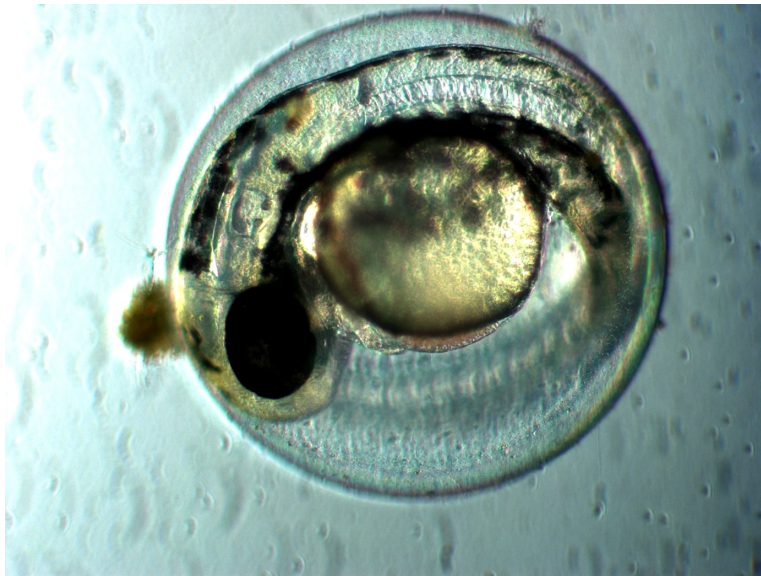


# Endbericht

## Einführung des Fischeitestes in NRW:

**Ermittlung von Grundlagendaten für die  
Bescheidumstellung in NRW –  
Untersuchung ausgesuchter  
kommunaler und industrieller Abwässer**



**Dezernate 53.1.11 (Herten) und 53.7.3 (Köln), Arbeitsbereiche Bioteste  
Bezirksregierungen Münster und Köln  
(bis Ende 2006: StUÄ Herten und Köln)**

**Herten und Köln im Februar 2007**

## **Danksagung**

Dieser Bericht konnte nur mit der Hilfe und Mitarbeit vieler verschiedener Personen erstellt werden, denen hiermit gedankt sein soll. Hervorheben möchten wir das MUNLV (Referat IV-8), das dieses Projekt finanziert hat, sowie die vielen Kolleginnen und Kollegen in den Staatlichen Umweltämtern NRW, die uns bei der Auswahl der Messstellen, der Probenahme und der Interpretation der Ergebnisse unterstützt haben. Weiterhin möchten wir uns auch bei Frau Dr. von Danwitz (LANUV) sowie Herrn Dr. Hans-Jürgen Pluta (UBA) für die Diskussionen und fachlichen Anregungen bei der Erstellung des Abschlussberichtes bedanken.

Last but not least möchten wir uns bei unseren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern bedanken, ohne die die Durchführung des Projektes sowie die Erstellung des Abschlussberichtes nicht möglich gewesen wäre: Sonja Junker, Lisa Kemp, Michaela Lein, Daniel Nagelmeier und Achim Stommel.

Dr. Gabriele Eckartz-Nolden und Dr. Friederike Vietoris

(Foto auf Deckblatt: Voll entwickelter Fischembryo nach 48 h)

## Abkürzungsverzeichnis

Abs.	Absatz
Abw.	Abwasser
AbwV	Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer - Abwasserverordnung
AG	Aktiengesellschaft
AK	Arbeitskreis
AV	Auguste Victoria
DCA	Dichloranilin
DIN	Deutsche Industrie Norm
Fa.	Firma
G <sub>A</sub> -Wert	Beschreibt die Verdünnungsstufe im Algentest, in der die Hemmung der Biomasseproduktion (Hemmung der Fluoreszenzzunahme) nach 72 h maximal 20% beträgt.
G <sub>D</sub> -Wert	Beschreibt die Verdünnungsstufe im Daphnientest, in der mindestens 90 % der Daphnien ihre Schwimmfähigkeit behalten.
G <sub>Ei</sub> -Wert	Beschreibt die Verdünnungsstufe im Fischeitest, in der mindestens 90 % der Embryonen keine Effekte im Sinne des Verfahrens aufweisen.
G <sub>Ei Kor</sub>	G <sub>Ei</sub> unter Berücksichtigung der Salzkorrektur
G <sub>F</sub> -Wert	Beschreibt die Verdünnungsstufe im Fischtest, in der kein Fisch Effekte im Sinne des Verfahrens aufweist.
GKW	Gruppenklärwerk
G <sub>L</sub> -Wert	Beschreibt die Verdünnungsstufe im Leuchtbakterientest, in der die Hemmung der Lichtemission nach 30 Minuten Kontaktzeit noch mindestens 80% der ursprünglichen Lichtmission beträgt.
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
ISO	International Standardorganisation
KA	Kläranlage
KG	Kommanditgesellschaft
KW	Kraftwerk
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
LUA	Landesumweltamt

MUNLV	Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
NRW	Nordrhein-Westfalen
StUA	Staatliches Umweltamt
TKS	Thyssen Krupp Stahl
UBA	Umweltbundesamt
ZABA	Zentrale Abwasserbehandlungsanlage
ZKW	Zentralkläwerk

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Abkürzungsverzeichnis	ii
Inhaltsverzeichnis	iv
1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung	3
3. Material und Methoden	9
3.1 Testverfahren	9
3.2 Messstellen	12
3.3 Begleitende chemische Untersuchungen	19
4. Ergebnisse	20
4.1 Übersicht über die Einzelergebnisse	23
4.1.1 Anhang 1 (Häusliches und kommunales Abwasser)	23
4.1.2 Anhang 22 (Chemische Industrie)	28
4.1.3 Anhang 37 (Herstellung anorganischer Pigmente)	34
4.1.4 Anhang 40 (Metallbearbeitung, Metallverarbeitung)	35
4.1.5 Anhang 47 (Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen)	37
4.1.6 Anhang 51 (Oberirdische Ablagerung von Abfällen)	40
4.2 Weitere untersuchte Einzelanhänge	42
4.3 Multiple Anhänge	46
4.4 Vergleich mit anderen Biotesten	50
4.4.1 Vergleich $G_{Ei}/G_F$	50
4.4.2 Vergleich $G_{Ei}/G_L$	53
4.5 Salzhaltige Abwässer	54
4.5.1 Einzelstoffversuche mit diversen Salzen	56
4.5.2 Salzkorrektur gemäß Abwasserverordnung	61
4.6 Toxikologische Endpunkte	65
5. Schlussfolgerungen	69
6. Literatur	71

7.	Anhang I – Hälterungsbedingungen	72
	Anhang II – Bildtafeln	73
	Anhang III – Einzuhaltende Anforderung an die Giftigkeit von Abwasser für die Einleitungsstelle gemäß AbwV	77
	Anhang IV – Laborjournal auf CD	

## 1. Zusammenfassung

Anlass für das Untersuchungsvorhaben zum Fischeitest der Staatlichen Umweltämter Herten und Köln war der Ersatz des Fischtestes durch den Fischeitest im Abwasserabgabengesetz und in der Abwasserverordnung im Jahr 2005. Für die erforderlichen Umstellungen der wasserrechtlichen Einleiterbescheide in NRW sollte die Datenbasis für die unterschiedlichsten gewerblichen und industriellen Direkteinleiter in NRW erweitert werden. Mit Hilfe der Ergebnisse sollte eine Grundlage für die Bescheidumstellungen sowie für die Entscheidung gelegt werden, in welchem Umfang eine Einleiterüberwachung für den Parameter „Fischeitest“ zukünftig in NRW durchzuführen ist. Dies gilt insbesondere in Bezug auf kommunale Kläranlagen, die bis Ende 2004 noch nicht oder nur in sehr geringem Umfang bei den Untersuchungen mit dem Fischeitest berücksichtigt worden sind.

In dem hier beschriebenen Untersuchungsvorhaben wurden möglichst viele Abwässer verschiedenster Herkunftsbereiche untersucht. Die Auswahl der zu untersuchenden Abwassereinleitungen wurde auf der Basis der bundesweiten Ergebnisse (Diehl et al. 2003), der nachgewiesenen Fischtoxizitäten in Abwässern aus den Jahren 1998 – 2003 in NRW und in enger Abstimmung mit allen Staatlichen Umweltämtern getroffen: 202 Messstellen, die 19 verschiedenen Anhängen der Abwasserverordnung sowie multiplen Anhängen zuzuordnen sind, wurden zusammengestellt. Die untersuchten Messstellen sind oft nicht nur einem Anhang der Abwasserverordnung zuzuordnen, sondern mehreren (multiple Anhänge). Ein Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf Anhang 1 (Kommunale Kläranlagen). Zu Beginn des Vorhabens sollten zunächst 26 kommunale Kläranlagen untersucht werden. Im Verlauf des Vorhabens hat sich die Zahl auf 116 erhöht, so dass nun eine breite Datengrundlage bzgl. der kommunalen Einleitungen zur Verfügung steht.

Weitere Untersuchungsschwerpunkte waren die Anhänge 22, 37, 40, 47 und 51 sowie vor dem Hintergrund salzhaltiger Abwässer Einzelstoffversuche mit Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallsalzen.

Durch dieses Vorhaben wurde die Datenlage zum Fischeitest deutlich verbessert. Insgesamt liegen die ermittelten Toxizitäten der untersuchten Abwässer je nach Herkunftsbereich zwischen  $G_{Ei} = 1$  bis  $G_{Ei} = 128$ . Größtenteils liegen die Ergebnisse im Bereich von 1 (keine Toxizität) und 2 (geringe Toxizität). Dies trifft insbesondere

für die Kommunalen Kläranlagen zu, für die somit auch weiterhin im Allgemeinen kein Überwachungsbedarf in Hinblick auf den Parameter „Fischeitest“ besteht. Bei ca. 37% der untersuchten Messstellen wurde eine Toxizität im Fischeitest festgestellt (meist  $G_{Ei}$  2 - 12). Betrachtet man die maximale Toxizität pro Messstelle unter Auslassung der Anlagen des Anhangs 1 (Kommunale Kläranlagen), so wurde bei 75 % der untersuchten Messstellen eine Fischei-Toxizität festgestellt, wobei eine hohe Toxizität ( $G_{Ei} \geq 16$ ) relativ selten war (11 % der Messstellen).

Überschreitungen der Bescheidwerte bzw. der erklärten Werte lagen unter Berücksichtigung der Salzkorrektur bei 2,5% der untersuchten Proben vor. Betroffene Anhänge waren 22, 27, 29, 31, 39, 51 sowie vier multiple Anhänge (1-22-31-49, 22-37, 23-51, 22-31).

Anhand der vorliegenden Ergebnisse für die jeweiligen Anhänge der Abwasserverordnung, wie auch anhand des Vergleiches der Ergebnisse von Fisch- und Fischeitest erscheint eine Übernahme der Werte vom Fischtest aus den jeweiligen Abwasserverordnungen für die Bescheidumstellungen unkritisch. Jedoch sollten diese Werte nach einer gewissen Zeit mit den tatsächlichen Erfahrungen aus der Praxis abgeglichen werden.

Die Untersuchung salzhaltiger Abwässer wie auch die Versuche mit Chlorid- und Sulfatsalzen von Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallen ergaben folgende Ergebnisse: Prinzipiell steigt die Toxizität im Fischeitest (wie auch in den anderen Biotesten) mit steigender Salzkonzentration an, aber „Salz ist nicht gleich Salz“: So ist bei den Alkali- und Erdalkalimetallsalzen das Chloridanion toxizitätsbestimmend, wohingegen bei den deutlich toxischeren Schwermetallsalzen das Schwermetallkation toxizitätsbestimmend ist.



## 2. Einleitung

Fische spielen als Konsumenten höherer Ordnung (häufig Endkonsumenten) eine zentrale Rolle in aquatischen Ökosystemen. Viele Jahre wurde der Fisch-Test mit Goldorfen (DIN 38412 L 31) bundesweit wie auch in den Laboren der Staatlichen Umweltämter in NRW durchgeführt, um die Giftigkeit der zu untersuchenden Abwässer auf Fische zu testen. Gesetzliche Grundlage hierfür sind das Abwasserabgabengesetz sowie die Abwasserverordnung.

Aus Tierschutzgründen sowie aufgrund der immer schlechter werdenden Qualität und Verfügbarkeit der Goldorfen wurde der Fischeitest entwickelt und die DIN 38415 T6 (Giftigkeit gegenüber Fischen; Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser auf die Entwicklung von Fischeiern über Verdünnungsstufen) erarbeitet. Als Testmaterial werden Eier des Zebraärbblings (*Danio rerio* Hamilton-Buchanan) verwendet.

An der Normung dieses Verfahrens hat das StUA Hagen intensiv mit gearbeitet. Im Rahmen der Normung konnten in den Untersuchungen leider nicht alle Anhänge der Abwasserverordnung berücksichtigt werden – der Schwerpunkt lag bundesweit auf der Untersuchung von Abwasser des Anhangs 22 – Chemische Industrie. Neben Hagen haben auch die StUÄ Düsseldorf und Köln den Fischeitest bereits vor 2005 eingeführt.

Im StUA Köln wie auch im StUA Düsseldorf wurden der Fischttest und der Fischeitest von 2002 bis Ende 2004 parallel mit ausgesuchten Abwässern vor allem kritischer Einleiter durchgeführt. Einzelne Abwässer der Chemischen Industrie (hier vor allem salzhaltige Abwässer) zeigten eine höhere Empfindlichkeit des Fischeitestes. Vier Beispiele hierfür sind in der Tabelle 2-1 und 2-2 aufgeführt. Diese Beispiele zeigen, dass man nicht ohne weiteres die Ergebnisse des Fischttestes auf den Fischeitest übertragen kann.

Tabelle 2-1: Vergleich der Ergebnisse von Fisch- und Fischeitest bei zwei industriellen Abwässern (Daten StUA Düsseldorf)

Einleiter	G <sub>F</sub>	G <sub>Ei</sub>
A	≤ 2	4
	≤ 2	8
	≤ 2	12
B	≤ 8	12
	≤ 8	> 16
	≤ 8	16

Tabelle 2-2: Vergleich der Ergebnisse von Fisch- und Fischeitest bei zwei industriellen Abwässern (Daten StUA Köln)

Einleiter	G <sub>F</sub>	G <sub>Ei</sub>
A	2	2
	2	2
	2	2
	2	2
	2	3
	2	3
B	2	4
	2	8
	3	4
	3	3
	3	6
	2	2
	3	6
	3	8
	3	4
	3	3
	3	3
	3	2
	2	2
	3	6

Das StUA Hagen hat von 2000 bis 2003 das Abwasser einer kommunalen Kläranlage über 20 Mal mit dem Fischeitest untersucht. Es wurde nie eine Toxizität festgestellt. Erste Untersuchungen im StUA Köln im Jahr 2003 ergaben bei sieben kommunalen Kläranlagen ebenfalls keine Toxizität. Im Jahr 2004 wurden bei mehreren größeren Kläranlagen zeitweise geringe Toxizitäten ( $G_{Ei} = 2$ ) festgestellt.

Im Forschungsvorhaben zum Fischeitest erfolgte von Februar 2005 bis Juli 2006 die Untersuchung möglichst viele Abwässer verschiedenster Herkunftsbereiche. Die Auswahl der zu untersuchenden Abwassereinleitungen wurde auf der Basis der nachgewiesenen Fischtoxizitäten in Abwässern aus den Jahren 1998 – 2003 in NRW in enger Abstimmung mit allen Staatlichen Umweltämtern getroffen. Besonderes Augenmerk lag darauf, dass möglichst alle relevanten Herkunftsbereiche, für die in der Abwasserverordnung und im Abwasserabgabengesetz ein Fischeitest vorgeschrieben ist, im Untersuchungsumfang mit berücksichtigt wurden (siehe Anhang III).

Der Fisch(ei)test ist gemäß Abwasserverordnung vom 17.06.2004 in 24 Anhängen (Anhang 9, 13, 19, 22, 23, 24, 25, 27, 29, 32, 33, 37, 38, 39, 40, 42, 43, 46, 47, 48, 51, 54, 56 und 57) durchzuführen. Gemäß Anhang 1 der Abwasserverordnung für kommunale Kläranlagen ist der Fischtest nicht durchzuführen, jedoch gemäß § 4 Abs. 4 Satz 5 des Abwasserabgabengesetzes relevant. Daher wurden auch viele kommunale Kläranlagen in das Untersuchungsvorhaben integriert. Ebenso wurden viele Anlagen in den Untersuchungsumfang aufgenommen, die multiplen Anhängen („Mischabwasser“) zuzuordnen sind.

In den Tabellen 2-3 und 2-4 finden sich die im Forschungsvorhaben berücksichtigten Direkteinletermessstellen sowie einige wenige Indirekteinletermessstellen aus dem Arbeitsgebiet Emscher.

Auf Grund der Vorgaben aus dem Antrag zum Untersuchungsvorhaben sowie der Absprache mit den Staatlichen Umweltämtern lag der Schwerpunkt zunächst vor allem auf den Abwässern aus den Anhängen 1, 22 und 40.

Tabelle 2-3: Übersicht über die Zuordnung der untersuchten Abwässer zu den Anhängen der Abwasserverordnung

<b>Anhang</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Anzahl Messstellen</b>
1	Häusliches und kommunales Abwasser*	116
5	Herstellung von Obst- und Gemüseprodukten	1
15	Herstellung von Hautleim, Gelatine und Knochenleim	1
16	Steinkohleausarbeitung	1
20	Fleischmehlindustrie	1
22	Chemische Industrie	18
24	Eisen-, Stahl- und Tempergießerei	1
26	Steine und Erden	1
27	Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren sowie Altölaufarbeitung	2
29	Eisen- und Stahlerzeugung	1
30	Sodaherstellung (außer Kraft seit 02.07.02)	1
31	Wasseraufarbeitung, Kühlsystem, Dampferzeugung	2
37	Herstellung anorganischer Pigmente	4
38	Textilherstellung, Textilveredelung	1
39	Nichteisenmetallherstellung	1
40	Metallbearbeitung, Metallverarbeitung	11
43	Herstellung von Chemiefasern, Folien und Schwammtuch nach dem Viskoseverfahren sowie von Celluloseacetatfasern	1
47	Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen	5
51	Oberirdische Ablagerung von Abfällen	5
99	Keinem Anhang zuzuordnen	4

\* Die Untersuchung der kommunalen Kläranlagen ist über das Abwasserabgabengesetz begründet.

Tabelle 2-4: Übersicht der untersuchten Anlagen mit multiplen Anhängen

<b>Anhang</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Anzahl Messstellen</b>
1 22	Häusliche und kommunale Abwässer Chemische Industrie	1
1 38	Häusliche und kommunale Abwässer Textilherstellung, Textilveredlung	1
19 22	Zellstofferzeugung Chemische Industrie	1
22 31	Chemische Industrie Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung	4
22 37	Chemische Industrie Herstellung anorganischer Pigmente	1
23 51	Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen Oberirdische Ablagerung von Abfällen	1
31 37	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung Herstellung anorganischer Pigmente	1
31 47	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen	1
33 47	Wäsche von Abgasen aus der Verbrennung von Abfällen Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen	2
1 22 31	Häusliche und kommunale Abwässer Chemische Industrie Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung	1
1 31 99	Häusliche und kommunale Abwässer Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung Keinem Anhang zuzuordnen	1
1 51 99	Häusliche und kommunale Abwässer Oberirdische Ablagerung von Abfällen Keinem Anhang zuzuordnen	1
31 36 41	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung Herstellung von Kohlenwasserstoffen Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern	1
31 39 40	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung Nichteisenmetallherstellung Metallbearbeitung, Metallverarbeitung	1

1	Häusliches und kommunales Abwasser	1
22	Chemische Industrie	
31	Wasseraufarbeitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung	
49	Mineralölhaltiges Abwasser	
1	Häusliches und kommunales Abwasser	1
22	Chemische Industrie	
31	Wasseraufarbeitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung	
40	Metallbearbeitung, Metallverarbeitung	
43	Herstellung von Chemiefasern, Folien und Schwammtuch nach dem Viskoseverfahren sowie von Celluloseacetatfasern	
26	Steine und Erden	1
31	Wasseraufarbeitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung	
34	Herstellung von Bariumverbindungen (außer Kraft seit 21.03.97)	
40	Metallbearbeitung, Metallverarbeitung	
51	Oberirdische Ablagerung von Abfällen	

Anmerkung zur Tabelle 2-4:

Die Messstellen multipler Anhangsbezeichnung wurden in der Liste gesondert aufgeführt, da mittels Fischeitest nur das Gesamtpotenzial einer Probe ermittelt werden kann.

Ziel des befristeten Untersuchungsvorhabens war einerseits die Erweiterung der Datenbasis für den Fischeitest für Direkteinleiter in NRW. Andererseits soll mit Hilfe dieser Ergebnisse eine Grundlage für die Bescheidumstellungen sowie für die Entscheidung gelegt werden, in welchem Umfang der Fischeitest zukünftig in NRW durchzuführen ist. Dies gilt v. a. in Bezug auf kommunale Kläranlagen, die bei den bisherigen Untersuchungen mit dem Fischeitest noch nicht oder nur vereinzelt berücksichtigt worden sind.

Da der Bericht vor allem auf die Arbeit im Vollzug ausgerichtet ist, erfolgt im Folgenden keine klassische Trennung von Ergebnisdarstellung und Diskussion. Stattdessen werden die Ergebnisse zu jedem Anhang bzw. Thema vorgestellt, im Anschluss diskutiert, zusammengefasst und falls sinnvoll ein Vorschlag für den Vollzug entwickelt.

### 3. Material und Methoden

#### 3.1 Testverfahren

Der Fischeitest wird gemäß DIN 38415 T6: „Suborganismische Testverfahren (Gruppe T) Teil 6: Giftigkeit gegenüber Fischen; Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser auf die Entwicklung von Fischeiern über Verdünnungsstufen“ durchgeführt. Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von Verdünnungsstufen als Maß für die innerhalb von 48 Stunden nicht akut giftige Wirkung eines Abwassers gegenüber den Eiern des Zebraärlblings fest.

Als Testmaterial werden Eier des Zebraärlblings (*Danio rerio* Hamilton-Buchanan) verwendet. Die Zebraärlbinger sind als Warmwasserfische im Labor relativ leicht zu halten; sie produzieren in der Regel ganzjährig ca. 1 mm große transparente Eier, deren Entwicklung in der Fachliteratur gut beschrieben ist. Bei 26 °C schlüpfen die Fischembryonen in der Regel nach 72 bis 96 Stunden.

Abwasserinhaltsstoffe können die Entwicklung von befruchteten Fischeiern beeinträchtigen. Als Schädigung gelten der Tod der Fischembryonen sowie definierte Störungen in der Embryonalentwicklung, die zum Tod führen (siehe auch Bild 3.1-1 und Bild 3.1-2):

- Koagulation der Eier,
- fehlende Somitenanlage,
- fehlende Schwanzablösung
- fehlender Herzschlag.

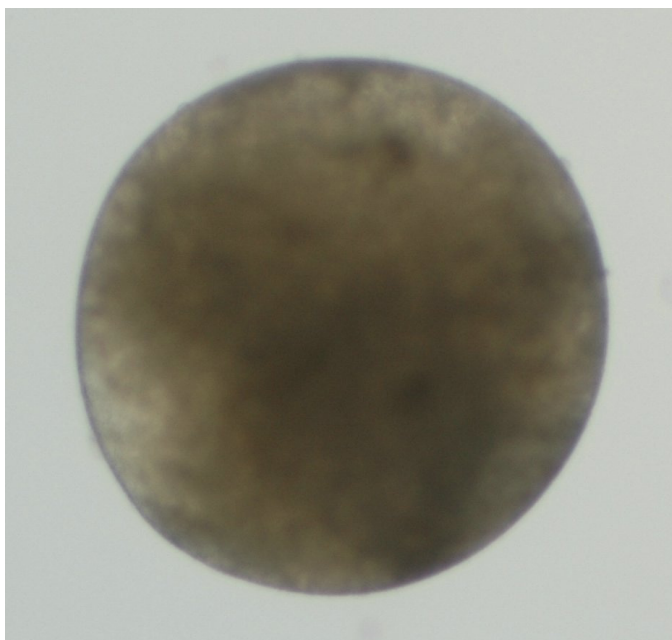


Bild 3.1-1: Koaguliertes Ei

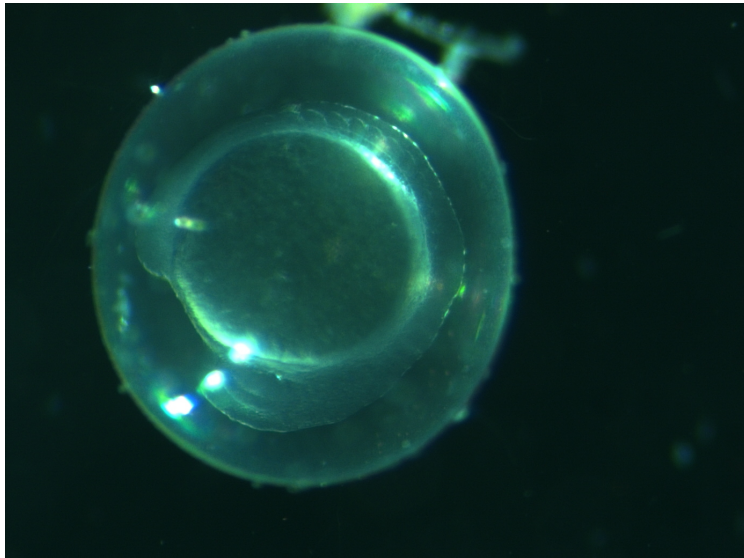


Bild 3.1-2: Toter Embryo mit fehlender Schwanzablösung und ohne Herzschlag

Zur Verdeutlichung der ersten drei (sich nicht selbst erklärenden) Untersuchungsparameter folgende Erläuterungen:

- Koagulation bedeutet, dass das Ei bzw. der Fischembryo in einem frühen Entwicklungsstadium abgestorben ist.
- Somiten sind Ursegmente aus dem Embryonalgewebe, aus denen sich später die Wirbel der Wirbelsäule sowie die Skelettmuskulatur entwickeln. Wenn keine Somiten im mikroskopischen Bild erkennbar sind und parallel keine Schwanzablösung beobachtet werden kann, greift dieser Parameter. Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn parallel eine Schwanzablösung beobachtet werden kann. Bei abgelöstem Schwanz müssen zwischenzeitlich Somiten vorhanden gewesen sein. Sollten dennoch keine Somiten vorhanden sein, ist dies ein sekundärer Effekt. Protokolliert wird in solchen Fällen der Parameter Koagulation.
- Fehlender Herzschlag bedeutet, der Embryo gilt als tot, wenn innerhalb der Beobachtungszeit von 30 Sekunden kein Herzschlag erkennbar ist.

Eine allgemeine Beschreibung der **Testdurchführung** gibt die DIN 38415 T6, jedoch ist für die Untersuchungen in diesem Vorhaben auf Folgendes gesondert hinzuweisen:

**Vorexposition:** Im Untersuchungsvorhaben wurde zu Anfang in der Regel ohne Vorexposition gearbeitet. Die Eier wurden im 4-8 bzw. 8-16-Zellstadium in die jeweilige Verdünnungsstufe der Platte eingesetzt. Das 32-Zellstadium wurde möglichst nicht mehr eingesetzt. Bei Bescheidwert-Überschreitungen erfolgte eine Wieder-



holung des Tests mit Vorexposition (siehe DIN 38415 T6), um eindeutig gerichtsfeste Daten zu ermitteln. Ab Herbst 2005 wurde nach Rücksprache mit dem DIN AK Bioteste grundsätzlich mit Vorexposition gearbeitet.

**Laichzeit:** Die DIN schreibt vor, „etwa 30 Minuten nach Einschalten des Lichtes und vor der Fütterung die Laichschalen zu entnehmen“. Die Erfahrung im Untersuchungsvorhaben zeigt, dass diese Zeitspanne zu kurz ist, um bei einer großen Anzahl an Proben kontinuierlich eine ausreichende Anzahl an Eiern zu erhalten. Die Laichschalen wurden daher durchschnittlich bis zu 60 Minuten in die Becken sowie auch nachmittags eingesetzt.

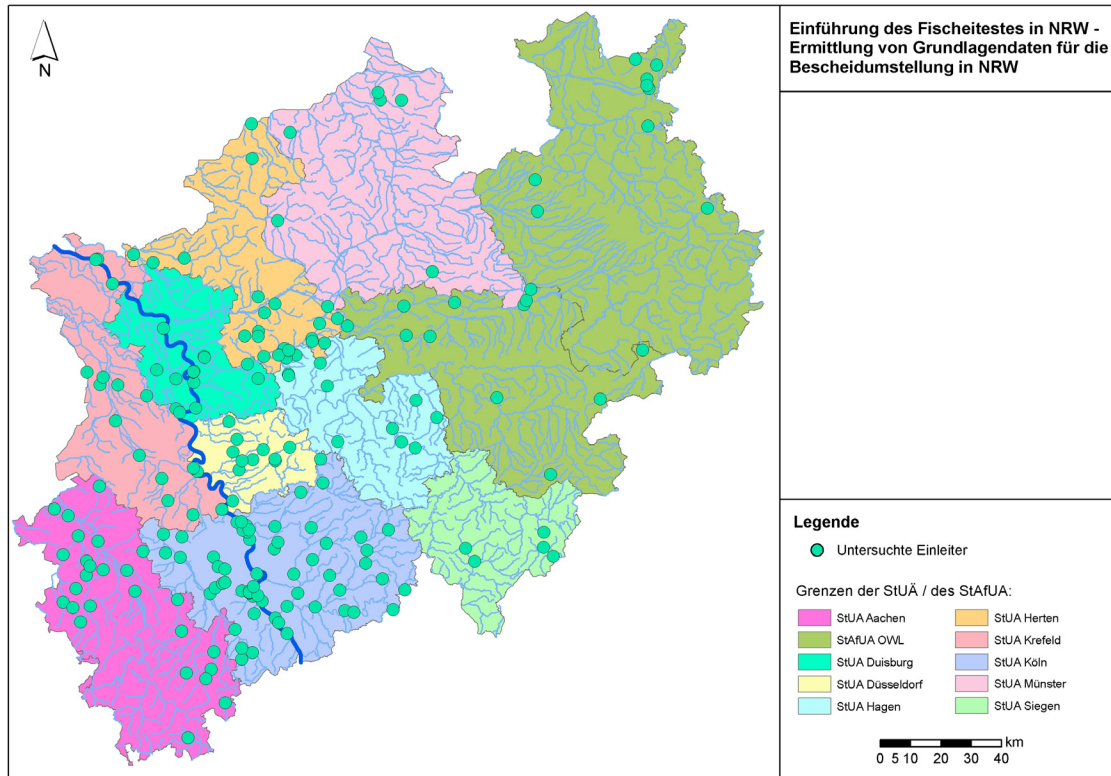
**Testauswertung – Gültigkeitskriterien - Externe und interne Kontrolle:** Die DIN 38415 T6 schreibt vor, dass ein Test gültig ist, wenn „innerhalb des Testzeitraums von 48 h in der externen Kontrollgruppe mindestens 90 % der Embryonen überleben“ und dass maximal ein Ei in der internen Kontrolle absterben darf („Stirbt mehr als ein Ei in der internen Kontrolle, wird die betreffende Platte von der Bewertung ausgeschlossen“).

Für die Tests des Untersuchungsvorhabens wurde festgelegt, dass in der internen Kontrolle alle Eier entwickelt sein müssen, in der externen Kontrolle dürfen 10 % der Eier Fehlentwicklungen aufweisen.

Eine tabellarische Beschreibung der jeweiligen **Hälterungs- und Fütterungsbedingungen** in den StUÄ Herten und Köln befindet sich im Anhang I. Ziel ist es möglichst optimale Bedingungen für die Fische zu schaffen, um kontinuierlich vitale und viele Fischeier für die Versuche zu erhalten.

### 3.2 Messstellen

In Tabelle 3-1 sowie in der folgenden Karte (siehe Karte 3.2-1) sind alle Messstellen dargestellt, die im Projekt untersucht worden sind.



Karte 3.2-1: Karte mit allen Messstellen

Tabelle 3.2-1: Ausgewählte Messstellen für das Untersuchungsvorhaben

Einleiter	StUA	Abwasser- verordnung	Bescheidwert	erklärter Wert	Messwerte GF (1998 - 2003)
1	1	01		2	
2	1	99	2		
3	1	01,22,31,40,43	2		
4	1	37		2	
5	1	01		2	
6	1	01		2	
7	1	01		2	
8	1	01		2	
9	1	01		2	
10	1	01		2	
11	1	01		2	
12	1	01		2	
13	1	01		2	
14	1	01		2	
15	1	01		2	
16	1	01		2	
17	1	01	2		
18	1	01		2	
19	1	01		2	
20	1	01		2	
21	1	01		2	
22	1	01		2	
23	1	01		2	
24	1	01		2	
25	1	01		2	
26	3	01		2	
27	3	22	2		1 bis 2
28	3	22,31	2		
29	3	01		2	
30	3	01		2	
31	3	01		2	
32	3	01		2	
33	3	01		2	

## Endbericht: Einführung des Fischeitestes in NRW

Einleiter	StUA	Abwasser- verordnung	Bescheidwert	erklärter Wert	Messwerte GF (1998 - 2003)
34	3	01		2	
35	3	01		2	
36	3	01		2	
37	3	01		2	
38	4	22		2	1 bis 6
39	4	30,99	8		< 24 bis 48
40	4	22,31	2		
41	4	24		2	
42	4	01		2	
43	4	01		2	2 bis 384
44	4	16	-	-	-
45	4	22	2		
46	5	27		12	
47	5	29		2	
48	5	51		64	
49	5	01, 31, 99		2	
50	5	47		3	
51	5	01, 51, 99	-	-	16
52	5	33, 47	2		12
53	5	22	-	-	Indirekteinleiter
54	5	47	-	-	
55	5	40	-	-	
56	5	22	-	-	
57	5	40	6		
58	5	22	4		
59	5	01		2	
60	5	33, 47		3	6
61	5	40	4		3
62	6	01		2	
63	6	01		2	
64	6	01		2	
65	6	01		2	
66	6	01		2	
67	6	01		2	

Einleiter	StUA	Abwasser- verordnung	Bescheidwert	erklärter Wert	Messwerte GF (1998 - 2003)
68	6	01		2	
69	6	01		2	
70	6	31, 36, 41	-	-	
71	6	1, 22, 31, 49		2	
72	6	51		2	3 bis 6
73	6	20		4	6
74	6	22,31		2	2 bis 3
75	6	22	-	-	2 bis 3, Indirekt- einleiter
76	6	27		3	
77	6	39	4		
78	6	22,31		2	
79	6	01		2	
80	6	01		2	
81	6	01,38		2	
82	6	01		2	
83	7	01,22,31	2		2 bis 3
84	7	22	2		2 bis 4
85	7	37	3		1 bis 3
86	7	37		2	2
87	7	37	3		2 bis 3
88	7	22	2		2
89	7	31,37	2		2
90	7	22	2		
91	7	22	2		
92	7	22	2		1 bis 2
93	7	22	2		1 bis 2
94	7	22	2		1 bis 2
95	7	22	2		1 bis 2
96	7	22, 37	2		1 bis 3
97	7	19, 22	2		
98	7	31, 47	-	-	2
99	7	01, 22	2		1 bis 2
101	7	43	2		

Einleiter	StUA	Abwasser- verordnung	Bescheidwert	erklärter Wert	Messwerte GF (1998 - 2003)
102	7	51	2		
103	7	40	6		2
104	7	05		2	
105	7	01		3	
106	7	01		2	
107	7	01		2	
108	7	01		2	
109	7	01		2	
110	7	01		2	
111	7	01		2	
112	7	01		2	
113	7	01		2	
114	7	01		2	
115	7	01		2	
116	7	01		2	
117	7	01		3	
118	7	01		2	
119	7	01		2	
120	7	01		2	
121	7	01	2		
122	7	01		2	
123	7	01		2	
124	7	01		2	
125	7	01		2	
126	7	01		2	
127	7	01		2	
128	7	01		2	
129	7	01	2		
130	7	01		2	
131	7	01		2	
132	7	01		2	
133	7	01		2	
134	7	01		2	
135	7	01		2	

# Endbericht: Einführung des Fischeitestes in NRW

Einleiter	StUA	Abwasser- verordnung	Bescheidwert	erklärter Wert	Messwerte GF (1998 - 2003)
136	7	01		2	
137	7	01		2	
138	7	01		2	
139	7	01		2	
140	7	01		2	
141	7	01		2	
142	7	01		2	
143	7	01		2	
144	7	01	2		
145	7	01		2	
146	7	01		2	
147	7	01	2		
148	8	47	8		
149	8	22	2		2 bis 4
150	8	31, 39, 40		2	2 bis 3
151	8	01		2	
152	8	01		2	
153	8	01		2	
154	8	51		2	
155	8	01		2	
156	8	01		2	
157	8	01		2	
158	8	01		2	
159	8	01		2	
160	8	01		2	
161	8	01		2	
162	8	01		2	
163	8	01		2	
164	8	01		2	
165	8	01		2	
166	9	51	2		
167	9	26,31,34,40,51	8		
168	9	40	2		
169	9	99	6		

Einleiter	StUA	Abwasser- verordnung	Bescheidwert	erklärter Wert	Messwerte GF (1998 - 2003)
170	9	22	2		1 bis 12
171	9	40	4		
172	9	47	2		
173	9	01	-		
174	9	01	2		
175	9	01	-		
176	9	01	2		
177	9	01	2		
178	10	38	2		
179	10	31	2		
180	10	31	-	-	
181	10	23, 51	2		
182	10	15		2	
183	10	22	2		
184	10	22	2		
185	10	01		2	
186	10	01		2	
187	10	01	-	-	
188	11	01	2		
189	11	01	2		
190	11	01	2		
191	11	01	2		
192	11	01	2		
193	11	22	2		
194	11	26	4		
195	11	47	4		
196	12	40		2	3 bis 6
197	12	40	4		3
198	12	40	6		
199	12	40	6		
200	12	40	6		

(Hinweis: Bescheidwert und erklärter Wert gemäß Abwasserabgabengesetz)



### **3.3 Begleitende chemische Untersuchungen**

Die zu untersuchenden Proben wurden in der normalen Routine der Abwasserprobenahme durch die zuständigen Staatlichen Umweltämter (StUÄ) entnommen, so dass seitens der StUÄ jeweils die für die Einleitung in den entsprechenden Bescheiden geforderte Analytik durchgeführt wurde. Welche chemischen Parameter untersucht wurden, hängt von den Bescheiden sowie den fachlichen Erfordernissen vor Ort ab.

Auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird bei den weiterführenden Diskussionen in den Ergebniskapiteln jeweils zurückgegriffen werden.

#### 4. Ergebnisse

Für den Endbericht wurden die Ergebnisse ( $G_{Ei}$ ) von insgesamt 1115 Proben und 202 Messstellen von Direkt- und einigen wenigen Indirekteinleitern (Arbeitsgebiet Emscher) in NRW ausgewertet. Die Abwässer sind den in den Tabellen 2-2 und 2-3 genannten Anhängen der Abwasserverordnung zuzuordnen. Insgesamt wurden Abwässer berücksichtigt, die 19 verschiedenen Anhängen sowie multiplen Anhängen zuzuordnen sind.

Für die weitere textliche Beschreibung wurde seitens der Autoren zur Vereinfachung die Toxizität - erhoben anhand der  $G_{Ei}$ -Werte - entsprechenden Toxizitätsklassen zugeordnet:

$G_{Ei} = 1$  – keine Toxizität;  $G_{Ei}$  von 2 bis 4 – geringe Toxizität;  $G_{Ei}$  von 6 bis 12 – mittlere Toxizität;  $G_{Ei}$  größer 12 – hohe Toxizität.

In der folgenden Abbildung 4-1 und 4-2 sind alle Messwerte dargestellt, die in den StUÄ Herten und Köln ermittelt worden sind. Abbildung 4-1 beinhaltet alle gemessenen Ergebnisse, das heißt, dass mehrere Ergebnisse von ein und derselben Messstelle in dieser Abbildung dargestellt sind.<sup>1</sup> In Abbildung 4-2 ist die maximale Toxizität pro Messstelle dargestellt.

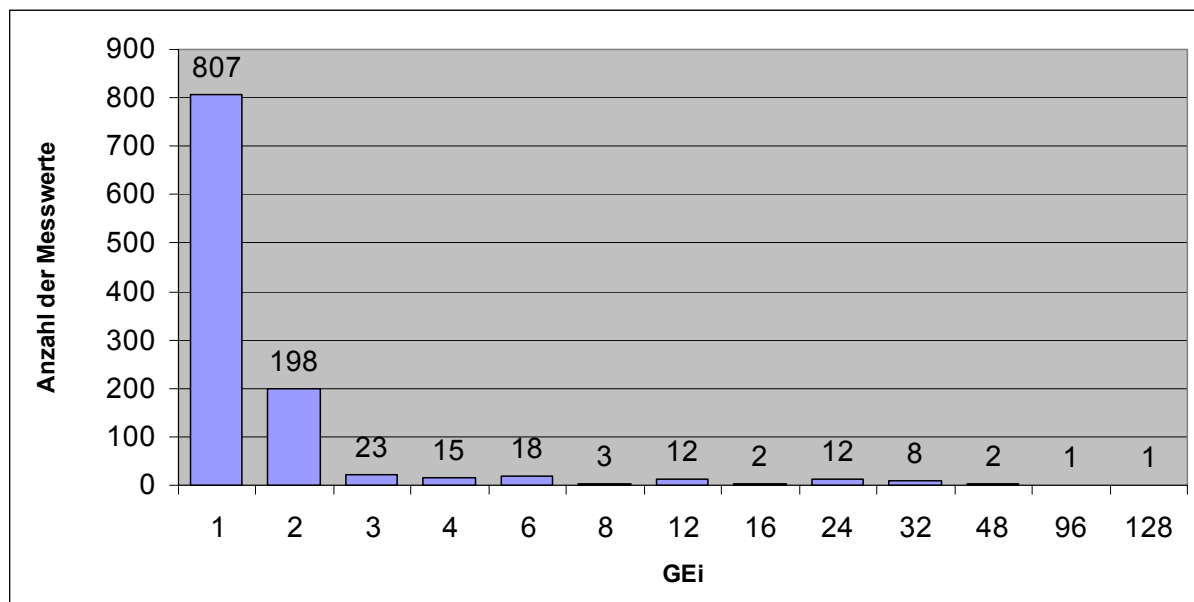


Abbildung 4-1: Darstellung aller Messwerte

<sup>1</sup> Es wurde in Abbildung 4-1 nur auf die Darstellung von vier Messergebnissen „> xy“ verzichtet, da diese die Übersichtlichkeit verringerten.

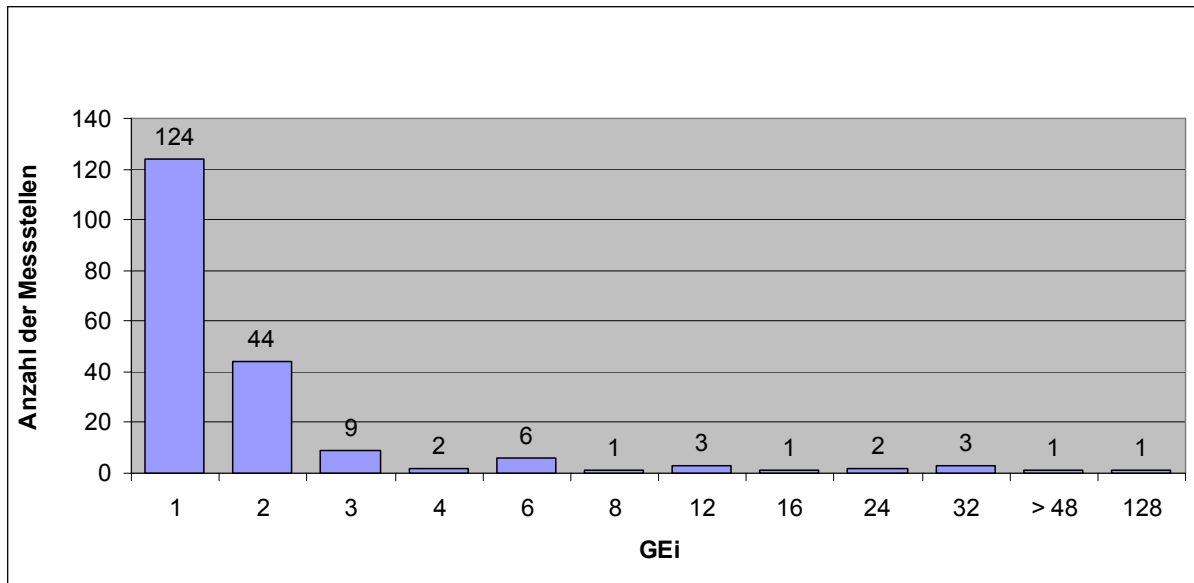


Abbildung 4-2: Maximale Toxizität pro Messstelle

Anhand der Abbildung 4-2 ist erkennbar, dass die maximalen Messwerte pro Messstelle größtenteils im Bereich keiner oder geringer Toxizität lagen: 124 Messstellen mit  $G_{Ei} = 1$  und 44 Messstellen mit  $G_{Ei} = 2$ . Die höchste gemessene Toxizität lag bei  $G_{Ei} = 128$ . Bei der Abbildung 4-2 ist jedoch zu beachten, dass die hohe Anzahl an untersuchten kommunalen Kläranlagen (116), deren Ergebnisse im Bereich von 1 und 2 liegen, die Verteilung dieser Werte deutlich beeinflusst. Daher werden die Ergebnisse - bezogen auf die maximale Toxizität pro Messstelle - in Abbildung 4-3 ohne die Messstellen des Anhang 1 nochmals dargestellt.

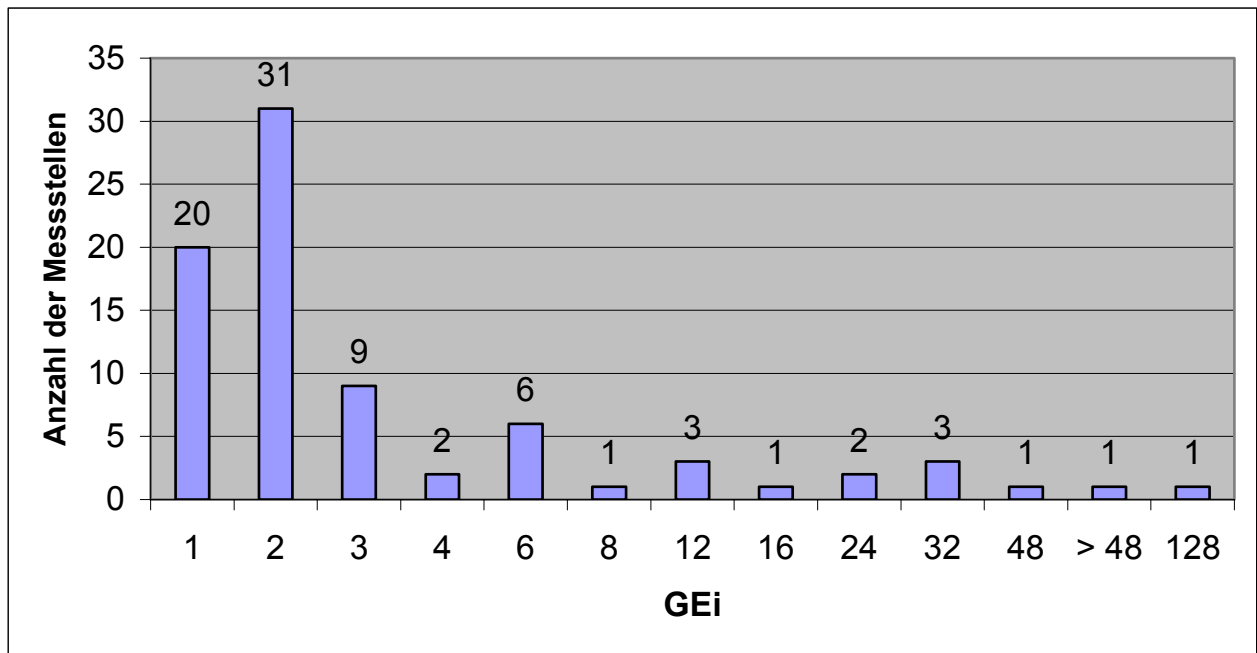


Abbildung 4-3: Maximale Toxizität pro Messstelle (ohne Anhang 1)

Betrachtet man die maximale Toxizität pro Messstelle unter Auslassung der Anlagen des Anhang 1 (Kommunale Kläranlagen), so wurde bei 75 % der untersuchten Messstellen eine Fischei-Toxizität festgestellt, wobei eine hohe Toxizität ( $G_{Ei} \geq 16$ ) relativ selten war (11 % der Messstellen).

## 4.1 Übersicht über die Einzelergebnisse

Die Ergebnisse werden im Folgenden entsprechend den Anhängen der Abwasserverordnung differenziert. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in folgender Reihenfolge und Gruppierung:

- Anhang 1 (Häusliches und Kommunales Abwasser)
- Anhang 22 (Chemische Industrie)
- Anhang 37 (Herstellung anorganischer Pigmente)
- Anhang 40 (Metallbearbeitung, Metallverarbeitung)
- Anhang 47 (Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen)
- Anhang 51 (Oberirdische Ablagerung von Abfällen)
- Weitere untersuchte Einzelanhänge (Kapitel 4.2)
- Multiple Anhänge (Kapitel 4.3)

### 4.1.1 Anhang 1 (Häusliches und kommunales Abwasser)

Gemäß Erlass des Umwelt-Ministeriums NRW vom 08.09.1999 kann auf eine Begrenzung der Fisch-Giftigkeit bei kommunalen Kläranlagen verzichtet werden. Hintergrund war die Berücksichtigung des Tierschutzgedanken sowie die Tatsache, dass in den Jahren zuvor in der Regel keine Fisch-Toxizität in kommunalen Kläranlagen festgestellt worden war.

Die Abwasserverordnung für den Anhang 1 sieht keine Untersuchung der Fisch(ei)-Giftigkeit vor. Laut Abwasserabgabengesetz ist jedoch bei der Überschreitung von  $G_{Ei} = 2$  eine Abwasserabgabe zu zahlen.

Im Untersuchungsvorhaben sollte daher unter anderem die Frage geklärt werden, **ob überhaupt** und **wenn ja in welcher Höhe** Fischei-Toxizitäten bei kommunalen Kläranlagen in NRW vorliegen.

In den hier vorliegenden Untersuchungen sind die Ergebnisse für die kommunalen Kläranlagen in den meisten Fällen unauffällig und ergaben in 96% der Fälle keine Toxizität. Bei einer Anzahl von 116 untersuchten Kläranlagen und insgesamt 567 Messergebnissen lagen nur 24  $G_{Ei}$ -Werte von 2 (geringe Toxizität) vor.

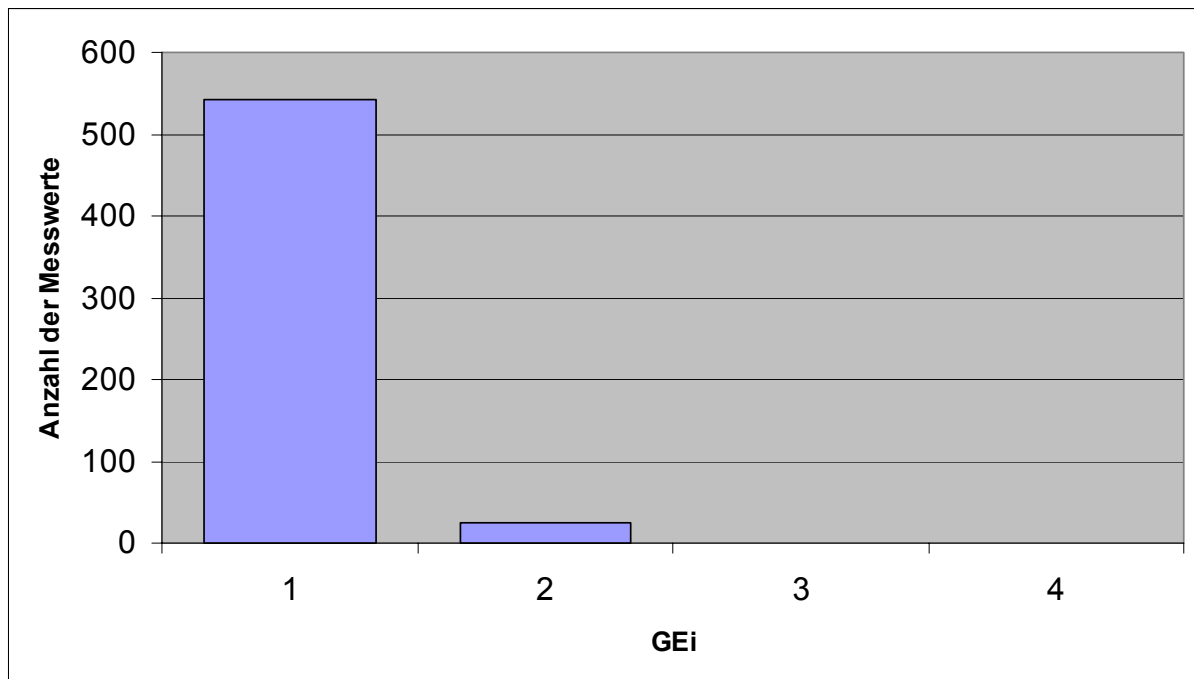


Abbildung 4.1.1-1a: Messwerte von Anhang 1

Kommunale Kläranlagen, bei denen Verdachtsmomente bezüglich einer vorhandenen Fischei-Toxizität bestanden, wurden besonders häufig untersucht. Dies führte zu einer sehr unterschiedlichen Häufigkeit an Untersuchungen pro Kläranlage (siehe Abb. 4.1.1-1b): die Spanne reicht von einer Untersuchung (21 Kläranlagen) bis zu 30 Untersuchungen (7 Kläranlagen).

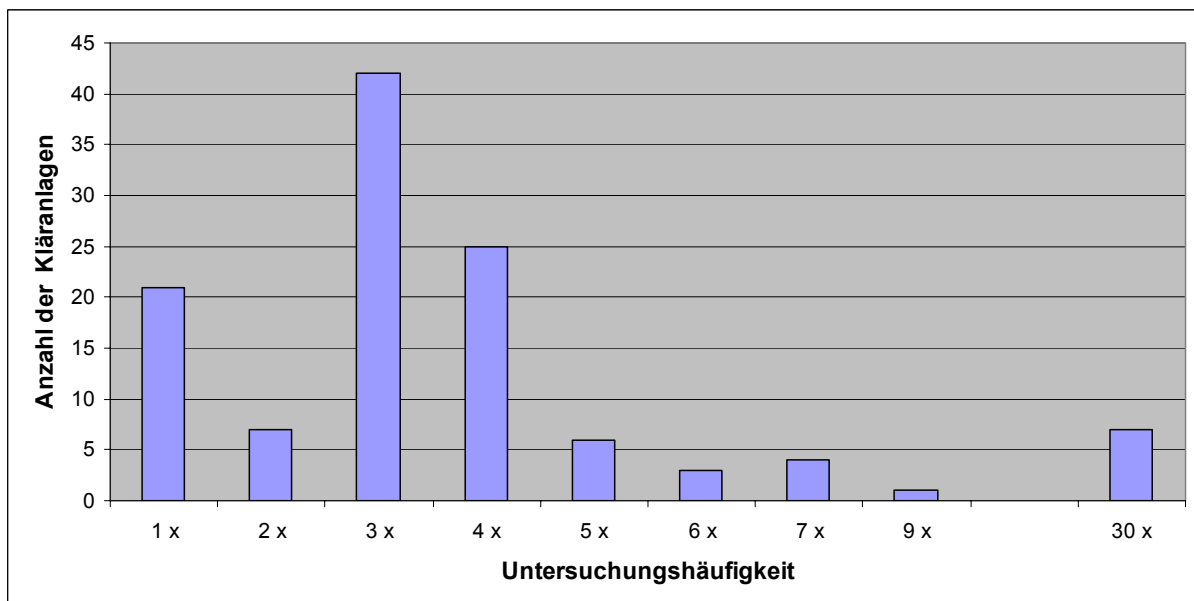
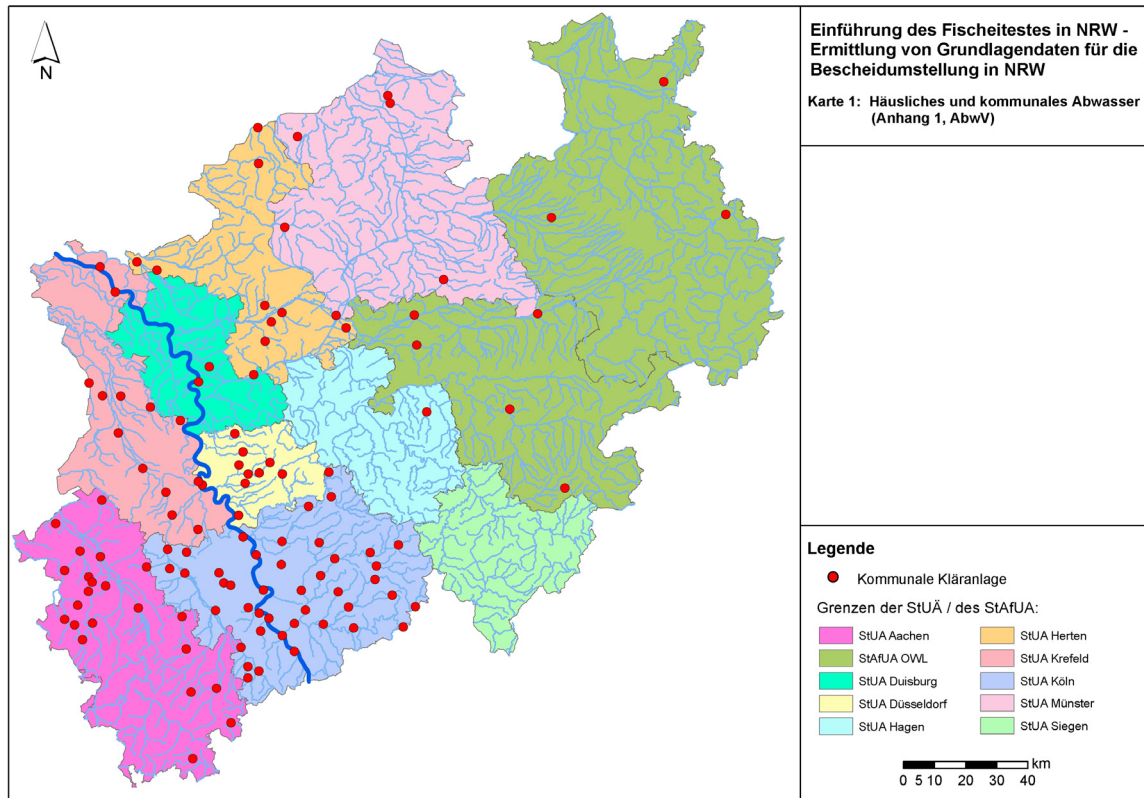


Abbildung 4.1.1-1b: Anzahl der Kläranlagen im Verhältnis zur Untersuchungshäufigkeit

Die Karte 4.1.1–1 gibt einen Überblick über die Lage der im Untersuchungsvorhaben in NRW untersuchten kommunalen Kläranlagen. Daraus wird deutlich, dass Untersuchungsschwerpunkte in den Bezirken der StUÄ Düsseldorf - Köln - Aachen - Herten und Münster lagen. Gebiete mit industrieller und solche mit landwirtschaftlicher Prägung sowie die „Rheinschiene“ sind damit berücksichtigt worden.



Karte 4.1.1–1: Lage der im Untersuchungsvorhaben untersuchten kommunalen Kläranlagen.

Vom StUA Hagen wurden im Rahmen der Mitarbeit bei der Normung des  $G_{Ei}$  vorab schon kommunale Kläranlagen untersucht und keine Toxizitäten festgestellt. Daher ist im Untersuchungsvorhaben nur eine Kläranlage des StUA Hagen untersucht worden.

Geringe Toxizitäten ( $G_{EI}$ -Werte von 2) sind überwiegend bei „größeren“ Kläranlagen im Winter 2004/ 2005 festgestellt worden - d. h. meist vor und zu Beginn des Untersuchungsvorhabens (Ergebnisse StUA Köln). Im Winter 2005 / 2006 sind dann in der Regel  $G_{EI}$ -Werte von 1 ermittelt worden. (s. Abb. 4.1.1.2 und 4.1.1.3).

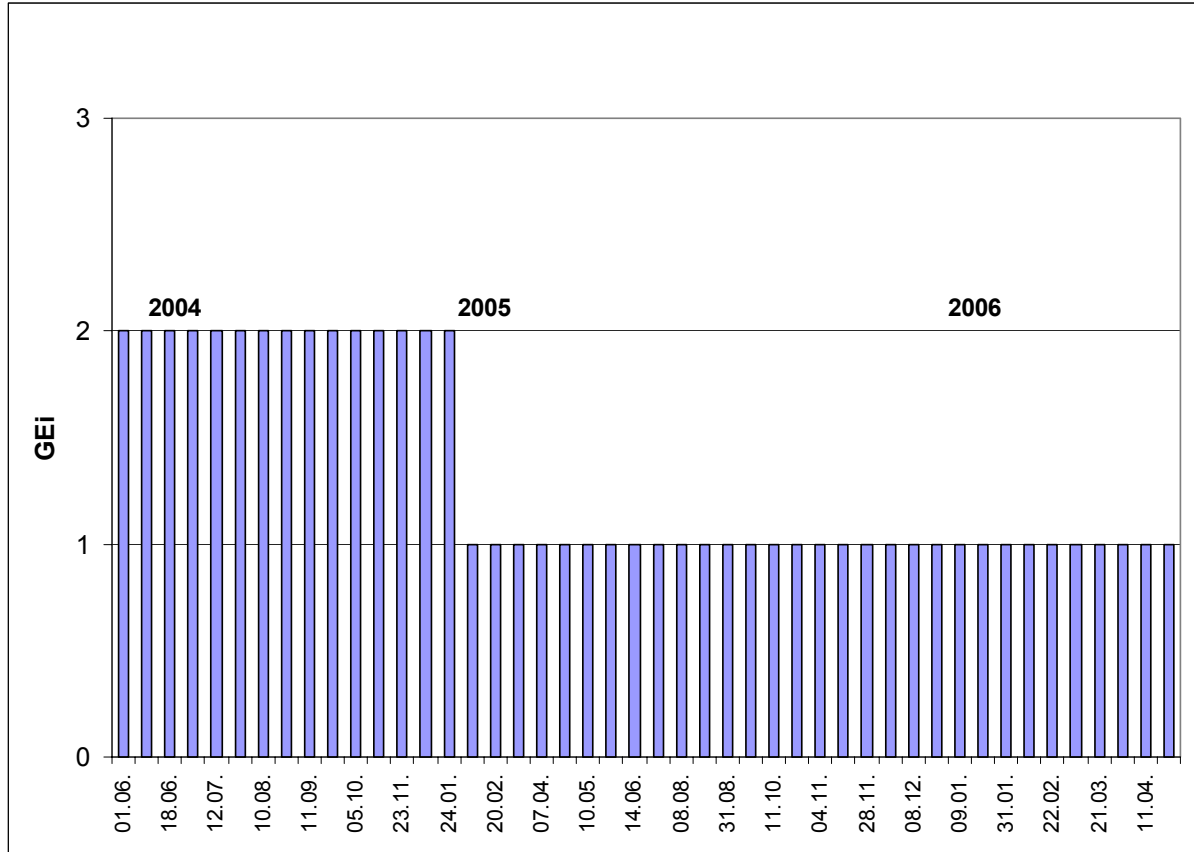


Abbildung 4.1.1-2: Messstelle 106 mit  $G_{EI}$  2 und  $G_{EI}$  1 (Zeitreihe 2004 – 2006)



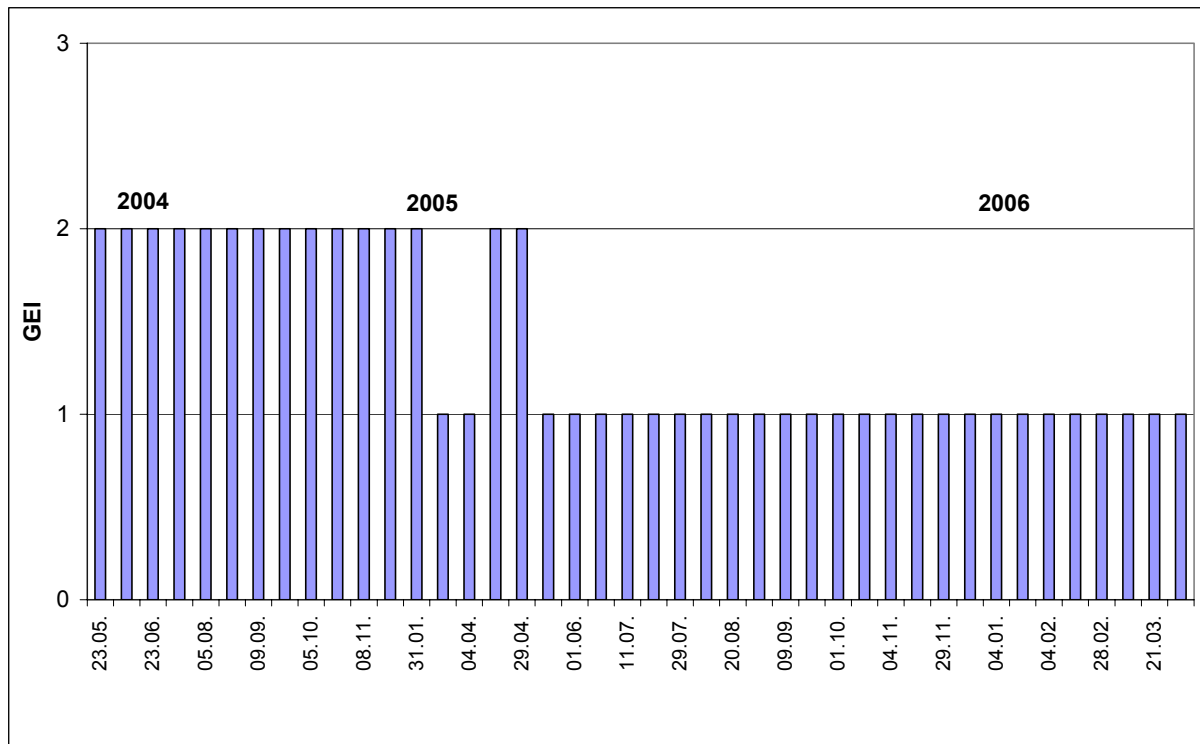


Abbildung 4.1.1-3: Messstelle 105 mit  $G_{Ei} 2$  und  $G_{Ei} 1$ .

Die Ergebnisse zeigen, dass bei den kommunalen Kläranlagen in der Regel keine Fischei-Toxizität vorliegt. Die ermittelten geringen Toxizitäten, insbesondere bei den Langzeituntersuchungen, lassen sich vermutlich mit der unterschiedlichen Zusammensetzung der Abwässer erklären sowie mit natürlicher Variabilität der Zebra-bärblinge bzw. deren Eiern.

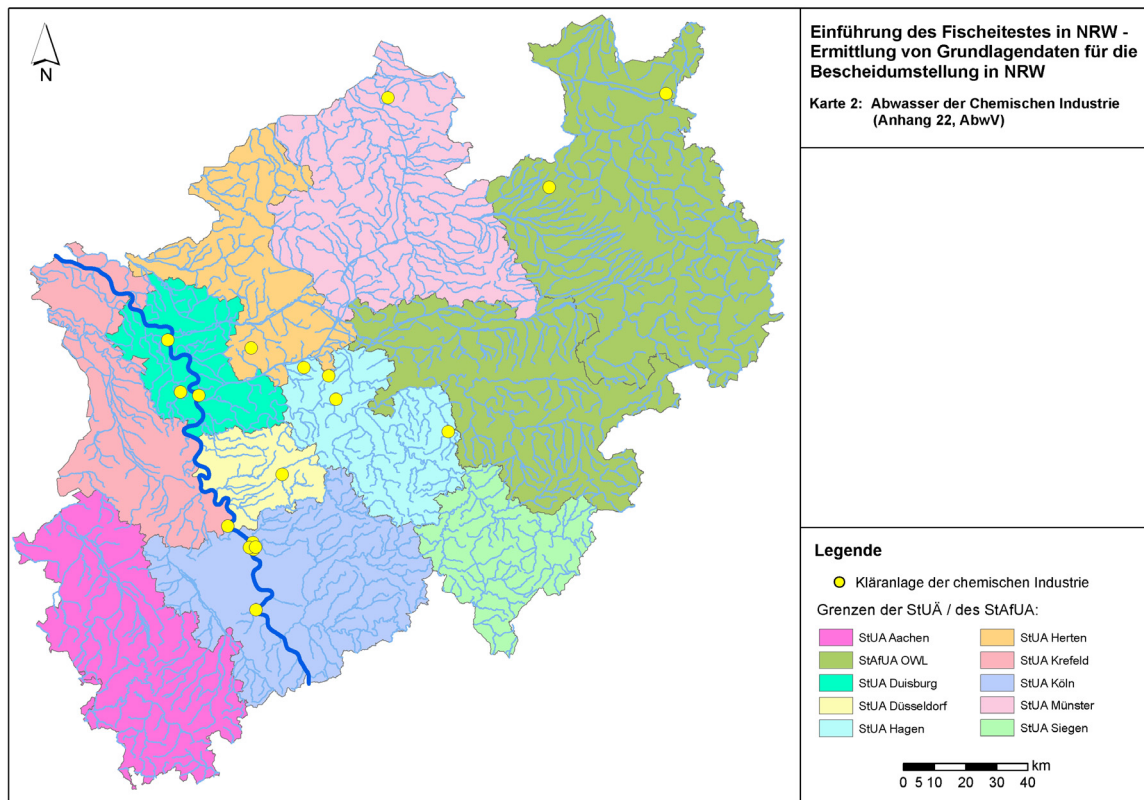
### Fazit

Die Langzeitreihen zeigen, dass generell kein Grund zur Besorgnis besteht, der Trend in den Untersuchungen 2004 – 2006 liegt bei  $G_{Ei} = 1$ . Kommunale Kläranlagen, bei denen in den vergangenen Jahren und im Untersuchungsvorhaben geringe Toxizitäten festgestellt worden sind, sollten jedoch in Zukunft weiterhin stichprobenartig untersucht werden. Vor diesem Hintergrund besteht aus unserer Sicht weiterhin kein genereller Untersuchungsbedarf von kommunalen Kläranlagen. Der Erlass des Umwelt-Ministeriums NRW vom 08.09.1999 könnte entsprechend angepasst werden.

#### 4.1.2 Anhang 22 (Chemische Industrie)

Es wurden Abwässer von 18 verschiedenen Einleitern aus der Chemischen Industrie untersucht (siehe Karte 4.1.2–1). Größtenteils wurden keine und geringe Toxizitäten ermittelt (siehe Abbildung 4.1.2-1). Bei vier der 18 Einleiter wurde keine Fischei-Toxizität in einer der untersuchten Proben festgestellt. Die höchsten ermittelten Toxizitäten im Untersuchungsvorhaben lagen für diesen Anhang bei einem  $G_{EI} > 48$  bzw. 48, die bei zwei Einleitern festgestellt wurden.

Karte 4.1.2–1: Lage der im Untersuchungsvorhaben untersuchten Messstellen des Anhang 22



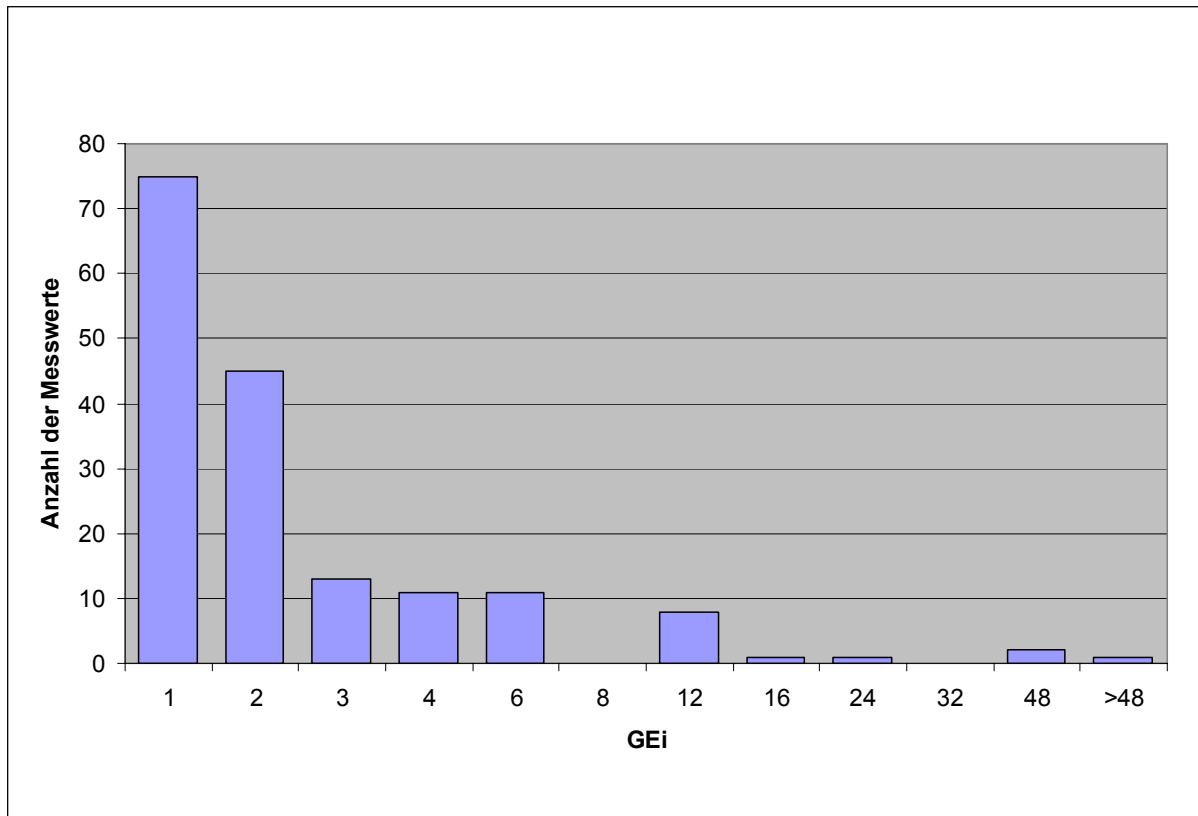


Abbildung 4.1.2-1: Messwerte von Anhang 22

Mittlere Toxizitäten ( $G_{Ei} = 12$ ), wurden bei Messstelle 38 festgestellt. Die ermittelte Toxizität bei diesem Einleiter ist vor allem auf die hohe Salzfracht zurückzuführen (Summe Chlorid und Sulfat in den untersuchten Proben zwischen 20,3 – 35,3 g/l).

Hohe Fischei-Toxizitäten ( $G_{Ei} = 16, 24, 48$ ) wurden bei Messstelle 56 festgestellt. Hierbei ist auffallend, dass die Toxizitäten an dieser Messstelle je nach Probenahmedatum sehr unterschiedlich waren, so dass für diesen Indirekteinleiter sogar eine Spanne von vier Verdünnungsstufen auftrat. Neben erhöhter Fischei-Toxizität wird bei diesem Einleiter auch regelmäßig eine hohe Toxizität im Leuchtbakterientest ermittelt (bis zu einem  $G_L$  von 768). Die Toxizität ist in diesem Falle nicht auf erhöhte Salzkonzentrationen zurückzuführen. Die Ursachen für die ermittelten Toxizitäten sind hierbei nicht geklärt. Im Abwasser werden jedoch regelmäßig u.a. erhöhte PAK- und Metallkonzentrationen gemessen.

Da es sich hier um einen Indirekteinleiter handelt, liegen für diese Messstelle jedoch weder erklärte Werte noch Bescheidwerte vor.

Eine Spanne von drei Verdünnungsstufen wurde bei Messstelle 84 festgestellt: Hier wurden in 31 Untersuchungen  $G_{Ei}$  – Werte von 2 bis 6 ermittelt. Diese Ergebnisse stimmen mit Voruntersuchungen des StUA Köln aus 2003/ 2004 überein, bei denen eine Spanne der ermittelten  $G_{Ei}$  – Werte von 2 bis 8 in 23 Untersuchungen festgestellt wurde. Die Ursachen für die ermittelte Fischei-Toxizität werden zum einen in den hohen Salzgehalten der Abwässer liegen (Chlorid 9,5 – 14,6 g/ l und Sulfat 0,4 – 1,1g/ l). Zum anderen werden aber auch weitere Ursachen zur Toxizität beigetragen haben, da der Salzgehalt und die ermittelten Fischei-Toxizitäten nicht miteinander korrelieren. Anhand der vorliegenden chemischen Analysenergebnisse sind weitere Ursachen jedoch nicht eindeutig abzuleiten.

Bei der Messstelle 53 (Indirekteinleiter) wurden im Rahmen des Projektes in den drei untersuchten Proben sehr unterschiedliche Messergebnisse ermittelt ( $G_{Ei}$ =12, 48, > 48). Um die Ergebnisse zu validieren, wurden diese mit denen des StUA Hagen verglichen (Tabelle 4.1.2-1).

Tabelle 4.1.2-1: Vergleich der Messergebnisse aus dem StUA Hagen mit den Projektergebnissen

Datum Probenahme	StUA Hagen $G_L$	StUA Hagen $G_{Ei}$	Projekt $G_{Ei}$
22.02.2005	96	64	
20.04.2005	48	48	
18.05.2005	48	48	>32
23.06.2005	48	16	12
11.07.2005	32	32	
17.10.2005	48	64	>48
04.11.2005	48	96	
02.02.2006	24	24	
13.03.2006	24	48	
24.03.2006	32	128	
23.06.2006	24	48	
21.07.2006	48	24	

Aus der Tabelle 4.1.2-1 wird ersichtlich, dass die Messergebnisse des StUA Hagen für dieses Abwasser ebenfalls sehr unterschiedlich sind (Spanne  $G_{Ei}$  16 bis 128) und die Ergebnisse für den  $G_{Ei}$  zwischen beiden Laboren gut übereinstimmen. Die Toxizitätsspanne der Verdünnungsstufen beträgt 6. Die wechselnde Zusammensetzung des Abwassers führt zu den Unterschieden in der Toxizität. Ursächlich wird die

Toxizität auch in diesem Fall nur in einem geringen Umfang auf Salze in der Probe zurückzuführen sein (Chlorid + Sulfat: ca. 3 g/ l). Die Ursachen für die ermittelten Toxizitäten sind nicht geklärt. Im Abwasser werden jedoch regelmäßig hohe Stickstoff- und erhöhte Metallkonzentrationen gefunden (u.a. Quecksilber bis zu 2,4 µg/ l in 2005). Die Schwankungen sind jahreszeitunabhängig.

Die Ergebnisse des Leuchtbakterientestes ( $G_L$ -Werte) zeigen ebenfalls eine hohe Toxizität an. Es ist bei dieser Messstelle jedoch keine Parallelität zwischen den  $G_{Ei}$ -Werten und den  $G_L$ -Werten zu erkennen. Je nach Probenahmezeitpunkt zeigt der eine oder der andere Biotest eine höhere Toxizität an.

Bescheidwertüberschreitungen würden für die untersuchten Einleiter des Anhangs 22 unseren Berechnungen nach bei vier der 18 Einleiter vorliegen:

Messstelle 149: Diese Messstelle wurde im Untersuchungsvorhaben fünfmal untersucht. Jede der untersuchten Proben wies im Projekt eine Fischei-Toxizität auf ( $G_{Ei} = 6$  bzw. 12). Unter Berücksichtigung der Salzkorrektur (Berechnung gemäß der neuen Beschlussvorlage des Bund-Länder Arbeitskreises „Analytik“ zur Veränderung der AbwV, siehe auch Kapitel 4.5.2) wurde der Bescheidwert von 2 dabei zweimal überschritten. Um auch hier die Ergebnisse zu validieren, wurden diese mit den Ergebnissen des StUA Düsseldorf verglichen (Tabelle 4.1.2-2).

Tabelle 4.1.2-2: Vergleich der Messergebnisse aus dem StUA Düsseldorf mit den Projektergebnissen

Probe	StUA Ddorf $G_L$	StUA Ddorf $G_D$	StUA Ddorf $G_A$	StUA Ddorf $G_{Ei}$	Projekt $G_{Ei}$
1	4	8	4	6	6
2	4	4	4	6	6
3	6	6	6	12	12
4	4	6	6	8	6
5	3	8	8	6	12

Aus der Tabelle 4.1.2-2 wird ersichtlich, dass die Messergebnisse für den Fischeitest zwischen beiden Laboren gut übereinstimmen.

Die wechselnde Zusammensetzung des Abwassers führt zu den Unterschieden in der Toxizität. Ursächlich wird die Toxizität zum einen auf Salze im Abwasser zurückzuführen sein (Chlorid + Sulfat: 13,5 – 18,9 g/ l). Zum anderen enthält das Abwasser weiterhin viele andere Inhaltsstoffe, die ebenfalls in Summe zur Toxizität beitragen, u.a. Schwermetalle und organische Substanzen (u.a. 33 – 46 µg/ l Zink, 5 – 43 µg/ l Anilin).

Auch die Ergebnisse der anderen Bioteste (Leuchtbakterien-, Daphnien- und Algentest) zeigen eine erhöhte Toxizität an. Es ist bei dieser Messstelle jedoch keine Parallelität zwischen den Biotestergebnissen zu erkennen. Je nach Probenahmezeitpunkt zeigt der eine oder der andere Biotest eine höhere Toxizität an. Die höchste Toxizität wurde beim Fischeitest erfasst.

Messstelle 88 und 90: Die Messstelle 88 wurde 21-mal untersucht, es wurde einmal eine geringe Bescheidwertüberschreitung festgestellt ( $G_{Ei} = 3$ ). Die Messstelle 90 wurde viermal untersucht und dabei wurde der Bescheidwert von 2 zweimal überschritten ( $G_{Ei} = 4$ ). Die Salzkorrektur greift bei diesem Einleiter bei beiden Messstellen aufgrund der geringen Salzkonzentration ( $< 3$  g/ l) nicht.

Messstelle 183: Die Messstelle wurde fünfmal untersucht, in drei Fällen wurde der Bescheidwert ( $G_{Ei} = 2$ ) überschritten ( $G_{Ei} = 3$  bzw. 6). In diesen drei Fällen lag die Chloridkonzentration knapp über 3 g/ l (3,1 – 3,4 g/ l), so dass eine Salzkorrektur durchgeführt wurde. Letztendlich lag daher nur noch eine tatsächliche Bescheidüberschreitung vor. Anhand der vorliegenden chemischen Untersuchungsdaten ist neben dem Salzgehalt keine weitere Ursache für die Toxizität eindeutig abzuleiten.

## **Fazit**

Vielfach wiesen die untersuchten Abwässer, die unter den Anhang 22 fielen, eine Fischei-Toxizität auf, die zum Teil erheblich war. Die Toxizität war meist nicht auf den Fischeitest beschränkt, sondern es wurden auch in den anderen Biotesten erhöhte Toxizitäten nachgewiesen. Die Ursachen hierfür waren sehr unterschiedlich, zum Teil erhebliche Salzfrachten jedoch auch weitere Abwasserinhaltsstoffe wie z.B. Stickstoff- und Phosphorverbindungen, Metalle und PAK. Vor diesem Hintergrund sollten die Abwässer, die unter diesen Anhang fallen, auch weiterhin intensiv mit allen Biotesten untersucht werden.

### 4.1.3 Anhang 37 (Herstellung anorganischer Pigmente)

Es wurden Abwässer von vier verschiedenen Messstellen aus der Herstellung anorganischer Pigmente untersucht. Die Ergebnisse sind unauffällig und liegen im Bereich von 1 (keine Toxizität) bis 3 (geringe Toxizität, nur einmal ermittelt) bei fest gelegten Bescheidwerten von 3. Dementsprechend liegen keine Bescheidwertüberschreitungen vor.

Die Salzkonzentrationen war nur an der Messstelle 86 auffällig hoch, bei dieser Messstelle wurde mit einem  $G_{Ei}$ -Wert von 3 die höchste Toxizität ermittelt, parallel zum höchsten ermittelten Salzgehalt (11 g/ l) für diesen Anhang. Die Summe aus der Konzentration von Chlorid- und Sulfat-Ionen lag im Bereich von 4,8 bis 11 g/ l. Bei den anderen drei Messstellen lagen die Konzentrationen unterhalb von 3 g/ l.

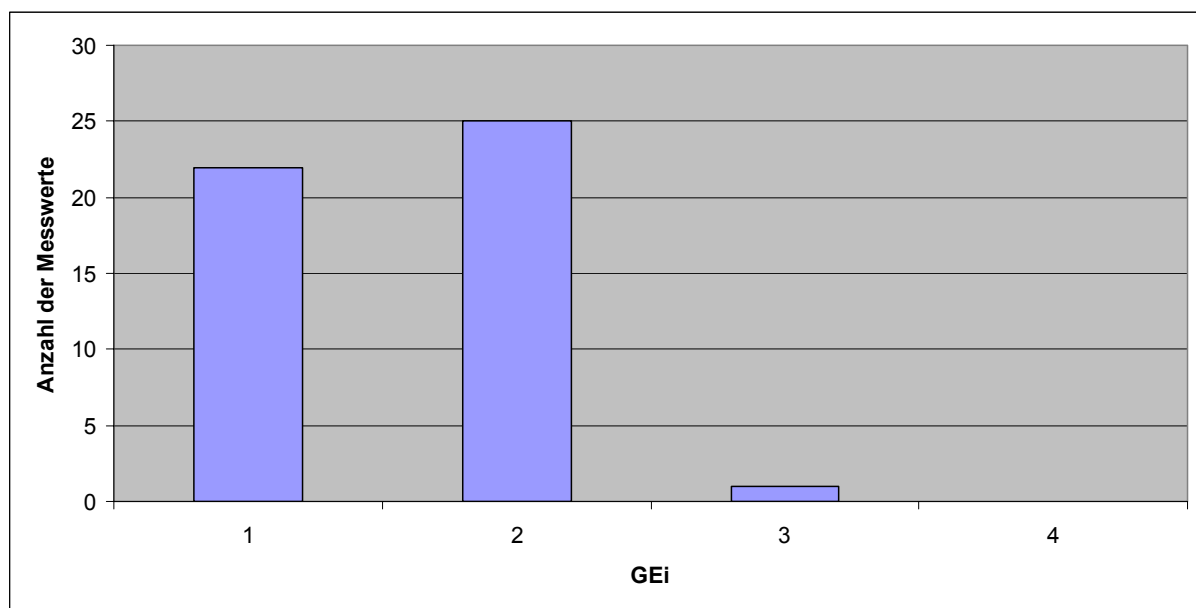


Abbildung 4.1.3-1: Messwerte von Anhang 37

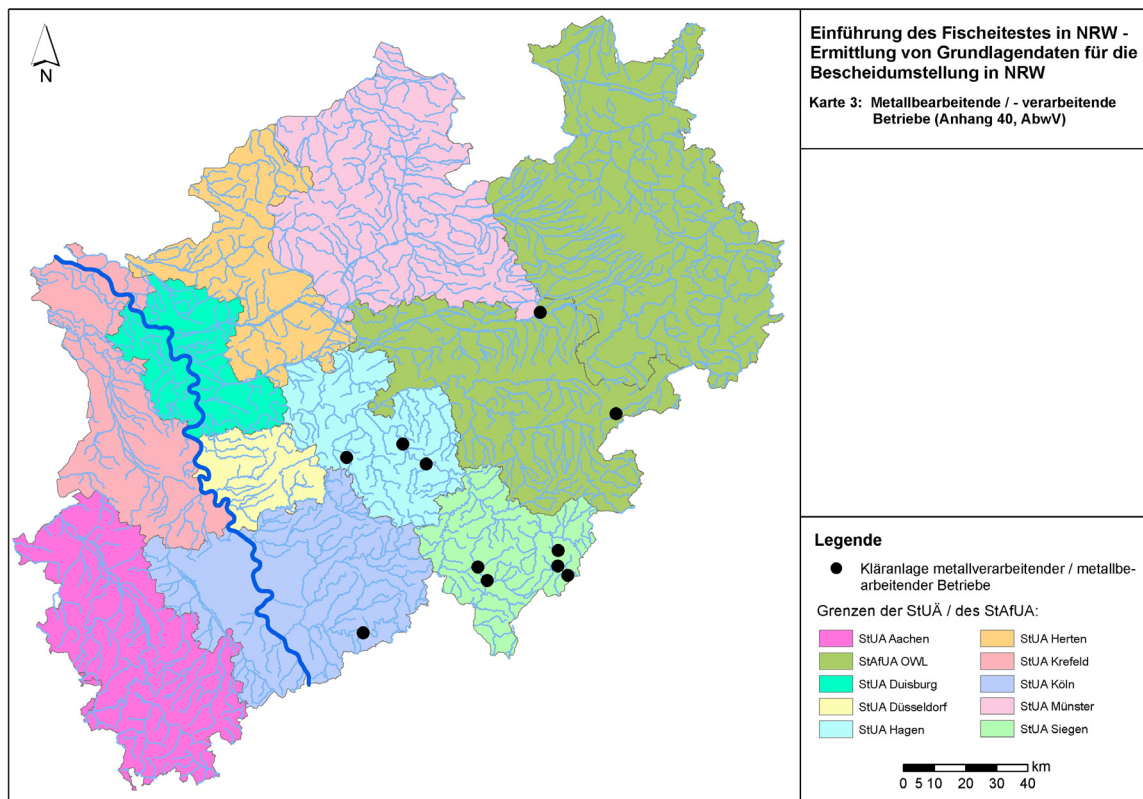
#### Fazit

Die untersuchten Abwässer waren bezogen auf die ermittelte Fischei-Toxizität wie auch hinsichtlich der Bescheidwerte unkritisch. Bei  $G_{Ei}$ -Werten  $\geq 3$  sollte die Untersuchungsfrequenz in Zukunft gegebenenfalls erhöht werden.



#### 4.1.4 Anhang 40 (Metallbearbeitung, Metallverarbeitung)

Es wurden 41 Abwasserproben von 11 verschiedenen Einleitern aus der Metallbe- und Metallverarbeitung untersucht (siehe Karte 4.1.4–1). Die  $G_{EI}$ -Werte liegen im Bereich von keiner oder geringer Toxizität (siehe Abbildung 4.1.4-1).



Karte 4.1.4–1: Lage der im Untersuchungsvorhaben untersuchten Messstellen des Anhang 40

Lediglich bei zwei Einleitern wurde jeweils einmal ein  $G_{EI}$ -Wert von 3 gemessen. (Messstelle 197: drei Fischeitests, Messstelle 198: zwei Fischeitests). Ursachen für die geringe Fischei-Toxizität konnten anhand der begleitenden chemischen Untersuchungen nicht abgeleitet werden. Weder wurden für die Fischeier relevante Schwermetallkonzentrationen noch erhöhte Salzkonzentrationen im Abwasser ermittelt. Bei allen Einleitern wurden die Bescheidwerte bzw. erklärten Werte eingehalten.

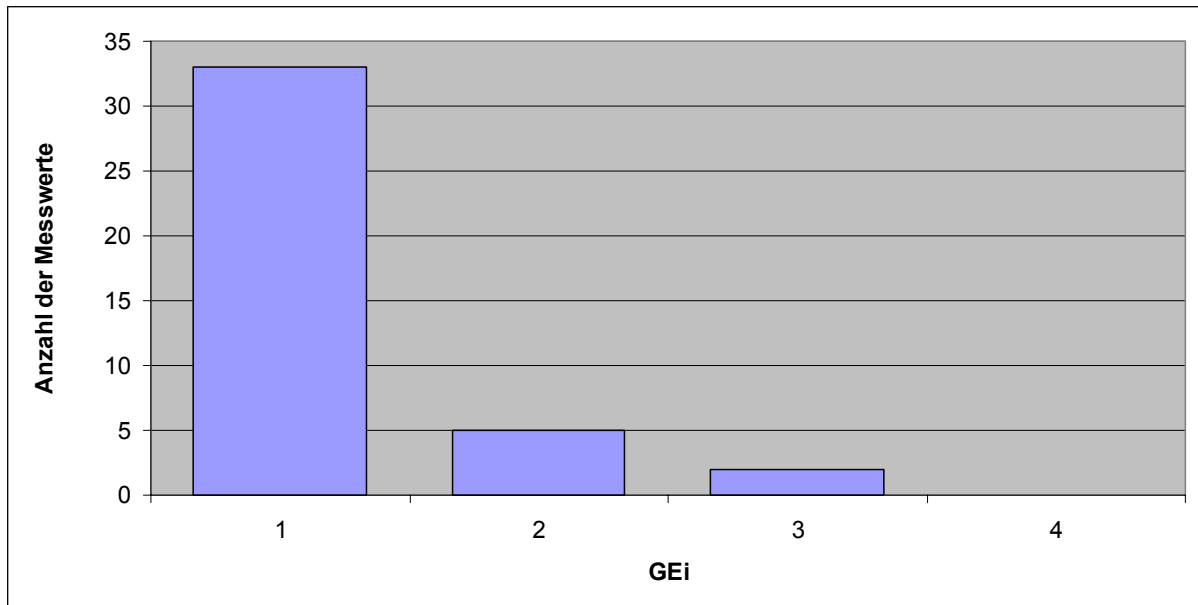


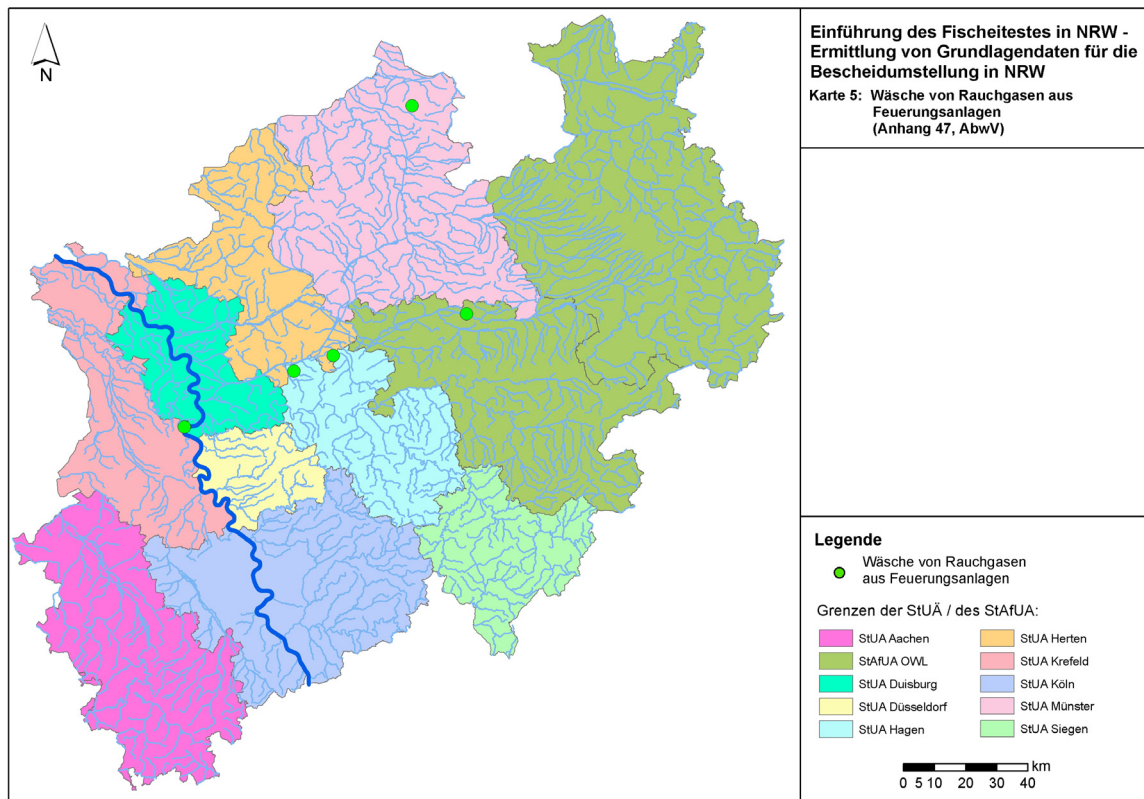
Abbildung 4.1.4-1: Messwerte von Anhang 40

### Fazit

Die untersuchten Abwässer waren bezogen auf die ermittelte Fischei-Toxizität wie auch hinsichtlich der Bescheidwerte unkritisch. Für diesen Anhang ist jedoch zu beachten, dass hier verschiedenste Herkunftsbereiche gebündelt sind, an die unterschiedliche Anforderungen an die Einleitungsstelle in das Gewässer – auch bzgl. der Fischeitoxizität – gestellt werden ( $G_{Ei}$  zwischen 2 und 6). Bei  $G_{Ei}$ -Werten  $\geq 3$  sollte die Untersuchungsfrequenz in Zukunft gegebenenfalls erhöht werden.

#### 4.1.5 Anhang 47 (Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen)

Es wurden 18 Abwässer von fünf verschiedenen Einleitern untersucht (siehe Karte 4.1.5–1). Die Ergebnisse liegen im Bereich zwischen  $G_{Ei}$  von 2 (geringe Toxizität) und  $G_{Ei}$  von 16 (hohe Toxizität, siehe Abbildung 4.1.5-1).



Karte 4.1.5–1: Lage der im Untersuchungsvorhaben untersuchten Messstellen des Anhang 47

Bei drei Einleitern wurde in allen untersuchten Proben jeweils ein  $G_{Ei}$  –Wert von 2 ermittelt, wohingegen bei der Messstelle 148 ( $G_{Ei}$  von 8, 12, 16) und bei der Messstelle 172 ( $G_{Ei}$  von 4 und 6) eine deutlich höhere Fischei-Toxizität festgestellt wurde.

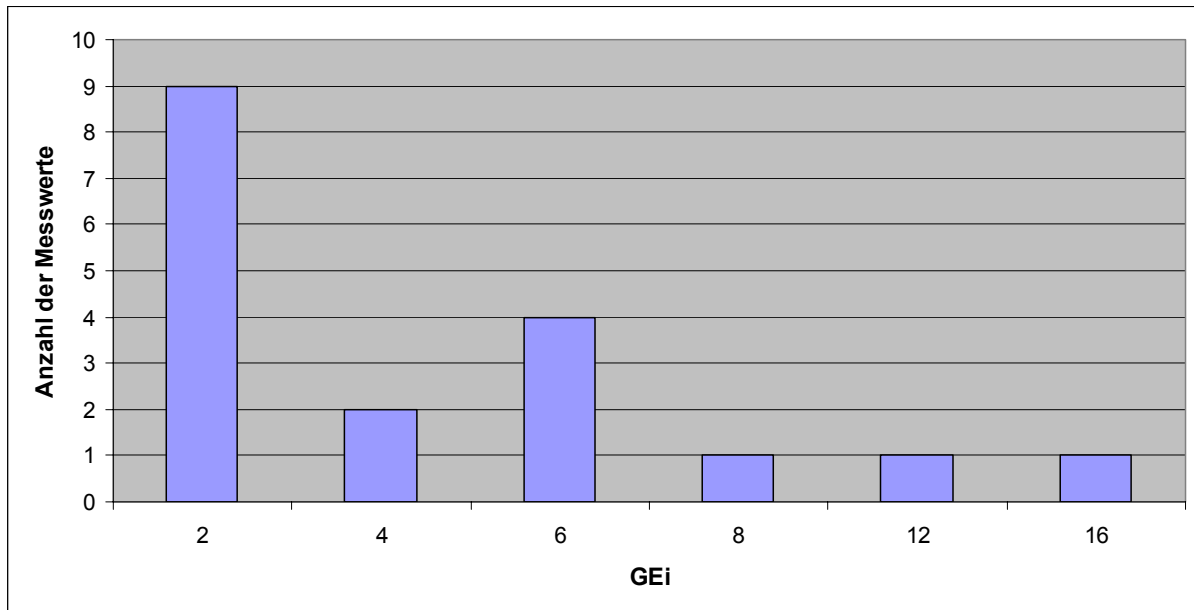


Abbildung 4.1.5-1: Messwerte von Anhang 47

Die Salzgehalte der Abwässer liegen im Bereich von 7,2 bis 29,4 g/l. Für diesen Anhang konnte eine deutliche Korrelation zwischen Salzkonzentration und Fischtoxizität ermittelt werden (siehe Abbildung 4.1.5-2). Inwieweit weitere Abwasserinhaltsstoffe ebenfalls zur Toxizität beigetragen haben, lässt sich anhand der vorliegenden Daten nicht abschließend beurteilen. Aussagen bezüglich anderer Bioteste sind für diesen Anhang nicht möglich, da parallele Biotestergebnisse nur in einem sehr geringen Umfang vorliegen.

Unter Berücksichtigung der Salzkorrektur wurden alle Grenzwerte eingehalten.

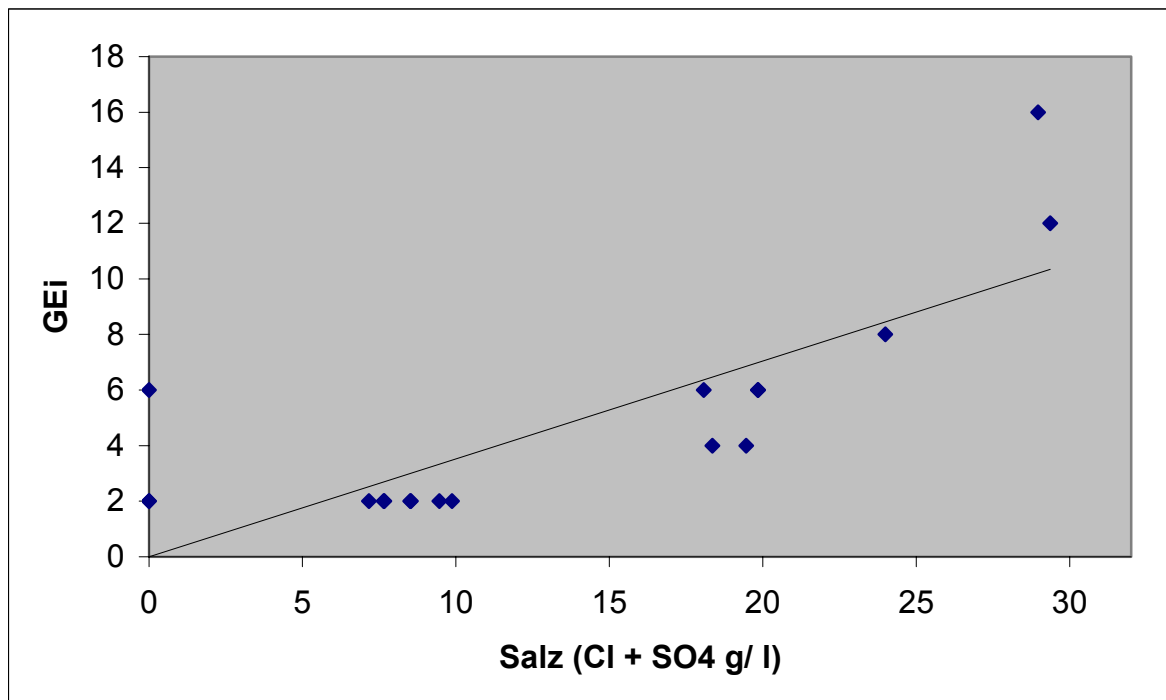


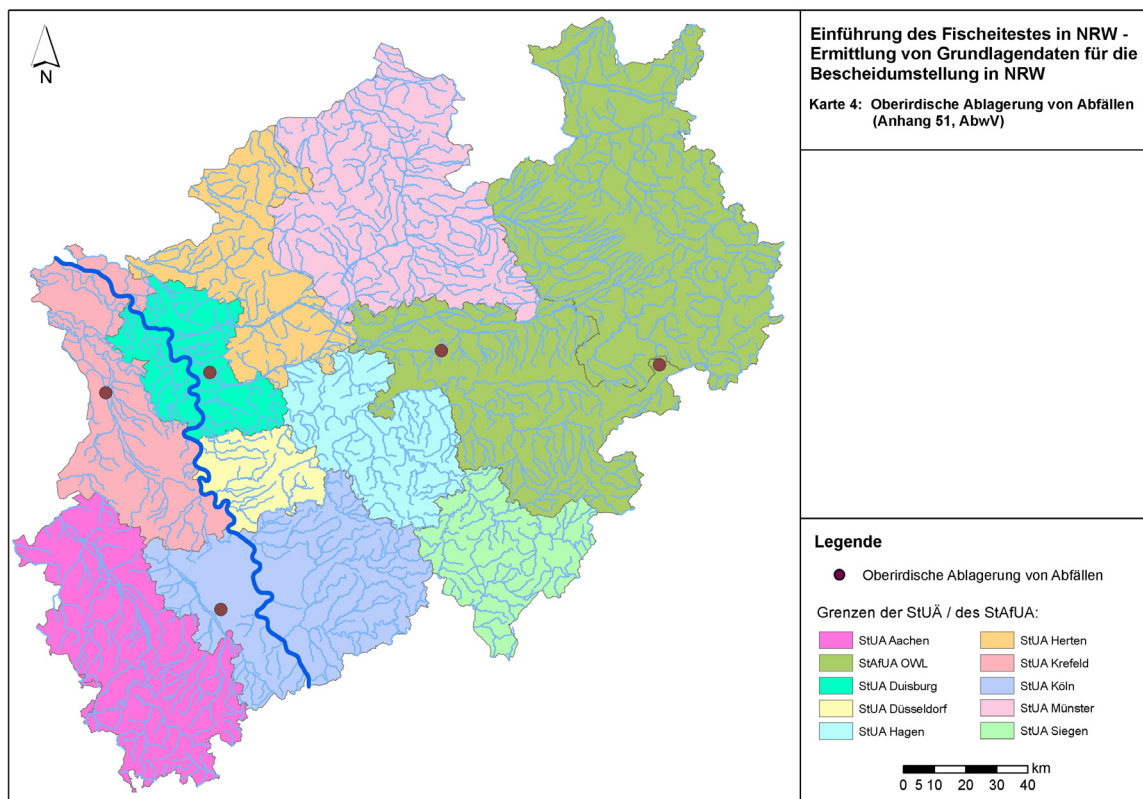
Abbildung 4.1.5-2: Fischei-Toxizität (Anhang 47) versus Salzkonzentration

### Fazit

Die untersuchten Abwässer waren bezogen auf die Bescheidwerte unkritisch, jedoch wurden deutliche Toxizitäten ermittelt, die meist mit einem erhöhten Salzgehalt einhergingen. Vor diesem Hintergrund sollten die Abwässer, die unter diesen Anhang fallen, weiterhin intensiv mit dem Fischeitest untersucht werden.

#### 4.1.6 Anhang 51 (Oberirdische Ablagerung von Abfällen)

Es wurden 26 Abwässer von fünf verschiedenen Deponien untersucht (siehe Karte 4.1.6–1). Die Ergebnisse liegen fast alle im Bereich von keiner bzw. geringer Toxizität (siehe Abbildung 4.1.6-1). Der mit Abstand höchste  $G_{Ei}$ -Wert von 32 wurde bei der Messstelle 48 ermittelt. Dieser Wert wurde in weiteren Untersuchungen bestätigt. Eine mögliche Erklärung hierfür sind die sehr hohen Chloridkonzentrationen in allen untersuchten Abwässerproben dieser Messstelle (zwischen 33,5 und 36,0 g/l) - im Gegensatz zu allen anderen Abwässern dieses Anhangs. Die Entstehungsgeschichte der Messstelle ist heute nicht mehr eindeutig nachvollziehbar, man geht jedoch davon aus, dass sie zu Kriegszeiten entstanden ist und dass dort Industrieschlacken deponiert worden sind. Aufgrund dieser besonderen Vorgeschichte hat diese Messstelle in Abstimmung mit den Behörden einen erklärten  $G_{Ei}$ -Wert von 64 und ist als Sonderfall zu betrachten.



Karte 4.1.6–1: Lage der im Untersuchungsvorhaben untersuchten Messstellen des Anhang 51

Die anderen untersuchten Deponieabwässer wiesen keine bis geringe Toxizitäten auf. Ein maximaler Wert von 3 wurde einmalig bei der Messstelle 166 gemessen.

Dies bedeutet eine Überschreitung des Bescheidwertes von 2. Ansonsten wurden die erklärten Werte bzw. die Bescheidwerte eingehalten.

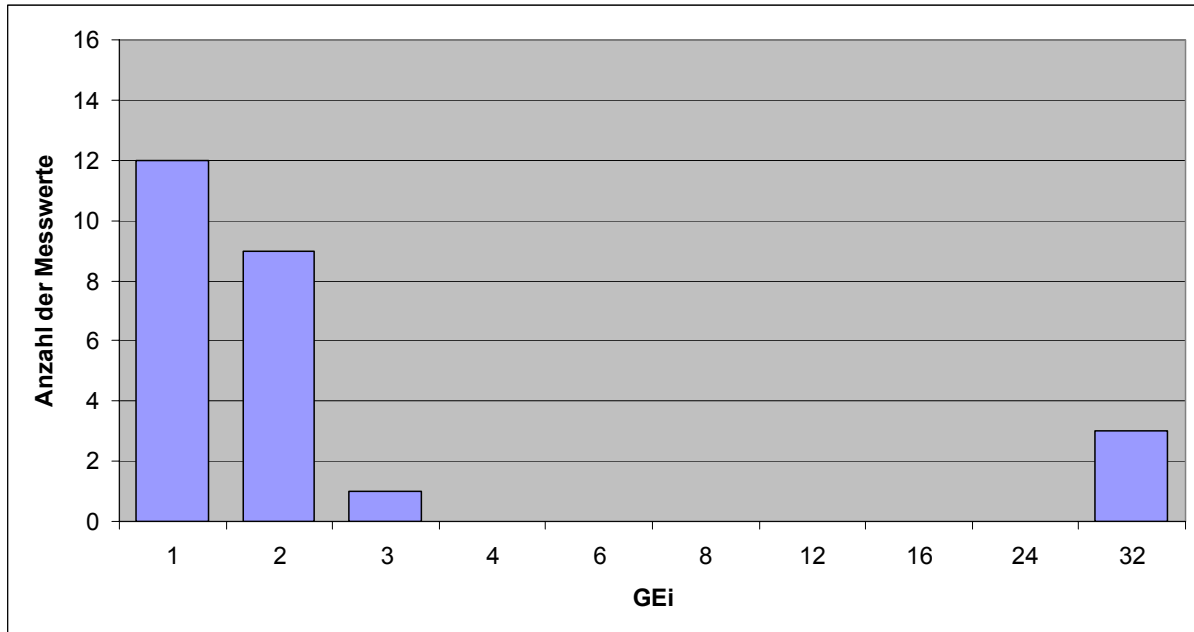


Abbildung 4.1.6-1: Messwerte von Anhang 51

### Fazit

Die untersuchten Abwässer waren bezogen auf die ermittelte Fischei-Toxizität wie auch hinsichtlich der Bescheidwerte meist unkritisch – ausgenommen der beschriebene Sonderfall. Bei  $G_{Ei}$ -Werten  $\geq 3$  sollte die Untersuchungsfrequenz gegebenenfalls erhöht werden.

## 4.2 Weitere untersuchte Einzelanhänge

Die Ergebnisse der restlichen Einzelanhänge sind in der Tabelle 4.2-1 dargestellt. Aufgeführt ist die Häufigkeit der  $G_{Ei}$ -Werte je Anhang.

Tabelle 4.2-1: Toxizitätsergebnisse zu weiteren untersuchten Einzelanhängen

Anhang	Bezeichnung	Anzahl der Messstellen	$G_{Ei}$ -Wert													
			1	2	3	4	6	8	12	16	24	32	48	96	128	
5	Herstellung von Obst- und Gemüseprodukten	1	9	1												
5	Herstellung von Hautleim, Gelatine und Knochenleim	1	3	1												
16	Steinkohleaufarbeitung	1					1									
20	Fleischmehlindustrie	1	3													
24	Eisen-, Stahl- und Tempergießerei	1	2													
26	Stein und Erden	1	2	2												
27	Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren sowie Altölaufarbeitung	2				1						3	2		1	1
29	Eisen- und Stahlherzeugung	1	2	1			1									
30	Sodaherstellung	1										6				
31	Wasseraufarbeitung, Kühlsystem, Dampferzeugung	2	4	1	1											
38	Textilherstellung, Textilveredelung	1	2	1												
39	Nichteisenmetallherstellung	1						1	3							
43	Herstellung von Chemiefasern, Folien und Schwammtuch nach dem Viskoverfahren sowie von Celluloseacetatfasern	1	3													
99	Keinem Anhang zuzuordnen	4	6	3								1	2			



Im Vergleich zu den in Kapitel 4.1. beschriebenen Ergebnissen liegt die Fischei-Toxizität auch bei den Abwässern der hier untersuchten Anhänge meist im Bereich keine oder geringe Toxizität. Höhere Toxizitäten wurden bei den Abwässern der Anhänge 27, 30, 39 sowie „99“ (Einleiter ist keinem Anhang zuzuordnen) ermittelt.

Bei Anhang 39 (Nichteisenmetallherstellung) wurden mittlere Toxizitäten ( $G_{EI}$ -Werte zwischen 8 und 12) ermittelt. Dagegen wurden bei den Anhängen 30 (Sodaherstellung) und 99 hohe Toxizitäten ( $G_{EI}$ -Werte bis 24 bzw. 32) festgestellt.

**Anhang 27** (Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren sowie Altölaufarbeitung) ist besonders auffällig. Hierbei wurde bei beiden untersuchten Messstellen bei jeder Messung der jeweils erklärte Wert überschritten. Die Salzkonzentrationen lagen immer unterhalb von 3 g/l. Bei der Messstelle 46 wurde konstant ein  $G_{EI}$ -Wert von 24 ermittelt. Ursachen der Fischei-Toxizität könnten die in den Abwasserproben nachgewiesenen Metalle (u.a. Arsen zwischen 20,8 – 88,4 µg/l, Nickel zwischen 55 – 880 µg/l sowie Kupfer bis zu 94 µg/l) und organische Verbindungen (u.a. Toluol zwischen 29 – 250 µg/l und Dichlormethan zwischen 32 und 980 µg/l) sein.

Der höchste gemessene  $G_{EI}$ -Wert im Untersuchungsvorhaben beträgt 128 und ist einer Anlage des Anhang 27 zuzuordnen. Es handelt sich hierbei um einen Indirekt-einleiter aus dem Emschergebiet – Messstelle 76, deren anfallendes Abwasser sich in der Zusammensetzung ständig ändert. Die  $G_{EI}$ -Werte liegen zwischen 4 und 128, was die größte im Projekt gemessene Spanne an ein und derselben Messstelle darstellt.

Es wurden bereits Gespräche zur Verminderung der Toxizität mit der Firma geführt. In der darauf folgenden Untersuchung sank der  $G_{EI}$ -Wert auf 32, was jedoch immer noch deutlich über dem erklärten Wert von 2 lag. Das Abwasser dieser Firma wird auch zukünftig auf den Parameter  $G_{EI}$  untersucht.

Bei dem **Anhang 29** (Eisen- und Stahlerzeugung) trat an der Messstelle 47 eine einmalige Überschreitung des erklärten Wertes auf. Bei dieser Überschreitung lag die höchste Salzkonzentration dieses Anhangs vor (4,41 g/l) und es wurde ein  $G_{EI}$ -Wert von 6 gemessen, der höchste gemessene Wert für Anlagen diesen Anhangs. Das StUA Hagen hat für diesen Einleiter in der Vergangenheit als maximalen Wert bereits

mehrfach einen  $G_{EI}$ -Wert von 12 ermittelt. Die Fischei-Toxizität korreliert bei diesem Einleiter mit der Salzkonzentration.

Bei dem **Anhang 31** (Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung) wurde einmal der erklärte Wert überschritten. Es handelt sich hierbei um die Messstelle 179 die aber nur dreimal untersucht worden ist.

Der **Anhang 39** (Nichteisenmetallherstellung) wird durch die Messstelle 77 repräsentiert. Die  $G_{EI}$ -Werte lagen in vier Untersuchungen zwischen 8 und 12 bei einem Bescheidwert von 4. Die Chloridkonzentrationen in den untersuchten Proben lagen zwischen 1,1 und 7,2 g/l, die Sulfatkonzentrationen nach Angaben der Firma zwischen 19 und 39 g/l (aus Kapazitätsgründen wurde durch das StUA-Labor nur die Chloridkonzentration des Abwassers bestimmt). Eine Bescheidüberschreitung lag unter Berücksichtigung der Salzkonzentration nur in einem Fall vor. Ursächlich für die Toxizität der Proben werden neben den Salzkonzentrationen auch in Kombination die Wirkung verschiedener Metalle (u.a. Arsen, Zink und Quecksilber), der Nitrit-Gehalt sowie weitere nur über Summenparameter wie CSB erfasste Substanzen gewesen sein (siehe Tabelle 4.2-2).

Tabelle 4.2-2: Ergebnisse der begleitenden chemischen Analytik für die Abwässer der Messstelle 77

Probe	G <sub>Ei</sub>	pH	Chlorid (g/l)	Sulfat (g/l)	CSB (mg/l)	Nitrit (mg/l)	As (µg/l)	Hg (µg/l)	Pb (µg/l)	Zn (µg/l)
1	8	7,7	4,0	30,0	47	0,35	58	0,2	< 5	60
2	12	7,6	11,1	36,0	51	0,44	81	0,2	< 5	80
3	12	8,0	7,2	39,0	33	0,26	110	0,2	< 5	60
4	12	8,0	4,8	19,0	48	0,26	36	< 0,2	47	370

In zukünftigen Untersuchungen wird bei diesem Einleiter seitens des StUA immer zusätzlich die Sulfatkonzentration untersucht werden, um Aussagen zu diesem für die Salzkorrektur hier wesentlichen Parameter treffen zu können.

### 4.3 Multiple Anhänge

Der Begriff „Multiple Anhänge“ bedeutet, dass die Anlagen keinem Einzelanhang zuzuordnen sind („Mischabwässer“). Deshalb werden sie gesondert betrachtet. Detaillierte Aussagen bzgl. eines kausalen Zusammenhangs zwischen Abwasseranteilen einer Anhangsnummer können nicht getroffen werden bzw. sind lediglich nur Vermutungen. Jedoch ist auffällig, dass die Abwässer die u.a. auch den Anhängen 22 und 51 zuzuordnen sind – ähnlich wie die Abwässer der Einzelanhänge - eher erhöhte Toxizitäten aufweisen als Abwässer, die anderen Anhängen zuzuordnen sind. Die Tabelle 4.3-1 stellt die Häufigkeit der  $G_{EI}$ -Werte für jeden multiplen Anhang dar.

Tabelle 4.3-1: Multiple Anhänge

Anhang	Bezeichnung	Anzahl der Messstellen	$G_{EI}$ -Werte											
			1	2	3	4	6	8	12	16	24	32		
1 22	Häusliche und kommunale Abwässer Chemische Industrie	1	7	27										
1 38	Häusliche und kommunale Abwässer Textilherstellung, Textilveredlung	1	4											
19 22	Zellstoffherzeugung Chemische Industrie	1	16	4										
22 31	Chemische Industrie Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung	4	7	4	1									
22 37	Chemische Industrie Herstellung anorganischer Pigmente	1	8	8	1									
23 51	Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen Oberirdische Ablagerung von Abfällen	1	1	4	2		1							
31 37	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung Herstellung anorganischer Pigmente	1	9	1										

Anhang	Bezeichnung	Anzahl der Mess- stellen	G <sub>Ei</sub> -Werte											
			1	2	3	4	6	8	12	16	24	32		
31	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung													
47	Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen	1	13	1										
33	Wäsche von Abgasen aus der Verbrennung von Abfällen	2		5	1									
47	Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen													
1	Häusliche und kommunale Abwässer													
22	Chemische Industrie	1	1	15										
31	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung													
1	Häusliche und kommunale Abwässer													
31	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung	1	3											
99	Keinem Anhang zuzuordnen													
1	Häusliche und kommunale Abwässer													
51	Oberirdische Ablagerung von Abfällen	1	3		1									
99	Keinem Anhang zuzuordnen													
31	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung													
36	Herstellung von Kohlenwasserstoffen	1						1						
41	Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralstoffen													
31	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung													
39	Nichteisenmetallherstellung	1	3											
40	Metallbearbeitung, Metallverarbeitung													
1	Häusliches und kommunales Abwasser													

Anhang	Bezeichnung	Anzahl der Messstellen	G <sub>Ei</sub> -Werte											
			1	2	3	4	6	8	12	16	24	32		
22 31 49	Chemische Industrie Wasseraufarbeitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung Mineralölhaltiges Abwasser	1											1	1
1 22 31 40 43	Häusliches und kommunales Abwasser Chemische Industrie Wasseraufarbeitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung Metallbearbeitung, Metallverarbeitung Herstellung von Chemiefasern, Folien und Schwammtuch nach dem Viskoseverfahren sowie von Celluloseacetatfasern	1	4											
26 31 34 40 51	Steine und Erden Wasseraufarbeitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung Herstellung von Bariumverbindungen (außer Kraft seit 21.03.97) Metallbearbeitung, Metallverarbeitung Oberirdische Ablagerung von Abfällen	1	7	2										

Der größte Teil der Ergebnisse der oben genannten Anhänge liegt im Bereich zwischen einem G<sub>Ei</sub>-Wert von 1 bis 12. Besonders auffallend ist die Messstelle 71, eine Kombination von Anhang 1 (Häusliches und kommunales Abwasser), 22 (Chemische Industrie), 31 (Wasseraufarbeitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung) und 49 (Mineralölhaltiges Abwasser), mit G<sub>Ei</sub>-Werten von 24 und 32. Dies sind die höchsten Toxizitäten bei Anlagen mit multiplen Anhängen. Bereits bei dem Einzelanhang 22 wurden hohe G<sub>Ei</sub> Werte (G<sub>Ei</sub> bis zu > 48) gemessen (siehe Kapitel 4.1.2). Der Anhang 49 wurde als Einzelanhang nicht untersucht, da nach AbwV kein Fischeitertest gefordert ist.

Es ist jedoch möglich, dass das mineralöhlhaltige Abwasser ebenfalls zu diesen hohen  $G_{Ei}$ -Werten beigetragen hat. Um dies abzuklären, sollten zukünftig Untersuchungen von Abwässern, die nur dem Anhang 49 zugeordnet werden, durchgeführt werden. Im Rahmen des Untersuchungsvorhabens war dies leider aus zeitlichen Gründen nicht mehr möglich.

An vier verschiedenen Messstellen mit multiplen Anhängen liegen insgesamt Überschreitungen der erklärten Werte bzw. der Bescheidwerte vor. Sehr auffällig ist hierbei die Messstelle 71, die den oben genannten Anhängen 1, 22, 31 und 49 unterliegt, wobei nach AbwV lediglich bei Anhang 22 ein  $G_{Ei}$ -Wert von 2 gefordert wird. Die Firma hat sich mit einem  $G_{Ei}$ -Wert von 2 erklärt. Das Abwasser wurde zweimal untersucht. Bei beiden Untersuchungen wurde unter Berücksichtigung der Salzkorrektur eine Bescheidwert-Überschreitung festgestellt. Bei dieser Messstelle wird zukünftig die Fischei-Toxizität regelmäßig überprüft.

Das Abwasser der Messstelle 96 (Anhang 22 und 37) wurde 17 mal untersucht. Dabei wurde einmal der Bescheidwert von 2 überschritten ( $G_{Ei}$ -Wert = 3).

Bei der Messstelle 181, die den Anhängen 23 (Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen) und 51 (Oberirdische Lagerung von Abfällen) unterliegt, wurden acht Untersuchungen durchgeführt, wovon der Bescheidwert von 2 dreimal überschritten wurde ( $G_{Ei}$ -Werte: 3, 6, 3). Die Chloridkonzentration liegt unter 3 g/l.

Bei der Messstelle 74, die den Anhängen 22 (Chemische Industrie) und 31 (Wasseraufarbeitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung) unterliegt, wurde in vier Untersuchungen eine Überschreitung ( $G_{Ei} = 3$ ) des erklärten Wertes von 2 festgestellt.

### **Fazit**

Bei den Abwässern, die multiplen Anhängen zuzuordnen sind, wiesen im Untersuchungsvorhaben bevorzugt die Abwässer eine erhöhte Toxizität auf, bei denen bereits die Einzelanhänge auffällig waren (u.a. Anhang 22 und 51). Diesen sollte zukünftig, ebenso wie Anhang 49, eine erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden.

#### **4.4 Vergleich mit anderen Biotestergebnissen**

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus dem Fischeitest mit Ergebnissen aus dem Fischttest und dem Leuchtbakterientest verglichen. Ausgewählt wurde der Fischttest, da dieser durch den Fischeitest in der Abwasserverordnung und im Abwasserabgabengesetz ersetzt wurde sowie der Leuchtbakterientest, da hierfür die meisten parallel erhobenen Daten vorliegen.

##### **4.4.1 Vergleich $G_{Ei}$ / $G_F$**

Aus Tierschutzgründen wurde ein Testverfahren gesucht, das den Fischttest ersetzen konnte. Untersuchungen im Zusammenhang mit der Normung des Fischeitests haben gezeigt, dass beide Testverfahren eine gute Vergleichbarkeit in Hinblick auf die Sensitivität gegenüber vielen Abwässern besitzen. Erste Erfahrungen aus 2004 in den Staatlichen Umweltämtern haben jedoch auch gezeigt, dass die Ergebnisse beider Testverfahren nicht in jedem Fall zur selben G-Stufe führen müssen. Daher sollte im Untersuchungsvorhaben überprüft werden, inwieweit eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

Da mit Einführung des Fischeitestes in die Abwasserverordnung und das Abwasserabgabengesetz im Jahre 2005 in den staatlichen Laboren der Umweltverwaltung NRW aus Tierschutzgründen der Fischttest abgeschafft wurde, ist kein direkter Vergleich der Ergebnisse mehr möglich. Jedoch ist ein indirekter Vergleich der Ergebnisse beider Verfahren pro untersuchter Messstelle in den verschiedenen Untersuchungszeiten möglich. In Tabelle 4.4.1-1 sind die uns bekannten Ergebnisse (dargestellt über die Spannweiten der Messwerte) für beide Testverfahren von 30 untersuchten Messstellen nebeneinander gestellt. Es sind nur die Messstellen aufgeführt, für die Ergebnisse vom Fisch- und vom Fischeitest vorliegen.



Tabelle 4.4.1-1: Gegenüberstellung der Ergebnisse von Fisch- und Fischeitest

Einleiter Nr.	GF (1998 - 2003)	GEi (2005- 2006)
27	1-2	1
38	1 bis 6	12
39	< 24 bis 48	24
43	2 bis 384	1
51	16	1-4
52	12	2
60	6	2 bis 3
61	3	1
72	3 bis 6	1 bis 2
73	6	1
74	2 bis 3	2 bis 3
75	2 bis 3	< 8 bis 32
83	2 bis 3	1 bis 2
84	2 bis 4	2 bis 6
85	1 bis 3	1 bis 2
86	2	1 bis 3
87	2 bis 3	1 bis 2
88	2	1 bis 3
89	2	1 bis 3
92	1 bis 2	1 bis 2
93	1 bis 2	1 bis 2
96	1 bis 2	1 bis 2
95	1 bis 2	1 bis 2
96	1 bis 3	1 bis 3
99	1 bis 2	1 bis 2
149	2 -4	6 bis 12
150	2-3	1
170	1 bis 12	2
196	3 - 6	1 bis 2
197	3	1 bis 3

Bei der Bewertung und dem Vergleich von Ergebnissen, die mit biologischen Testsystemen erzielt wurden, muss berücksichtigt werden, dass diese Tests einer natürlichen Variabilität unterliegen. Diese hängt vor allem vom verwendeten Testverfahren und dem verwendeten Testorganismus ab. Betrachtet man nun vergleichend die hier dargestellten Spannweiten der Ergebnisse und geht man davon aus, dass Abweichungen von bis zu zwei Verdünnungsstufen der normalen Variabilität von Biotesten entsprechen sowie dass sich die Zusammensetzung der Abwasserinhaltsstoffe der jeweiligen Einleiter nicht maßgeblich verändert hat, liegt für ca. 70% der Messstellen eine ähnliche Toxizität in beiden Testverfahren vor. Bei den restlichen Messstellen weist zum Teil der Fischeitest, zum Teil der Fischtest eine höhere Toxizität auf. Diese Verteilung entspricht nahezu den Ergebnissen der Untersuchung von Ratte und Hammers-Wirtz (2003) sowie den Ergebnissen von Meinelt et al. (2005). Ratte und Hammers-Wirtz (2003) haben in einer Untersuchung für das Umweltbundesamt die Ergebnisse vom akuten Fischtest mit denen des akuten Fischembryontest (Einzelstoffprüfungen!) miteinander verglichen. Sie kamen zu dem Schluss, dass die beiden Testverfahren im Schnitt ähnliche Ergebnisse ergeben, doch dass es in Einzelfällen deutliche Unterschiede geben kann.

Meinelt et al. (2005) haben Kraftwerksabwässer im Fischeitest sowie im Fischtest untersucht. In 61% der Proben ergaben beide Testverfahren die gleiche Verdünnungsstufe, in 28% der Proben weichen die Testergebnisse nur um eine Verdünnungsstufe voneinander ab.

## **Fazit**

Für Bescheidumstellungen ist eine Übernahme der Werte vom Fischtest aus den jeweiligen Abwasserverordnungen normalerweise unkritisch, da die Ergebnisse beider Testverfahren bei Berücksichtigung der Salzbelastung im Regelfall ähnlich sind. Jedoch sollten diese Werte nach einer gewissen Zeit mit den tatsächlichen Erfahrungen aus der Praxis abgeglichen werden. Sollten für einen Anhang regelmäßig deutlich niedrigere oder höhere Toxizitäten im Fischeitest festgestellt werden, sollte gegebenenfalls der Wert für den Fischei-Test in den jeweiligen Anhängen der Abwasserverordnungen überarbeitet werden.

### **4.4.2 Vergleich $G_{Ei}/G_L$**

Im Gegensatz zum Vergleich der Ergebnisse vom Fischeitest mit denen des Fischtestes, bei denen die Ergebnisse einer trophischen Ebene miteinander verglichen wurden, handelt es sich beim Leuchtbakterientest und beim Fischeitest um Bioteste verschiedener trophischer Ebenen. Bakterien und Fische bzw. Fischeier weisen aufgrund ihrer unterschiedlichen Natur bzw. Struktur unterschiedliche Empfindlichkeiten gegenüber Substanzen auf, was sich die Pharmaindustrie auch bei der Entwicklung von Antibiotika zunutze macht. Vor diesem Hintergrund wird keine Korrelation zwischen den Biotestergebnissen von Fischeitest und Leuchtbakterientest erwartet. Jedoch sollte anhand von vorhandenen Ergebnissen überprüft werden, in wieviel Prozent der Fälle eine Toxizität im Fischeitest parallel zu einer Toxizität im Leuchtbakterientest auftritt.

In 152 Proben lagen neben den Fischeitestuntersuchungen parallel Leuchtbakterientestergebnisse vor (siehe Anhang IV). In knapp 35% der Untersuchungen wurde parallel zur Fischei-Toxizität ein  $G_L \geq 3$  ermittelt. Hohe Fischei-Toxizitäten gingen nicht immer mit hohen Leuchtbakterientoxizitäten einher, wie auch hohe Leuchtbakterientoxizitäten nicht mit hohen Fischei-Toxizitäten einhergingen.

## Fazit

Die in den Abwasserverordnungen aufgenommenen Biotestverfahren (Leuchtbakterientest, Daphnientest, Algentest und Fischeitest) stehen stellvertretend für die unterschiedlichen trophischen Ebenen eines Ökosystems und zeigen eine deutlich unterschiedliche Sensitivität gegenüber möglicherweise toxischen Abwasserinhaltsstoffen. Vor diesem Hintergrund ist aus Sicht der Autoren vor allem bei wechselnder Zusammensetzung der Abwässer der Ersatz eines Biotestverfahrens durch einen Biotest einer anderen trophischen Ebene in einem Abwasserbescheid nicht sinnvoll.

## 4.5 Salzhaltige Abwässer

Die Einleitung von salzhaltigen Abwässern kann zu spürbaren Veränderungen in der Besiedlung der Gewässer führen. So finden sich zum Beispiel in der Lippe ab Hamm mit einsetzender Salz- und Abwasserbelastung einerseits Neozoen (z.B. der Flohkrebs *Gammarus tigrinus*) und abwassertolerante Arten wie auch eine Abnahme der Besiedlung (LUA 2000). Vor diesem Hintergrund ist aus Sicht des Gesetzgebers Salz in Abwässern so weit wie möglich zu begrenzen.

Aufgrund der bestehenden Toxizität von Salzen gegenüber Organismen hat der Gesetzgeber – als Entgegenkommen für die Einleitungen aus bestehenden Anlagen und in Absprache mit den Ländern - in der AbwV die Salzkorrektur zugelassen. Dadurch erlaubt der Gesetzgeber jedoch gleichzeitig, dass hohe Konzentrationen anderer schädlicher Wasserinhaltsstoffe nicht in der Konzentration, in der sie in der festgesetzten Verdünnungsstufe vorliegen, berücksichtigt werden, sondern erst in einer der Salzkorrektur entsprechenden hohen Verdünnung in Betracht gezogen werden.

An dem Begriff Salzkorrektur entzündeten sich - gerade bei schwer zu interpretierenden Biotest-Ergebnissen - immer wieder Diskussionen. Die hier im Weiteren vorgestellten Ergebnisse sind Hintergrundinformationen die als Diskussionshilfe dem Vollzug zur Verfügung gestellt werden sollen. Es ist aber in keiner Weise beabsichtigt und gewollt, die Diskussion um eine veränderte Berechnung der Salzkorrektur neu anzufachen.

Vor dem oben genannten Hintergrund sollte in diesem Vorhaben die Toxizität verschiedener Schwermetallsalze, Erdalkali- und Alkalimetallensalze beleuchtet werden – auch vor dem Hintergrund der bekannten unterschiedlichen Toxizität von Chlorid- und Sulfatsalzen. Hierfür wurden Einzelstoffversuche mit diversen Salzen durchgeführt (siehe Kapitel 4.5.1).

Weiterhin wurde aufgrund diverser Probleme im Vollzug im Umgang mit der Salzkorrektur eine Beschlussvorlage durch den Bund-Länder Arbeitskreis „Analytik“ zur Veränderung der AbwV erarbeitet. Dieser neue Vorschlag wird in Kapitel 4.5.2 beleuchtet, zumal er als Grundlage für alle Berechnungen der Salzkorrektur im Rahmen dieses Vorhabens gewählt worden ist. Ferner werden die erhobenen Toxizitätsergebnisse ( $G_{Ei}$ ) den ermittelten Sulfat- und Chloridkonzentrationen gegenüber gestellt.

#### 4.5.1 Einzelstoffversuche mit diversen Salzen

Es wurden seitens des StUA Köln Fischei-Tests mit folgenden Chlorid- und Sulfat-Salzen der Alkali- und Erdalkali-Metallsalze durchgeführt:

- $\text{CaSO}_4$
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{SO}_4$
- $\text{KCl}$
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{NaCl}$

Weiterhin wurden folgende Schwermetallsalze untersucht

- $3 \text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CdCl}_2$
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuCl}_2$
- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{ZnCl}_2$

Calciumsulfat war für die Testdurchführung nicht ausreichend löslich, so dass mit dieser Substanz keine Versuche durchgeführt werden konnten. Pro Substanz wurden mindestens fünf Fischeitests gemäß DIN 38415 T6 durchgeführt.

Die ermittelten  $\text{EC}_{50}$ -Werte bzw. deren Spannen (siehe Tabellen 4.5.1-1 und 4.5.1-2) zeigen die bereits im Validierungspapier genannte höhere Toxizität der Chloridsalze gegenüber den Sulfatsalzen. Die Toxizität der Schwermetallsalze ist erwartungsgemäß deutlich höher als die der Alkali und Erdalkali-Salze.

Tabelle 4.5.1-1: Ergebnisse der Toxizitätsprüfungen (EC<sub>50</sub>) für Alkali- und Erdalkali-Metallsalze auf *Danio rerio*, Angabe der Mittelwerte und Spannweiten (bezogen auf das Kation)

EC <sub>50</sub> (48 h)	g M <sup>+</sup> /l (Min-Max)	Anzahl Versuche
<b>CaCl<sub>2</sub> * 2 H<sub>2</sub>O</b>	3,61 (3,45 – 3,76)	5
<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	11 (-)	5
<b>KCl</b>	3,3 (3,02 – 3,62)	5
<b>MgSO<sub>4</sub> * 7 H<sub>2</sub>O</b>	4,04 (3,78 – 4,28)	5
<b>MgCl<sub>2</sub> * 6 H<sub>2</sub>O</b>	1,67 (1,59 – 1,74)	5
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	7,59 (5,98 – 14,36)	5
<b>NaCl</b>	2,13 ((2,01 – 2,31)	5

Bei den Alkali- und Erdalkalimetallsalzen ist vor allem das Chlorid toxizitätsbestimmend – dies ist auch gut an der Toxizitätsreihe zu erkennen. Gemäß den Toxizitätsprüfungen (EC<sub>50</sub>) ergibt sich - bezogen auf die Kationen - folgende Toxizitätsreihe (Substanzen sind in der Reihenfolge abnehmender Toxizität aufgeführt):

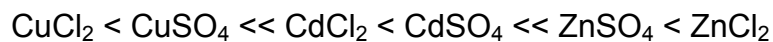
MgCl<sub>2</sub> < NaCl < KCl < CaCl<sub>2</sub> < MgSO<sub>4</sub> < Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tabelle 4.5.1-2: Ergebnisse der Toxizitätsprüfungen (EC<sub>50</sub>) für Schwermetall-Salze auf *Danio rerio*, Angabe der Mittelwerte und Spannweiten (bezogen auf das Kation)

EC <sub>50</sub> (48 h)	mg M <sup>+</sup> /l (Min-Max)	Anzahl Versuche
<b>3 CdSO<sub>4</sub>* 8 H<sub>2</sub>O</b>	23,2 (13,3 – 30,1)	10
<b>CdCl<sub>2</sub></b>	17,6 (13,7 – 27,1)	5
<b>CuSO<sub>4</sub>* 5 H<sub>2</sub>O</b>	0,45 (0,40 – 9,52)	9
<b>CuCl<sub>2</sub></b>	0,36 (0,33 – 0,39)	5
<b>ZnSO<sub>4</sub> * 7 H<sub>2</sub>O</b>	97,5 (66 – 149)	14
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	113,5 (97 – 155)	10

Bei den Schwermetallen sind dagegen vor allem die Schwermetall-Kationen toxi-  
tätsbestimmend. Dies ist zum einen an der deutlich höheren Toxizität der Schwere-  
metallsalze gegenüber Alkali- und Erdalkalisalzen zu erkennen, wie auch an der Tatsa-  
che, dass sich die Toxizitätsspannen der Chlorid- und Sulfatsalze für ein Schwere-  
metall meist überlappen (siehe Tabelle 4.5.1-2).

Gemäß den Toxizitätsprüfungen ( $EC_{50}$ ) ergibt sich für die Schwermetalle - bezogen  
auf die Kationen - folgende Toxizitätsreihe (Substanzen sind in der Reihenfolge ab-  
nehmender Toxizität aufgeführt):



Die höhere Toxizität der Chloridsalze drückt sich zumeist in einem steileren Verlauf  
der Hemmungskurve aus. Beispielhaft sind im Weiteren die Ergebnisse aus den Ver-  
suchen mit Magnesium und Kupfer grafisch aufgeführt (siehe Abbildungen 4.5.1-1 –  
4.5.1-4). Anhand der Grafiken lässt sich gut erkennen, dass die Toxizität der Chlorid-  
und Sulfatsalze für die Schwermetalle deutlich näher beieinander liegt als bei den  
(Erd)Alkali-Metallen.

**Fazit:**

Die Toxizität der untersuchten Salze war sehr unterschiedlich und im Fall der Alkali-  
metalle und Erdalkalimetalle maßgeblich durch die Anionen bestimmt (Chlorid zeigt  
eine deutlich höhere Toxizität als das Sulfat). Im Fall der Schwermetallsalze waren  
dagegen die Kationen toxi-  
tätsbestimmend. Letztendlich bedeutet dies im Falle des  
Vorkommens von Schwermetallen in Abwässern, dass deren Toxizität durch die  
Salzkorrektur, vor allem bei hohen Sulfatkonzentrationen, „maskiert“ wird.



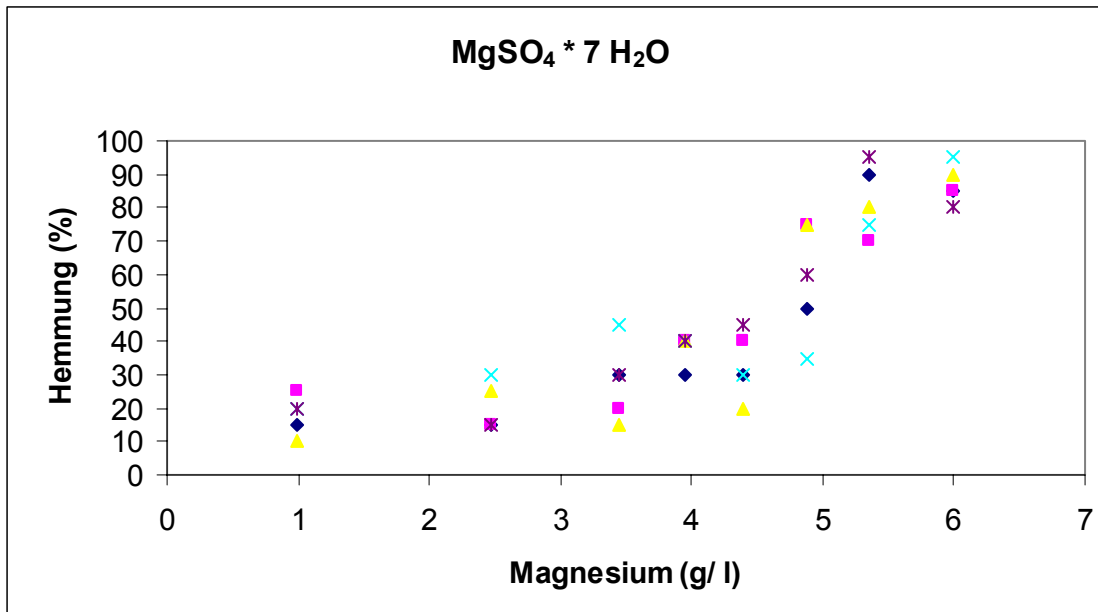


Abb. 4.5.1-1: Darstellung der Toxizität für Magnesiumsulfat

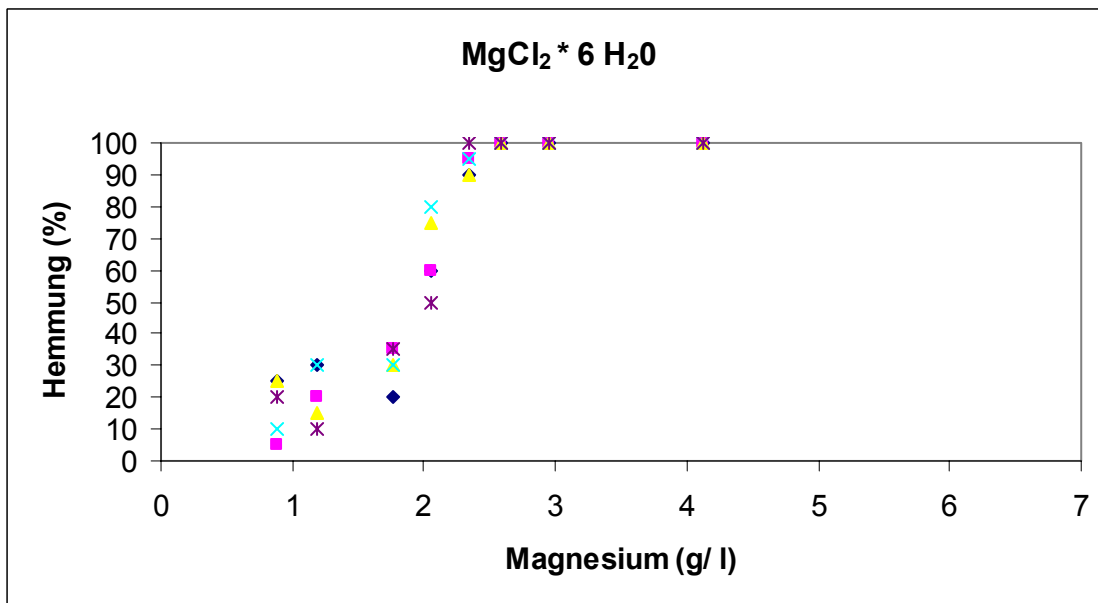


Abb. 4.5.1-2: Darstellung der Toxizität für Magnesiumchlorid

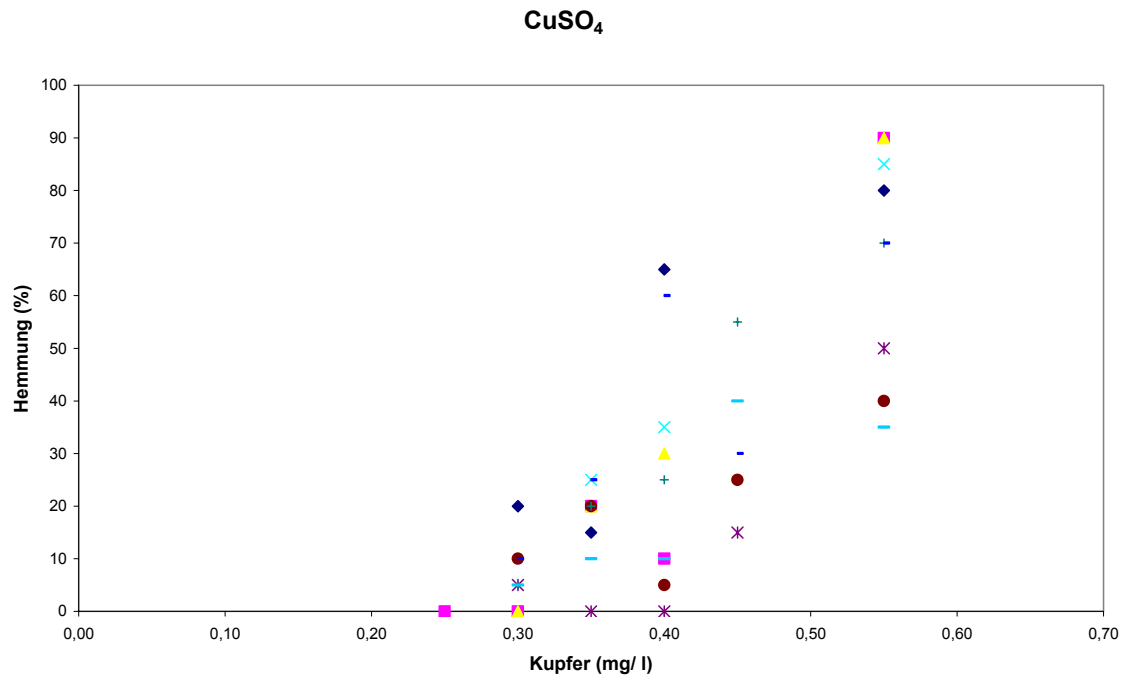


Abb. 4.5.1-3: Darstellung der Toxizität für Kupfersulfat

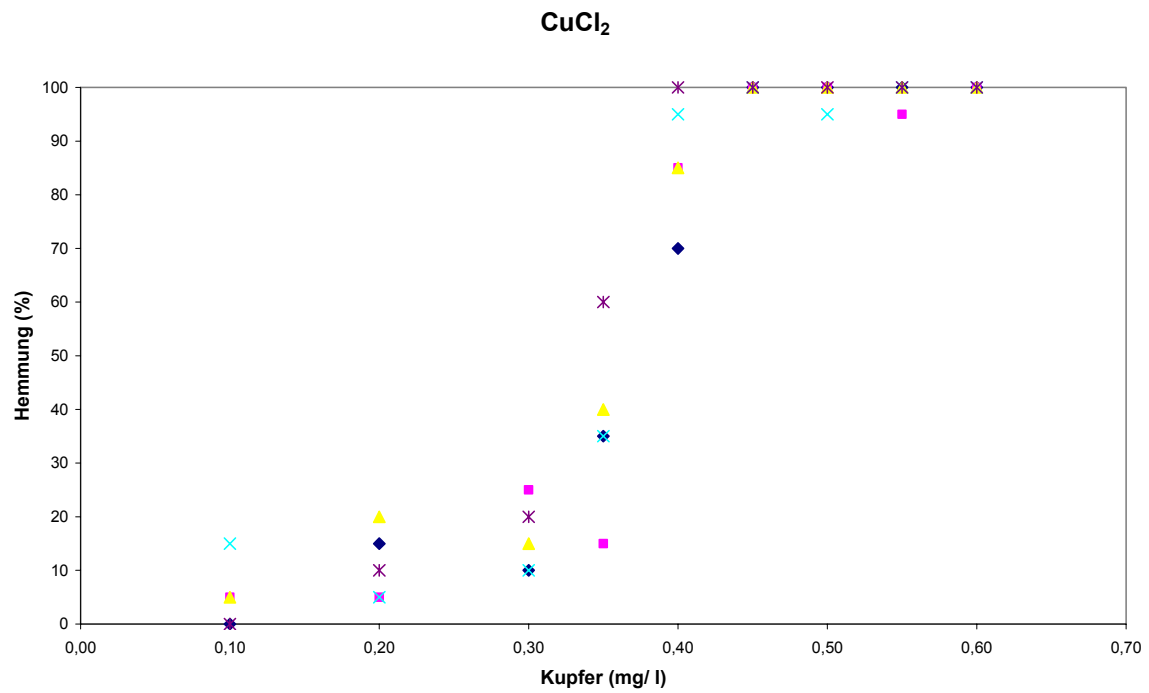


Abb. 4.5.1-4: Darstellung der Toxizität für Kupferchlorid

#### 4.5.2 Salzkorrektur gemäß Abwasserverordnung

Die Salzbelastung eines Abwassers wird bei der Beurteilung, ob ein festgesetzter Bescheid-Wert bezüglich von Biotestergebnissen eingehalten ist, dahingehend berücksichtigt, dass für  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  eine sogenannte „Salzkorrektur“ durchgeführt wird. Dies ist darin begründet, dass man generell davon ausgehen kann, dass die Toxizität im Fischeitest – wie auch in allen anderen Biotesten – mit steigender Salzkonzentration zunimmt (siehe hierzu auch Kapitel 4.5.1).

Die genaue Vorgehensweise zur Berücksichtigung der „Salztoxizität“ ist in der Abwasserverordnung (AbwV) vom 17.06.2005 in § 6, Absatz 4 zu finden:

„Ein in der wasserrechtlichen Zulassung festgesetzter Wert für die Giftigkeit gegenüber Fischeiern, Daphnien, Algen und Leuchtbakterien nach den Nummern 401 bis 404 der Anlage zu § 4 gilt nach Maßgabe des Absatzes 1 auch als eingehalten, wenn die Überschreitung dieses festgesetzten Wertes auf dem Gehalt an Sulfat und Chlorid beruht. Der Verdünnungsfaktor erhöht sich in diesen Fällen um die Summe der Konzentrationen von Chlorid und Sulfat im Abwasser, ausgedrückt in Gramm pro Liter, geteilt durch den organismusspezifischen Wert x. Entspricht der Quotient nicht einem Verdünnungsfaktor der im Bestimmungsverfahren festgesetzten Verdünnungsfolge, so gilt der nächst höhere Verdünnungsfaktor. Bei der Bestimmung der Giftigkeit ist für x beim Fischei der Wert 3, bei Daphnien der Wert 2, bei Algen der Wert 0,7 und bei Leuchtbakterien der Wert 15 einzusetzen.“

Der organismenspezifische Wert von 3 für die Berücksichtigung von Chlorid und Sulfat im Abwasser wurde folgendermaßen hergeleitet:

Anhand einer Konzentrationsreihe von Chlorid und Sulfat wurde ermittelt, unterhalb welcher Konzentration diese Salze keine Wirkung (bezogen auf die in der Norm festgelegten Beobachtungskriterien) mehr hervorrufen. Das Validierungspapier zur Fischeitest-Norm gibt folgende  $\text{EC}_{10}$ -Werte für die Salze an:  $\text{Cl}^-$ : 3,91 g/l,  $\text{SO}_4^{2-}$  9,59 g/l. Für den Fischeitest wurde festgelegt, dass Konzentrationen von Chlorid und Sulfat (Summe) < 3 g/l keine Wirkung mehr hervorrufen. Diese Summen-Konzentration wurde bereits aus Sicherheitsgründen niedriger als aus fachlicher Sicht erforderlich zugunsten des Einleiters festgelegt und orientiert sich am toxischeren Ion ( $\text{Cl}^-$ ).

Aufgrund diverser Probleme im Vollzug gibt es seit dem 14.08.2006 eine Beschlussvorlage des Bund-Länder Arbeitskreises Analytik zur Veränderung der AbwV mit folgendem Text zur Änderung § 6 (4), zweiter, dritter und vierter Satz:

„Die vom Messwert in Abzug zu bringende Korrektur-Verdünnungsstufe ergibt sich in diesen Fällen aus der Summe der Konzentrationen von Sulfat und Chlorid im Abwasser, ausgedrückt in Gramm pro Liter, geteilt durch die jeweils organismenspezifische Wirkschwelle für salzbedingte Toxizitäten, ebenfalls ausgedrückt in g/L. Messwert minus Korrekturverdünnungsstufe (unter Umständen nicht ganzzahlig) ergibt einen Zahlenwert, der innerhalb des Verdünnungsstufensystems zur nächst höheren Verdünnungsstufe aufgerundet wird; der so erhaltene Messwert wird zur Prüfung der ordnungsrechtlichen Anforderung verwendet. Bei der Bestimmung der Giftigkeit ist für die organismenspezifische Wirkschwelle  $x$ , ausgedrückt in g/l, beim Fischei der Wert 3 einzusetzen.“

Diese Formulierungen würden die Vorgehensweise bei der Anwendung der Salzkorrektur präzisieren und eine Harmonisierung mit der Abgabenermittlung gemäß AbwAG sicherstellen.

Zudem soll nach Satz 4 der folgende Satz eingefügt werden:

„Die so genannte Salzkorrektur ist erst dann anzuwenden, wenn der Salzgehalt der Originalprobe diese jeweils organismenspezifischen Werte, angegeben als Summe des Gehaltes an Sulfat und Chlorid, ausgedrückt in Gramm pro Liter überschreitet.“

Dieser präzisierende Satz würde den aufgetretenen Problemen im Vollzug Rechnung tragen. Hier wurde von Einleitern die Anwendung der Salzkorrektur bei bereits minimalen Salzgehalten des Abwassers eingefordert. Diese Forderung seitens der Industrie ist zwar fachlich unbegründet, formal aber ohne die Präzisierung möglich. Die organismenspezifischen Wirkschwellen wurden auf Basis von Toxizitätsschwellen ermittelt (siehe oben). Salzgehalte unterhalb der organismenspezifischen Wirkschwelle (ausgedrückt in Gramm pro Liter) verursachen keine Toxizitäten. Daher entbehren Salzkorrekturen unterhalb dieser jeweiligen organismenspezifischen Konzentration (= Wirkschwellen) jeder fachlichen Grundlage.

Im Vorhaben wurden die im Kapitel 4 genannten Salzkorrekturen generell nach dem vorgeschlagenen Verfahren von August 2006 berechnet.

Im Vorhaben wurden nur zu einem geringen Prozentsatz Fischei-Toxizitäten unterhalb von 3 g/l Chlorid- und Sulfat-Salzen beobachtet<sup>2</sup>. Nur in 16% der Untersuchungen (132 von 836) war der  $G_{Ei} > 1$  und nur in knapp 3 % der Untersuchungen (24 von 836) war der  $G_{Ei} > 2$  (siehe Abbildung 4.5.2-1). Dies entspricht den Erkenntnissen des DIN Arbeitskreises Fischeitest zur Salztoxizität (siehe Validierungspapier) wie auch den eigenen Erkenntnissen aus den Salzversuchen (siehe Kapitel 4.5.1).

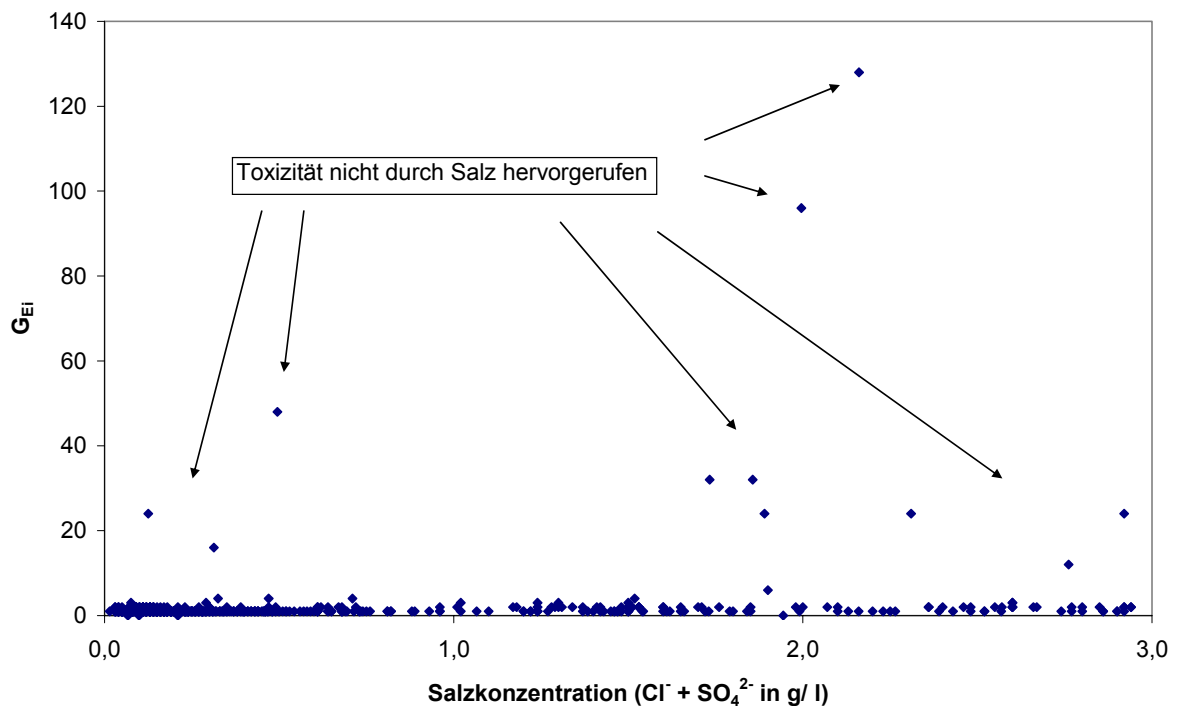


Abbildung 4.5.2-1: Darstellung aller erhobenen Toxizitätsergebnisse ( $G_{Ei}$ ) bei einer Sulfat- und Chloridkonzentration kleiner 3 g/l

Die Abwässer, die zeitweise oder vereinzelt eine Fischei-Toxizität bei Salzgehalten unter 3 g/l aufwiesen, waren die Messstellen 76, 56, 47, 53, 88, 181, 166, 51, 96, 173, 74 und 197. Bei diesen Einleitern kann man davon ausgehen, dass die Toxizität durch weitere Inhaltsstoffe und nicht durch die betrachteten Salze hervorgerufen wurde. Die genannten Einleiter fallen überwiegend unter die Anhänge 22, 23, 27 und 51.

<sup>2</sup> In den chemischen Begleituntersuchungen fehlte häufiger die Messung des Sulfats. In Zukunft sollte Sulfat bei relevanten Proben generell neben dem Chlorid gemessen werden, da ansonsten Überschreitungen nicht sicher nachgewiesen werden können.

Dies soll beispielhaft an der Messstelle 76 im Detail beleuchtet werden:

Tabelle 4.5.2-1: Übersicht über die Ergebnisse der Proben von Messstelle Nr. 76

Probe	pH-Wert	Leitfähigkeit (mS/m)	Chlorid (g/l)	Sulfat (g/l)	G <sub>EI</sub> -Wert
1	7,04	596	1,92	0,02	> 4
2	7,76	496	1,5	0,02	4
3	7,31	695	2,12	0,04	128
4	8,33	567	1,81	0,05	32
5	7,58	564	1,68	0,05	32
6	6,90	589	1,97	0,03	96

Unabhängig von der Höhe des pH-Wertes oder des Salzgehaltes wurden sehr unterschiedliche Fischei-Toxizitäten ermittelt, die auf die stark wechselnden Abwasserinhaltsstoffe sowie deren Konzentrationen bei Messstelle 76 zurückzuführen sind (siehe Tabelle 4.5.2-1). Eine Korrelation zwischen den dargestellten Parametern und der Fischei-Toxizität kann nicht abgeleitet werden. Die Toxizität ist daher eher auf die Kombinationswirkungen der verschiedenen Abwasserinhaltsstoffe zurückzuführen (u.a. erhöhte Konzentrationen von Benzol, Toluol, Styrol und Xylol).

#### 4.6 Toxikologische Endpunkte

Abwasserinhaltsstoffe können die Entwicklung von befruchteten Fischeiern beeinträchtigen. Als Schädigung gelten gemäß DIN 38415 T6 der Tod der Fischeibryonen sowie definierte Störungen in der Embryonalentwicklung, die zum Tod führen (siehe auch Kapitel 3.1):

- Koagulation der Eier bzw. Embryonen,
- fehlende Anlage von Somiten,
- fehlende Schwanzablösung vom Dotter,
- nicht feststellbarer Herzschlag.

Im Untersuchungsvorhaben wurden von September 2005 bis Mai 2006 die in den Tests und Kontrollansätzen ermittelten toxikologischen Endpunkte im StUA Köln explizit erfasst. Hintergrund war die Diskussion im DIN AK-Bioteste für die ISO-Normung des Fischei-Testes (ISO/DIS 15088) und der hier diskutierte Verzicht auf das Kriterium „fehlende Anlage von Somiten“ („development of somites“).

Die Abbildung 4.7-1 zeigt die Verteilung der oben genannten vier toxikologischen Endpunkte auf die Positivkontrollen mit der Referenzsubstanz 3,4-Dichloranilin (DCA) und auf die durchgeführten Tests mit Abwasserproben m StUA Köln.

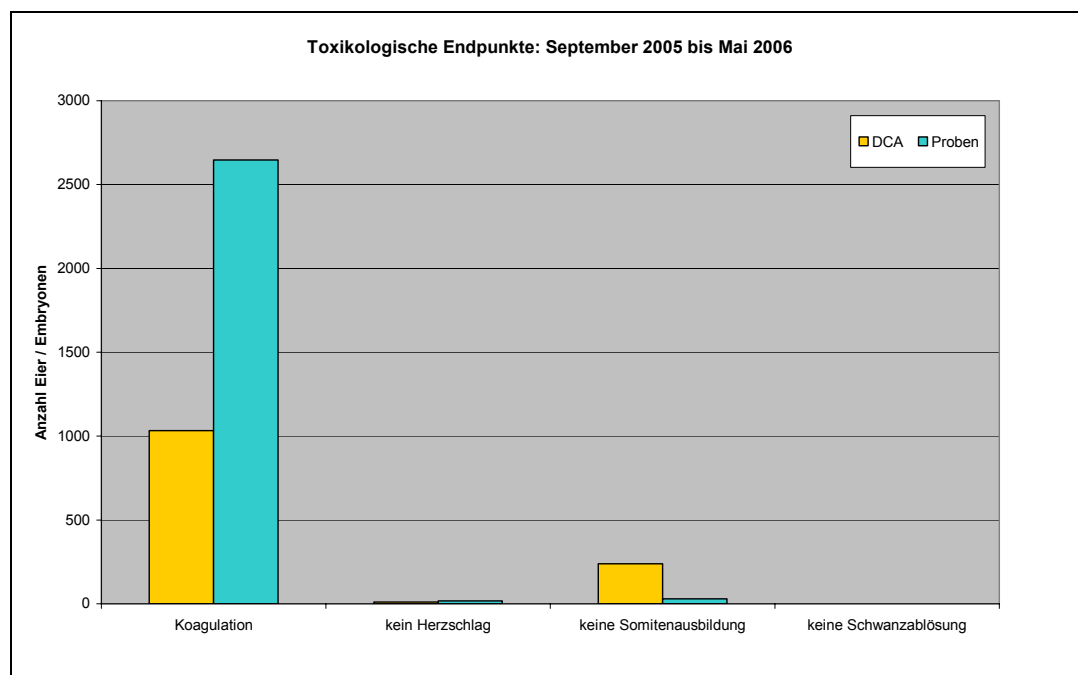


Abbildung 4.7-1: Toxikologische Endpunkte in Test- und Kontrollansätzen 2005 – 2006 (StUA Köln).

Der häufigste toxikologische Endpunkt im Untersuchungsvorhaben war die Koagulation (Untersuchungen StUA Köln): rund 81% bei DCA und 98% bei den untersuchten Proben). Das Kriterium „fehlende Anlage von Somiten“ war bei den DCA-Proben scheinbar häufiger als toxikologischer Endpunkt aufgetreten als bei den untersuchten Abwasserproben (Untersuchungen StUA Köln: 18,6 % zu 1,08 %). Die Kriterien „nicht feststellbarer Herzschlag“ und „fehlende Schwanzablösung vom Dotter“ waren nur in geringen Prozentsätzen vertreten (Abb. 4.7-2).

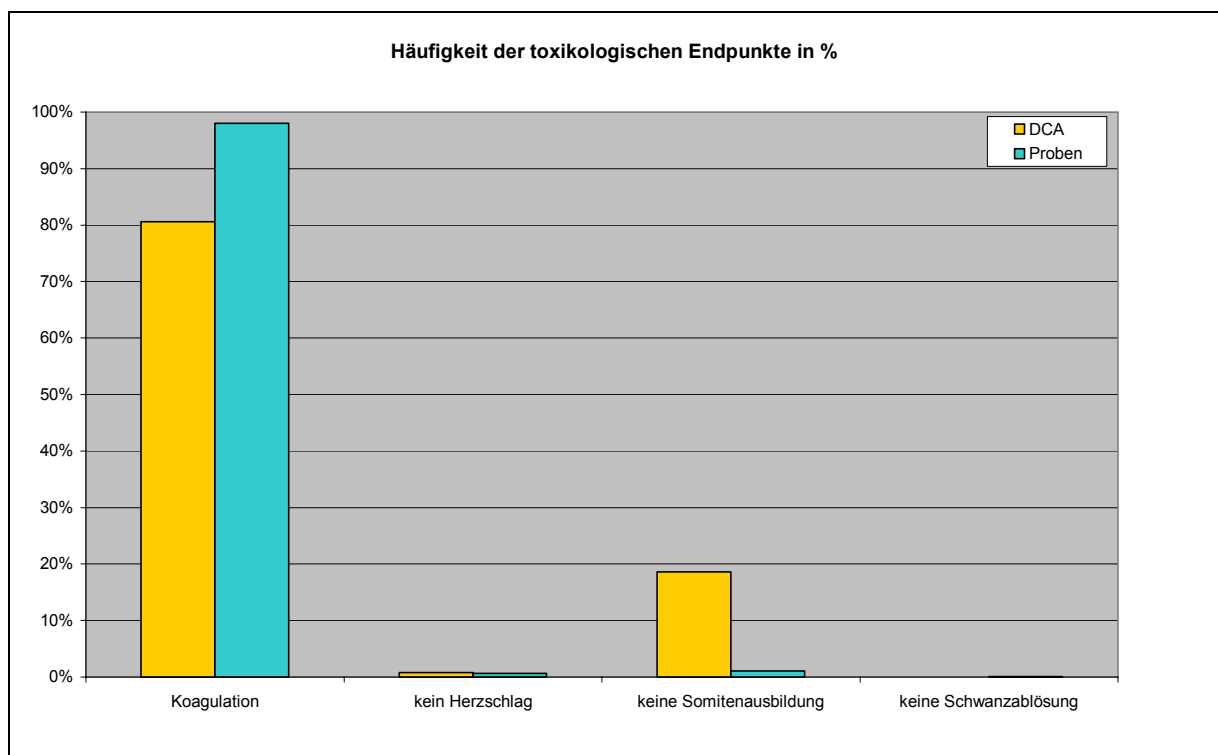


Abbildung 4.7-2: Häufigkeit (%) der toxikologischen Endpunkte in Test- und Kontrollansätzen 2005 – 2006 (StUA Köln).

Diese Ergebnisse werden durch die Untersuchungsergebnisse des StUA Herten bestätigt. Bezogen auf die DCA-Proben (nur hier ist eine Vergleichbarkeit gegeben) ergibt sich eine ähnliche prozentuale Verteilung der beobachteten toxikologischen Endpunkte (siehe Abbildung 4.7-3). Im Vergleich zum StUA Köln wurde jedoch deutlich häufiger das Kriterium „kein Herzschlag“ diagnostiziert.



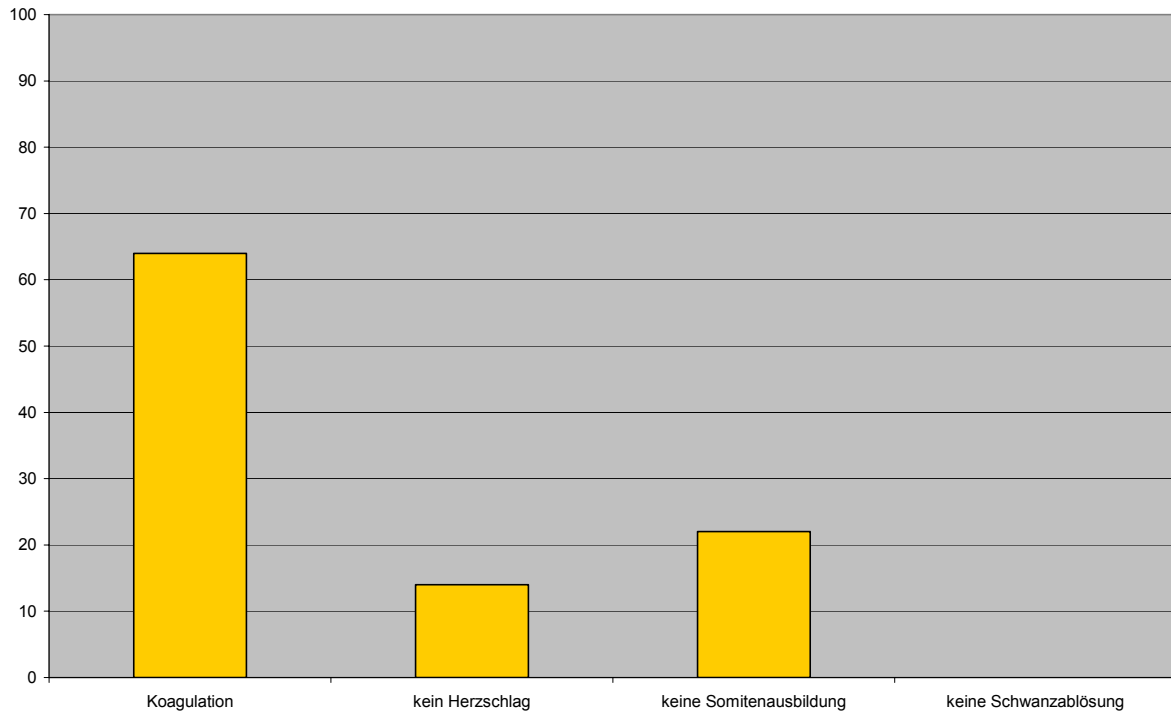


Abbildung 4.7-3: Häufigkeit (%) der toxikologischen Endpunkte in 88 DCA-Proben 2005 (StUA Herten).

Die Ergebnisse zeigen, dass für DCA die Endpunkte „Koagulation“, „fehlende Anlage von Somiten“ und „ohne Herzschlag“ die entscheidenden Parameter sind. Der Parameter „keine Schwanzablösung“ war im Untersuchungsvorhaben dahingegen fast bedeutungslos. Der Parameter „fehlende Anlage von Somiten“ trat in einigen Fällen parallel mit dem Endpunkt „ohne Herzschlag“ auf.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die eindeutige Feststellung des Parameters „fehlende Anlage von Somiten“ – vor allem unter DCA-Einfluss - mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Unter den Bedingungen des Fischei-Tests werden Somiten in einem Zeitfenster von etwa 12 – 16 h nach der Befruchtung angelegt. Eine „**fehlende Anlage** von Somiten“ ist verlässlich letztendlich nur innerhalb dieses Zeitraumes zu beurteilen. Ein Embryo kann Somiten ausbilden, sich zunächst weiterentwickeln und dann gegen Testende sterben. In einem solchen Fall sind in der mikroskopischen Ansicht nach 48 h keine Somiten mehr erkennbar, weil sich Zell- und Gewebegrenzen bereits aufgelöst haben. Bei der Überprüfung der toxikologischen Endpunkte kann es daher leicht zu Fehlinterpretationen kommen, wenn nicht zwischen der „fehlenden Anlage“ und „nicht (mehr) vorhandenen Somiten“ unter-

schieden wird und / oder werden kann. Dies ist auch für die vorliegenden Ergebnisse nicht auszuschließen. Vor diesem Hintergrund und auf Basis unserer Untersuchungen hat sich der nationale Normungs-Arbeitskreis im Rahmen der Weiterentwicklung der neuen ISO-Norm (ISO/DIS - Norm 15088 (2006)) dazu entschlossen auf den toxikologischen Endpunkt „fehlende Anlage von Somiten“ zu verzichten.

Neben den in der DIN-Norm und im ISO-Entwurf genannten toxikologischen Endpunkten wurden während des Untersuchungsvorhabens, wie aber auch im Routinebetrieb, weitere (zum Teil sublethale) Endpunkte beobachtet, die nur zum Teil parallel zu den „normierten“ Endpunkten auftraten (siehe auch Anhang II – Bildtafeln):

- Dottersacködem
- Fehlende Pigmentierung
- “Spontane” Zuckungen trotz nicht erkennbarem Herzschlag.

Fehlende Pigmentierungen bei den exponierten Fischeiern sind zum Beispiel typisch für die Untersuchung von Emscherwasser.

Dies zeigt, dass Abwasserinhaltsstoffe sehr vielfältige Wirkungen auf Fischeier haben können, die nicht alle mit den in den Normen genannten toxikologischen Endpunkten erfasst werden können. Jedoch werden nach den Erfahrungen der StUÄ Herten und Köln durch die in der DIN genannten Endpunkte meist die wesentlichen Toxizitäten der Abwässer erfasst – weitere Auffälligkeiten sollten jedoch unbedingt protokolliert werden.

## 5. Schlussfolgerungen

Durch dieses Vorhaben wurde die Datenlage zum Fischeitest deutlich verbessert. Insgesamt liegen die ermittelten Toxizitäten der untersuchten Abwässern je nach Herkunftsbereich zwischen  $G_{Ei} = 1$  bis  $G_{Ei} = 128$ . Größtenteils liegen die Ergebnisse im Bereich von 1 (keine Toxizität) und 2 (geringe Toxizität). Dies trifft insbesondere für die Kommunalen Kläranlagen zu, für die somit auch weiterhin im Allgemeinen kein Untersuchungsbedarf besteht. Bei ca. 37% der untersuchten Messstellen wurde eine Toxizität im Fischeitest festgestellt (meist  $G_{Ei} 2 - 12$ ). Betrachtet man die maximale Toxizität pro Messstelle unter Auslassung der Anlagen des Anhangs 1 (Kommunale Kläranlagen), so wurde bei 75 % der untersuchten Messstellen eine Fischei-Toxizität festgestellt, wobei eine hohe Toxizität ( $G_{Ei} \geq 16$ ) relativ selten war (11 % der Messstellen).

Überschreitungen der Bescheidwerte bzw. der erklärten Werte lagen unter Berücksichtigung der Salzkorrektur (gemäß Beschlussvorlage des Bund-Länder Arbeitskreises Analytik) bei 2,5% der untersuchten Proben vor (27 Proben von 15 Messstellen):

- 13x Bescheidwert (9 Messstellen)
- 14x erklärter Wert (6 Messstellen)

Betroffene Anhänge waren 22, 27, 29, 31, 39, 51 sowie vier multiple Anhänge (1-22-31-49, 22-37, 23-51, 22-31). Die Überschreitung erklärter Werte zeigt, dass eine alleinige Untersuchung von Messstellen mit Bescheidwerten nicht ausreichend ist. Insgesamt ist anhand der vorliegenden Ergebnisse wie auch anhand früherer Ergebnisse (Diehl et al. 2003) eine Fischei-Toxizität vor allem bei Abwässern folgender Anhänge nicht auszuschließen: 22, 25, 27, 29, 31, 38 - 40, 47 und 51.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse für die jeweiligen Anhänge der Abwasserverordnung, wie auch anhand des Vergleiches der Ergebnisse von Fisch- und Fischeitest erscheint eine Übernahme der Werte vom Fischtest aus den jeweiligen Abwasserverordnungen für die Bescheidumstellungen unkritisch. Jedoch sollten diese Werte nach einer gewissen Zeit mit den tatsächlichen Erfahrungen aus der Praxis abgeglichen werden.

Die Untersuchung salzhaltiger Abwässer wie auch die Versuche mit Chlorid- und Sulfatsalzen von Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallen ergaben folgende Ergebnisse: Prinzipiell steigt die Toxizität im Fischeitest (wie auch in den anderen Biotesten) mit steigender Salzkonzentration an, aber „Salz ist nicht gleich Salz“: Die Toxizität der untersuchten Salze war sehr unterschiedlich und im Fall der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle maßgeblich durch die Anionen bestimmt (Chlorid zeigt eine deutlich höhere Toxizität als das Sulfat). Im Fall der Schwermetallsalze waren dagegen die Kationen toxizitätsbestimmend. Letztendlich bedeutet dies im Falle des Vorkommens von Schwermetallen in Abwässern, dass deren Toxizität durch die Salzkorrektur, vor allem bei hohen Sulfatkonzentrationen, „maskiert“ wird.

## **6. Literatur**

DIN 38412 – L 31– März 1989: Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Fischen über Verdünnungsstufen.

DIN 38415 - T6 - August 2003: Giftigkeit gegenüber Fischen; Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser auf die Entwicklung von Fischeiern über Verdünnungsstufen.

Diehl, K.; Bütow, E. & U. Hussels (2003): Erhebung von Biotestdaten des Zeitraums 1997 – 2000 als ein wesentliches Element der Ableitung ordnungsrechtlicher Vorgaben. UBA-Texte 81/03. Berlin.

Erlass vom Ministerium vom 8.September 1999: Umstellung der wasserrechtlichen Erlaubnisbescheide, hier: Berücksichtigung der Belange des Tierschutzes

LUA (2000): Gewässergütebericht 2000. 30 Jahre Biologische Gewässerüberwachung in Nordrhein-Westfalen. Essen, Seite 163 – 176.

Meinelt, T., Weiss, R., Dreischer, H.D. und Peters, F. (2005): Anwendung des Fischeitests bei Kraftwerksabwässern. VGB Power Tech. 3/ 2005, S. 85 – 88.

Standardarbeitsanweisung Fischeitertest des StUA Herten (2005)

Standardarbeitsanweisung Fischeitertest des StUA Köln (2005)

Ratte, H-T. and Hammers-Wirtz, M. (2003): Expert Opinion – Evaluation of the existing data base from the first embryo test. University of Aachen, Umweltbundesamt, FKZ 36301062