonylphenoethoxylaten bzw. 1 t des Metaboliten Nonylphenol zur Debatte, das auf der Weidefläche weiträumig verteilt ist. Es ist daher unwahrscheinlich, daß bei evtl. Messungen an "gedippten" Weidetieren überhaupt Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze von Nonylphenol gefunden werden. Allerdings gibt es dazu keine Untersuchungen.

Die 27 t Nonoxinol-9, die in die Kanalisation, und die 20 t Nonoxinol-9, die in die Rindergülle gelangen, werden durch den Abbau der 9 Ethoxygruppen im Gewicht erheblich reduziert. Das Molekulargewicht von Nonoxinol-9 beträgt 616, das von freiem Nonylphenol nur 220 (35,7%). Tabelle 9.11 zeigt: Mit der Gülle werden von den ursprünglichen 20 t Nonylphenoethoxylaten nur noch 7 t Nonylphenol (NP) ausgebracht. Die daraus errechnete Konzentration von 0,9 mg/kg TS ist relativ geringfügig. Im Klärschlamm sind noch knapp 10 t Nonyphenol aus den Euterdips enthalten, von denen wiederum nur 25-30% oder 3 t auf landwirtschaftliche Nutzflächen ausgebracht werden.

Tab. 9.11: Belastung von Rindergülle und Klärschlamm durch Nonylphenol (NP) aus der Euterpflege			
Humusstoff	Mio. t TS	NP-Eintrag in t	NP-Konzentration der TS
Rindergülle	8,1	7	0,9 mg/kg
Klärschlamm (landw.)	0,83	3	3,6 mg/kg

Die sich daraus ergebende rechnerische Konzentration von 3,6 mg/kg TS wäre Ende der achtziger Jahre, als Klärschlammwerte von 500-1000 mg/kg üblich waren (Drescher-Kaden 1989; Schönberger 1990), zu vernachlässigen gewesen. Heute jedoch, wo durch den weitgehenden Anwendungsverzicht auf die nicht nur fischtoxischen, sondern auch endokrin wirksamen Nonylphenoethoxylate (Zellner/Kalbfus 1997) an vielen Stellen in Deutschland die NP-Klärschlammkonzentrationen auf ca. 25 mg/kg TS gefallen sind (Fooker et al. 1996), ist der relative Beitrag aus der Euterpflege mit 14% (3,6 mg/25 mg/kg TS) durchaus beachtlich.

9.3 Schlußfolgerung

Aufgrund der relativ niedrigen Eintragsmengen bzw. der ökotoxikologischen Unbedenklichkeit ist nicht von einer Gefährdung der Bodenfunktionen durch Reinigungs- und Desinfektionsmittel auszugehen. Hier werden einzig Kupfer und Nonylphenol als Problem angesehen. Der Einsatz von Kupfersulfatlösung führt in landwirtschaftlichen Großbetrieben zu einer nennenswerten Schwermetallbelastung der Gülle und damit des Bodens. In den (schätzungsweise) 1000 t Kupfersulfat sind 250 t Kupfer enthalten, die vom jährlichen Kupfer-Gesamteintrag in landwirtschaftliche Böden (rd. 3500 t) immerhin 7% ausmachen. Hier besteht kein Untersuchungsbedarf, da das Verhalten von Kupfer weitgehend bekannt ist. Jedoch sollte geprüft werden, ob ein Handlungsbedarf hinsichtlich der Verwendung oder der Entsorgung von Kupfersulfat in diesem Anwendungsbereich besteht. Böhmer (1998) teilte im Rahmen des Fachgesprächs mit, daß Kupfer in Schweinegülle als Problem angesehen und erkannt ist. Er glaubt, daß es bei Rindern kein Problem sei. Nonylphenol aus Zitzentauchmitteln können zu Konzentrationen von etwa 3-4 mg/kg im Klärschlamm führen. Das stellt etwa 15% des Nonylphenolgehalts im Klärschlamm dar.

Nachweise

- AbfKlärV (1992). Klärschlammverordnung, BGBl. I S. 912.
- aid (1997). Desinfektion im Stall - weniger Krankheiten, mehr Leistung. Bonn, Auswertungs- und Informationsdienst für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten e.V., Bonn.
- Alder, A. C., W. Giger, et al. (1996). "Phosphatersatzstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln. Beelzebuben oder akzeptierbare Chemikalien." EAWAG News **42**: 6-8.
- Allred, B. and G. O. Brown (1996). "Anionic Surfactant Transport Characteristics in Unsaturated Soil." Soil Science **161**(7): 415-425.
- Andree, H. and B. Middelhaue (1991). "Möglichkeiten des Einsatzes von Alkylpolyglucosiden in Wasch- und Spülmitteln." Tenside Surfactants Detergents **28**(6): 413-418.
- Anonymus (1995). "Test- und Prüfmethode für umweltrelevante Stoffe." Seifen, Öle, Fette, Wachse **15**: 1088, 1090.
- ATV-Fachauschuß 2.3 (1987). "AOX und Abwassertechnik." Korrespondenz Abwasser **34**: 1224-1227.
- Baumann, U., H. Güttinger, et al. (1995). "Beurteilung der Umweltbelastung von Reinigungsmitteln." Tenside Surfactants Detergents **32**(3): 218-224.
- Beckmann-Toussaint, J. (1997). Henkel Ecolab GmbH, Düsseldorf.
- Beisecker, R., S. Gäth, et al. (1996). Flächenhafte Verwertung von organischen Abfällen einschließlich der landwirtschaftlichen Wirtschaftsdünger im Spannungsfeld von Bodenschutz und Kreislaufwirtschaft, Gesellschaft für Boden- und Gewässerschutz e.V. (Hrsg.), 55 S.
- Berenbold, H. (1990). "Nutzen und Bioverhalten von Weichspülern." Tenside Surfactants Detergents **27**(1): 34-40.
- Bergs, C. (1997). Bundesministerium für Umwelt, Bonn.
- Berth, P. and P. Jeschke (1988). "Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln." Tenside Surfactants Detergents **25**(2): 78-84.
- Blockhaus, F. (1996a). Physikochemische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Copolymeren aus Acryl- und Maleinsäure mit Tonmineralien. Jülich, Forschungszentrum Jülich.
- Blockhaus, F., J.-M. Séquaris, et al. (1991). "Zur Adsorption von polymeren Waschhilfsstoffen an umweltrelevanten Bodenkomponenten (Montmorillonit)." Tenside Surfactants Detergents **28**(6): 447-451.
- Blockhaus, F., J.-M. Séquaris, et al. (1996b). "Interactions of a water-soluble polymeric detergent additive (polycarboxylate) with clay minerals from soil." Progr colloid Polym Sci **101**: 23-29.
- Blockhaus, F., J.-M. Séquaris, et al. (1997). "Adsorption-Desorption Behaviour of Acrylic-Maleic Acid Copolymer at Clay Minerals." Journal of Colloid and Interface Science **186**: 234-247.
- Blume, H.-P., E. A. Loop, et al. (1992). Pflanzenschutzmittel (Pestizide). Handbuch des Bodenschutzes. H.-P. Blume. Landsberg/Lech, ecomed: 325-353.
- BMI (1985). "Umweltverhalten kationischer Tenside." Umwelt **1**(1): 8-9.
- Böhm, R. (1997). Institut für Tiermedizin und Tierhygiene, Universität Hohenheim.
- Böhm, R. and B. Schamper (1996). Untersuchungen über die ökotoxikologische Wirkung von mit dem Flüssigmist auf landwirtschaftliche Nutzflächen ausgebrachten Resten von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln aus der Tierhaltung im Hinblick auf Boden und Grundwasser. Osnabrück, Deutschen Bundesstiftung Umwelt.
- Böhner, B. and K. Guthy (1991). "Abschätzung der Belastung milchwirtschaftlicher Abwässer durch chlorabspaltende Desinfektionsmittel." Deutsche Milchwirtschaft(31, 39): 981-984; 1286-1288.
- Borgmann-Strahsen, R. (1994). Vergleichende Untersuchung von Benzalkoniumchlorid und

- Didecyldimethylammoniumchlorid (Akzo Nobel). Düren, Akzo Nobel Central Research Düren.
- Brock, M. (1993). "Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Wäscheweichspüler." Tenside Surfactants Detergents **30**(6): 394-399.
- Brünschweiler, H., H. Felber, et al. (1991). "Biologischer Abbau (Primär-, Endabbau und Abbauzwischenprodukte) einiger wichtiger anionischer und nichtionischer Tenside." Tenside Surfactants Detergents **28**(5): 348-355.
- Bundesregierung (1989). Bericht der Bundesregierung an den Deutschen Bundestag über die Wirkungen des Wasch- und Reinigungsmittelgesetzes vom 19. Dezember 1986. Bonn, Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- BZL, K. u. P. G., Oytén (Barbara Zeschmar-Lahl) (1997). Schreiben an Öko-Recherche Büro für Umweltforschung.
- Chin, L. (1997). Institut für Technischen Umweltschutz, TU Berlin.
- Dierschke, M., H. Steinmetz, et al. (1994). "Herkunft und Verbleib von organischen Schadstoffen (AOX) in kommunalen Abwasserreinigungsanlagen." awt-abwassertechnik(1): 40-44.
- DLG (1996a). Reinigungs- und Desinfektionsmittel für Melkanlagen. Firmen und Produkte mit DLG-Gütezeichen. Frankfurt, Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft e.V.
- DLG (1996b). Mittel zur Euterhygiene. Firmen und Produkte mit dem DLG-Gütezeichen, Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft e.V.
- Drescher-Kaden, U., M. Matthies, et al. (1989). "Organische Schadstoffe in Klärschlämmen (Organic Pollutants in Sewage Sludges)." GWF (Das Gas- und Wasserfach) Wasser - Abwasser **130**(12): 613-620.
- Drescher-Kaden, U., R. Brüggemann, et al. (1990). Organische Schadstoffe in Klärschlämmen. Handbuch Umweltchemikalien - Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften. Rippen, ecomed. **II -2.4**: 1-314.
- Drewes, J. E. (1997). Institut für Technischen Umweltschutz, Fachgebiet Wasserreinhaltung, TU Berlin.
- DVG (1994). 8. Desinfektionsmittelliste der Deutschen Veterinärmedizinischen Gesellschaft (DVG) für die Tierhaltung (Stand: 1. Oktober 1994). Gießen, Deutsche Veterinärmedizinische Gesellschaft.
- EAWAG (1975). Mitteilung über Respirationsversuche mit quaternären Ammoniumverbindungen Barquat MB-50, Barquat 4250 und Bardac 22. Dübendorf, Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz.
- ECETOC (1993a). DHTDMAC: Aquatic and Terrestrial Hazard Assessment. CAS No. 61789-80-8. Brussels, ECETOC.
- ECETOC (1993b). Polycarboxylate Polymers as Used in Detergents. Joint Assessment of Commodity Chemicals No. 23. Brussels, ECETOC (European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals).
- Erbacher, G. C. B. K. (1996). Sicherheitsdatenblatt EUDIP neu. Kleinheubach.
- Esch, B. and H.-P. Ewens (1994). "Stand der öffentlichen Abwasserbeseitigung (1991) - Darstellung des vorläufigen Ergebnisses der Erhebung vom statistischen Bundesamt." Korrespondenz Abwasser **41**: 1375-1376.
- Eurich-Menden, B., H.-R. Wegener, et al. (1996). Humuswirtschaft in Deutschland. Literaturstudie zur vergleichenden Darstellung des Kreislaufs organischer Substanz im Naturhaushalt unter Berücksichtigung des Umfelds in der Industrie-Gesellschaft Deutschland. Gießen, Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung, Wiesenstraße 3-5, 35390 Gießen.
- Fell, B. (1991). "Tenside: Aktueller Stand - Absehbare Entwicklungen." Tenside Surfactants Detergents **28**(6): 385-395.
- Fellenberg, G. (1997). Chemie der Umweltbelastung. Stuttgart, Teubner Studienbücher Chemie.
- Fender (1997). Witco Surfactants GmbH, Steinau.
- Ferber, K.-P. (1997). AsiRAL Industriereiniger GmbH, Neustadt.

- FG-Wasserchemie (1989). Stellungnahme zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Polycarboxylaten in Waschmitteln, Hauptausschuß "Phosphate und Wasser" der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker.
- Field, J., D. J. Miller, et al. (1992). "Quantitative Determinations of Sulfonated Aliphatic and Aromatic Surfactants in Sewage Sludge by Ion-Pair/Supercritical Fluid Extraction and Derivation Gas Chromatography/Mass Spectrometry." Journal of Analytical Chemistry (Anal. Chem.) **64**: 3161-3167.
- Figge, K. and P. Schöberl (1989). "LAS und landwirtschaftliche Nutzung von kommunalem Klärschlamm." Tenside Surfactants Detergents **26**(2): 122-128.
- Fooker, C., M. Häckl, et al. (1996). Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1995. Wiesbaden, Hessische Landesanstalt für Umwelt.
- Gärtner (1997). Riedel de Haen AG, Seelze.
- GB-Chemie (1994). Spezifikation Natriumdichlorisocyanurat 63%. Messel.
- Gebeffügi, I., D. Lienert, et al. (1993). Einflüsse der Formulierungshilfsstoffe von Pflanzenschutzmitteln auf Böden. Berlin, Umweltbundesamt.
- Gerike, P. (1982). "Über den biologischen Abbau und die Bioelimination von kationischen Tensiden." Tenside Detergents **19**(3): 162-164.
- Gerike, P. and J. W. (1985). "Tenside im Test zur Erkennung stabiler Metabolite." Tenside Detergents **22**(6): 305-310.
- Gettmann (1997). SKW Trostberg AG, Trostberg.
- Giger, W. (1990). Anreicherungsverhalten von Tensiden in Klärschlamm, Böden und Sedimenten. Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln. B. L. f. Wasserforschung. München, Oldenbourg. **44**: 414-429.
- Giger, W. (1995). "Spurenstoffe in der Umwelt. Von der Umweltanalytik zu prozessorientierten Feldstudien." EAWAG News **40**: 3-7.
- Giger, W., A. C. Alder, et al. (1989). "Behaviour of LAS in Sewage and Sludge Treatment and in Sludge-Treated Soil." Tenside Surf. Det. **26**(2): 95-100.
- Giger, W., A. D. Alder, et al. (1994). "Wasch- und Reinigungsmittel: Vom reaktiven zum präventiven Umweltschutz." EAWAG News **36**: 26-29.
- Giolando, S. T., R. A. Rapaport, et al. (1995). "Environmental Fate and Effects of DEEDMAC: A New Rapidly Biodegradable Cationic Surfactant for Use in Fabric Softeners." Chemosphere **30**(6): 1067-1093.
- Gümper, D. (1997). Institut für Veterinärmedizin (Rinderklinik), Gießen.
- Guthy, K. (1997). Lehrstuhl für Milchwissenschaft, TU München.
- Hagendorf, U. (1987). "Bilanzierung Halogenorganischer Verbindungen im Indirekteinleiterbereich von Kläranlagen." Gewässerschutz, Wasser, Abwasser **100**: 681-702.
- Hager C. D. (1998). Mitteilung im Rahmen des Fachgesprächs in Berlin, 23. u. 24. März 1998;
- Hahn, D. (1997). Umweltbundesamt, Berlin.
- Harmsen (1997). Institut für Technologie, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig.
- Haverkamp (1997). EWABO Chemikalien GmbH, Wietmarschen.
- Heesen, P. (1997). Bundesanstalt für Milchforschung, Kiel.
- Heinz, G., W. Rieber, et al. (1987). "Können Reinigungs- und Desinfektionsmittel für Melkanlagen die Gülle beeinträchtigen?" Die Molkerei-Zeitung WELT DER MILCH **41**(15): 418.
- Hellmann, H. (1991). "Tenside und Pseudotenside in Oberflächengewässern und Abwässern." Tenside Surfactants Detergents **28**(2): 111-117.
- Hellmann, H. (1995). "Bestimmung des neuen Wäschweichspüler-Wirkstoffes Di-Stearylimidazolinesters." Vom Wasser **85**: 401-419.
- Hellmann, H. (1995). "Dialkyl-dimethylammoniumchlorid in den Schwebstoffen des Rheins

- 1982-1990 sowie 1993-1994, Analytik, Belastungstrend." Tenside Surfactants Detergents **32**(4): 329-335.
- Hellmann, H. (1996). "IR spectroscopy and further analyses of new fabric rinse agents." Acta Hydrochimica et Hydrobiologica **24**(5): 218-225.
- Hellmann, H. (1997). vorm. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz.
- Hoffmann, H.-J., G. Bühler-Neiens, et al. (1988). "AOX in Schlämmen und Sedimenten - Bestimmungsverfahren und Ergebnisse." Vom Wasser **71**: 125-134.
- Huber, L. (1982). "Kationische Tenside und ihre Bedeutung für die Umwelt." Tenside Detergents **19** (1982)(3): 178-180.
- Huber, W. (1991). "Analytik von Tensiden in Wässern, Böden und Schlämmen." Tenside Surfactants Detergents **28**(2): 106-110.
- Hull, C. S. and D. A. Reckhow (1993). "Removal of DOX and DOX precursors in municipal sewage treatment plants." Wat. Res. **27**: 419-425.
- IKW, I., TEGEWA und FV Industriereiniger im VCI (1986). Verzicht auf Alkylphenoethoxylate (APEO). Schreiben an den Bundesminister des Inneren, Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V., und weitere Industrieverbände bzw. Fachvereinigungen.
- Jordan, R. (1997). Laporte ESD GmbH, Ladenburg.
- Kehler, D. (1997). Tierärztliche Hochschule, Hannover, Rinderklinik.
- Kielwein, G. (1994). Leitfaden der Milchkunde und Milchhygiene. Berlin, Blackwell Wissenschafts-Verlag.
- Kleber, R. (1994). "Tenside in der Textilindustrie." Tenside Surfactants Detergents **31**(6): 358-361.
- Kloppenburg (1997). Raiffeisen Handelsgenossenschaft Niesky.
- Klotz, H. (1990). Analytische Neuentwicklungen zur Bestimmung von kationischen Tensiden in der Umwelt. Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie. M. Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung. München Wien, Oldenbourg. **44**: 205-217.
- Klotz, H. (1992). "Bestimmung der Aktivsubstanz von Alkylsulfonaten in der Qualitätskontrolle." Tenside Surfactants Detergents **26**(1): 13-15.
- Klump, E., H. Heitmann, et al. (1991). "Wechselwirkungen in Tensid/Schadstoff/Bodenmineralsystemen. Adsorption von 2-Naphtol an Schichtsilikaten in Gegenwart von Kationensid." Tenside Surfactants Detergents **28**(6): 441-446.
- Koch, R. (1995). Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten. Weinheim u.a., VCH.
- Kowalczyk, T. and B. M. Wilke (1990). "Auswirkungen einiger Tenside auf die mikrobielle Aktivität von Böden." Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, Reihe Kongreßberichte **32**: 627-637.
- Krahl, D. (1997). Hoechst AG, Frankfurt.
- Kravetz, L. and S. H. u. a (1982). "Ultimate biodegradation of an alcohol ethoxylate and a nonylphenol ethoxylate under realistic conditions." Household and Personal Products Industry (HAPPI) **19**(4): 62, 65, 66, 70.
- Kravetz, L., K. F. Guin, et al. (1982). "Ultimate biodegradation of an alcohol ethoxylate (AE) and a nonylphenol ethoxylate (NPE) under realistic conditions." Soap/Cosmetics/Chemical Specialties **58**(4): 34-42, 102.
- Küchler, T., W. Schnaak, et al. (1994). Abbau und Dynamik von Tensiden im Boden sowie Wechselwirkungen mit anderen Schadstoffen. FhG-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie - Tätigkeitsbericht 1994. Schmallenberg: 48-54.
- Kuhlen (1997). Wilhelm Kuhlen Milchhygiene, Ahrensburg.
- Kunz, P. and G. Fritsch (1986). Mikrobiozide Stoffe in biologischen Kläranlagen. Heidelberg, Springer.
- Lahl, U. (1990). Klärschlamm entsorgung - die Spielregeln ändern. Klärschlamm - woher ? - wohin? was tun? B. D. b. Müllkonzept". Ulm, Universitätsverlag. **5**: 13-34.

- Langbein, I. B. A. (1997). Biological and Physicochemical Aspects of Polycarboxylate Behavior in the Environment. Detergents in the Environment (336 p.). M. J. Schwuger. New York, Basel, Hong Kong, Marcel Dekker, Inc.: 248-261.
- Larson, R. J., T. W. Federle, et al. (1989). "Verhalten von LAS bei der Bodeninfiltration im Abwasser und im Grundwasser." **26**(2): 116-122.
- Laschka, D. (1990). Beitrag der Wasch- und Reinigungsmittel zum AOX-Gehalt im kommunalen Abwasser. Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln. B. L. f. Wasserforschung. München, Wien. **44**: 352-366.
- Laschka, D. and U. Schall (1989). "AOX als Indikator für die Belastung der Böden durch organische Schadstoffe?" Korrespondenz Abwasser **36**(11): 1292-1297.
- Laschka, D., F. Braun, et al. (1989). "Schadstoffe im Klärschlamm." Korrespondenz Abwasser **36**(6): 706-713.
- Leisewitz A. und W. Schwarz (1997): "Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenoethoxylate)." Frankfurt am Main. Öko-Recherche - Büro für Umweltforschung und -Beratung, Umweltbundesamt Forschungsbericht 106 01 076.
- Liesegang, W. and N. Zullei-Seibert (1996). Organische Spurenstoffe im Sicker- und Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung von Klärschlämmen. Berlin.
- Litz, N. (1992). Kontamination von Böden: Organische Verbindungen. Handbuch des Bodenschutzes. H.-P. Blume. Landsberg/Lech, ecomed: 353-400.
- Lonza (1989). Prüfung des biologischen Abbaus von BARDAC 22 im OECD-Confirmatory-Test. Basel, Analytisches Laboratorium.
- Malz, F. (1991). "Neuere Ergebnisse aus dem Arbeitsfeld "Tenside und Gewässerschutz". " Tenside Surfactants Detergents **28**(6): 482-486.
- Marcomini, A., C. P. D., et al. (1988). "Residues of Detergent-Derived Organic Pollutants and Polychlorinated Biphenyls in Sludge-Amended Soil (Rueckstaende aromatischer Tenside und polychlorierter Biphenyle im Boden nach Klaerschlammaustrag)." Naturwissenschaften **75**(9): 460-462.
- Marcomini, A., C. P. D., et al. (1989). "Behaviour of Aromatic Surfactants and PCBs in Sludge-Treated Soil and Landfills (Verhalten von aromatischen Tensiden und PCBs in schlammbehandeltem Boden und auf Deponien)." Journal of Environmental Quality **18**: 523-528.
- Marcomini, A., M. J., et al. (1986). Occurrence and Behaviour of Detergent Derived Organic Chemicals in Sewage Treatment and Sludge (Vorkommen und Verhalten von organischen Chemikalien aus Detergentien in der Abwasserbehandlung und im Schlamm). Recycling International. Municipal Solid Waste, Sewage Sludge, Hazardous Waste. K. J. Thome-Kozmiensky.
- Marcomini, A., M. J., et al. (1987). "Auftreten und Verhalten ausgewählter Waschmittel-Inhaltsstoffe und ihrer Abbauprodukte in der Abwasserreinigung und im Klärschlamm." Technik, Wirtschaft, Umweltschutz.
- Marcomini, A., P. D. Capel, et al. (1989). "Fate of organic pollutants in sludge amended soil and sludge-only landfills: linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenols and polychlorinated biphenyls." Organic contaminants in waste water, sludge and sediment occurrence, fate and disposal: 105-123.
- Martens (1997a). Institut für Tiermedizin und Tierhygiene, Univ. Hohenheim.
- Martens R. (1997b). Institut für Technischen Umweltschutz, TU Berlin.
- McAvoy, D., C. White, et al. (1994). "Chemical fate and transport in a domestic septic system: Sorption and transport of anionic and cationic surfactants." Environmental Toxicology and Chemistry **13**(2): 213-221.
- Mix-Spagl, K. (1990). Untersuchungen zum Umweltverhalten von Seifen. Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln. B. L. f. Wasserforschung. München, Oldenbourg. **44**: 153-171.
- Möller, D. (1997). Staatliche Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Karlsruhe-Augustenberg.

- Moreno, A., B. J., et al. (1996). "Monitoring of soap in different environmental compartments." Tenside Surfactants Detergents **33**(6): 479-482.
- Müller, A. S. A. (1984). Einsatz und Aufgaben von Tensiden in Pflanzenbehandlungsmitteln. Kongreßberichte vom Welt-Tensid-Kongreß München 1984. Gelnhausen, Kürle Druck und Verlag. **4**: 402-409.
- Müller, H. (1997). Diversey -Lever, Kirchheimbolanden.
- N.N. (1982). Pflanzenschutz, Insektizide. Jahrbuch für den Praktiker. Augsburg, Verlag für chemische Industrie: 333-340.
- Neumann, K. (1997). Industrieverband Hygiene und Oberflächenschutz (IHO), Düsseldorf.
- Nevermann, J. (1997). Menno Chemie.Vertrieb GmbH, Norderstedt.
- Noll, L. (1991). "Verbrauch von Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln." Tenside Surfactants Detergents **28**(2): 90-92.
- Ohl (1997). Alfa Laval Agrar GmbH, Glinde.
- Onnen, D. (1997). Eimermacher GmbH & Co. KG, Nordwalde.
- Opgenorth, H.-J. (1990). Polycarboxylate in Abwasser und Klärschlamm. Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie. B. L. f. Wasserforschung. München Wien, Oldenbourg. **44**: 338-351.
- Opgenorth, H.-J. (1997). BASF AG, Ludwigshafen.
- Perner, D. (1997). BASF AG, Ludwigshafen.
- Pestemer, W., P. Günther, et al. (1991). Einfluß von Tensiden auf Pflanzenwachstum und Schadstoffverfügbarkeit im Boden. Berlin bzw. Braunschweig, Institut für Unkrautforschung, BBA f. Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig.
- Pestlin, G. (1993). Der Einfluß von Formulierungshilfsstoffen auf die Mobilität und den Abbau ausgewählter Herbizide in Böden. München, Dissertation an der TU München.
- Pflugmacher, J. (1992). "Abbau von Linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS) unter Labor- und Freilandbedingungen mit einer neuen HPLC-bestimmungsmethode: Abschätzung des LAS-Gefährdungspotentials." UMSF - Umweltwissenschaft und Schadstoff-Forschung. Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie **4**(6): 329-332.
- Philipp, D. (1997). Institut für Tiermedizin und Tierhygiene, Univ. Hohenheim.
- Puchta, R., P. Krings, et al. (1993). "A New Generation of Softeners." Tenside Surfactants Detergents **30**(3): 186-191.
- Raff, J., W. Hagemann, et al. (1987). "Versuche zum Verhalten mikrobiozider Verbindungen in Kläranlagen. 1. Mitt. Natriumhypochlorit." gwf-Wasser/Abwasser **128**: 319-323.
- Reemtsma, D. (1997). Institut für Technischen Umweltschutz, TU Berlin. Reihe Kongreßberichte **32**: 627-637.
- Riedel-deHaen (1996). Amidoschwefelsäure (EG-Sicherheitsdatenblatt). Seelze, Riedel de Haen AG.
- Rieder (1997). Interhygiene Rieder GmbH, Cuxhaven.
- Rudolph, K.-U. and K.-E. Köppke (1988). "Herkunft und Verbleib von AOX bei der kommunalen Abwasserbehandlung." Korrespondenz Abwasser **35**(10): 990-997.
- Ruf (1997). Westfalia Separator, Oelde.
- Saldick, J. (1974). "Biodegradation of Cyanuric Acid." Applied Microbiology(Dec. 1974): 1004-1008.
- Sastry, N. V., J.-M. Séquaris, et al. (1995). "Adsorption of Polyacrylic Acid and Sodium Dodecylbenzenesulfonate on Kaolinite." Journal of Colloid and Interface Science **171**: 224-233.
- Schöberl, D. P. (1997). vorm. Hüls AG, jetzt priv. in Haltern.
- Schöberl, P. (1989). Biologischer Tensid-Abbau. Tensid-Taschenbuch. H. Stache and K. Kosswig. München Wien, Carl Hanser Verlag: 79-135.
- Schöberl, P. (1990). Aerobe und Anaerobe Abbaumechanismen von Tensiden. Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln. B. L. f. Wasserforschung. München, Oldenbourg. **44**: 367-397.

- Schöberl, P. (1996). "Ökologische Bewertung von Tensiden." Tenside Surfactants Detergents **33**(2): 120-129.
- Schöberl, P., H. Klotz, et al. (1994). "Alkylbenzolsulfonat-(LAS-) Monitoring. Teil 1: Pilotstudie an der Kläranlage München II sowie an der Isar zwischen Dietersheim und Grüneck." Tenside Surfactants Detergents **31**(4): 243-252.
- Schöberl, P., K. J. Bock, et al. (1988). "Ökologisch relevante Daten von Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln. Sachstandsbericht der Arbeitsgruppen "Abbau/Elimination" und "Bioteste" im Hauptausschuß Detergentien." Tenside Surfactants Detergents **25**(2): 86-92.
- Schönberger, H. (1990). Klärschlamm - Kontamination auf Raten. Berlin, IföR - Institut für ökologisches Recycling.
- Schönkees (1997). Hüls AG, Marl, GFB Tenside.
- Schröder, H. F. (1991). "Fluorhaltige Tenside - Eine weitere Herausforderung an die Umwelt? Teil 1: Anionische und kationische Tenside." Vom Wasser **77**: 277-290.
- Schröder, H. F. (1992). "Fluorhaltige Tenside - Eine weitere Herausforderung an die Umwelt? Teil 2: Nichtionische Tenside." Vom Wasser **78**: 211-227.
- Schröder, U., D. Horn, et al. (1991). "Bestimmung von Polyarboxylaten mit Hilfe der Polyelektrolyt-Titration in Wasserproben." Seifen Öle Fette Wachse **117**(8): 311-314.
- Schröder/Steber (1997). Henkel KGaA, Düsseldorf.
- Schul, D. (1997). BASF AG, Einheit ETPS, Ludwigshafen.
- Schumann, H. (1990). Elimination von 14C-markierten Polyelektrolyten in biologischen Laborreaktoren. Düsseldorf, VDI-Verlag.
- Schumann, H. (1991). "Eliminationseigenschaften von Polyelektrolyten in biologischen Abwasserreinigungsprozessen." Tenside Surfactants Detergents **28**(6): 452-459.
- Séquaris, J.-M. (1997). Interactions of Polycarboxylates with Major Inorganic Soil Components. Detergents in the Environment (336 p.). M. J. Schwuger. New York, Basel, Hong Kong, Marcel Dekker, Inc.: 225-245.
- Siegfried, D. (1997). Staatliche Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Karlsruhe-Augustenberg.
- SKW-Trostberg (1996). Sicherheitsdatenblatt ALZOGUR.
- SKW-Trostberg (1997). Kalkstickstoff-Umsetzung.
- SKW-Trostberg (o. J.). Alzogur - Einsatzgebiete und Anwendung (Kanisteretikett). Trostberg.
- solubilized.
- Söntgerath, B. (1992). "Wirtschaftsdüngeranfall." Landtechnik(7/8): 389-392.
- Spreuer, C. (1993). Abwässer und flüssige Abgänge aus der Landwirtschaft. Berlin, Umweltbundesamt.
- Stachel, B. e. a. (1985). "Summarische Bilanzstudien von Reaktionsprodukten der Trinkwasserchlorung." gwf-wasser/abwasser **126**: 356-360.
- Statistisches Bundesamt (1995). Statistisches Jahrbuch 1995 für die Bundesrepublik Deutschland. Wiesbaden.
- Steber (1997). Henkel KGaA, Fachabteilung Ökologie, Düsseldorf.
- Steber, J. and P. Wierich (1984). Der anaerobe Abbau von 14C-markierten Fettalkoholoxethylaten. Kongreßberichte Welt-Tensid-Kongreß 1984 in München. Gelnhausen, Kürle Druck und Verlag. **1**: 176-186.
- Strauch, D. (1982). "Kontamination von Flüssigmist, Jauche und Boden durch Desinfektionsmittel." Tierärztliche Umschau **37**(12): 834-841.
- Streit, B. (1991). Lexikon Ökotoxikologie. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, VCH.
- Stumpenhausen (1997). Lemmer-Fullwood GmbH, Lohmar.
- Swisher, R. D. (1987). "Surfactant Biodegradation." Surfactant Science Series **18**.
- Talmage, S. S. (1994). Environmental and Human Safety of Mayor Suractants: Alkylphenol Ethoxylates, the Soup and Drtergent.
- Täuber, G. (1988). "Zum Umweltverhalten von Kationtensiden." Tenside Surfactants Detergents **25**(2): 134-136.

- Täuber, G. and A. May (1982). "Chemismus, Eigenschaften und Anwendung der kationischen Tenside." Tenside Detergents **19**(3): 151-154.
- TEGEWA (1997). Statistik des WRG-relevanten Tensidverbrauchs 1995.
- Tiefel, P. and K. Guthy (1997). "Modellversuche zur Bildung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in Milch durch die Anwendung aktivchlorhaltiger kombinierter Reinigungs- und Desinfektionsmittel." Deutsche Milchwirtschaft **48**(1): 5-7 (+ Literaturliste).
- UBA (1994). Daten zur Umwelt 1992/93. Berlin, Erich Schmidt Verlag.
- Uhl, D. J. C. (1997). Procter & Gamble GmbH, Schwalbach (Ts).
- Ulbl (1997). Henkel-Ecolab GmbH, Düsseldorf.
- Ullmann (1994). Sulfamic Acid. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft. **A 25**: 439-441.
- Ullmann (4.Aufl.). Chloramine. Ullmann 1972-1984. Weinheim, VCH. **9**: 384-392.
- Verge, C. and A. Moreno (1996). "Toxicity of anionic surfactants to the bacterial population of a waste water treatment plant." Tenside Surfactants Detergents **33**(4): 323-327.
- Vogt, D. (1997). Fink Chemie GmbH, Hamm.
- Vopelius Chemie GmbH, F. (1997). Spezifikation Kupfersulfat technisch.
- Wagemann (1997). Dr. Weigert Chemische Fabrik, Hamburg.
- Wallhäußer, K. H. (1995). Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Konservierung: Keimidentifizierung-Betriebshygiene. Stuttgart u. New-York, Georg Thieme.
- Weiland (1997). Institut für Technologie, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig.
- Weiss, A. (1982). "Die Adsorption kationischer Tenside an Mineraloberflächen." Tenside Detergents **19**(3): 157.
- Werle, P. and W. Merk (1983). "Surface-active products of glycide .1. nonylphenolpolyglyceroether." Fette Seifen Anstrichmittel **85**(5): 204-207.
- Zellner, A. and W. Kalbfus (1997). Belastung bayerischer Gewässer durch Nonylphenole. Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser. B. L. f. W.-I. f. Wasserforschung. München, Oldenbourg. **50**: 55-64.