

Ber. Int. Gewässerschutzkomm. Bodensee: 41, 1991

ISSN 1011-1263

Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee

Bericht Nr. 41

Die Entwicklung der NTA- und  
EDTA-Konzentrationen im Bodensee und  
in einigen Bodensee-Zuflüssen  
von 1985 bis 1990

Bearbeiter: H. Rossknecht



## Veröffentlichungen der Internationalen Gewässerschutzkommission für den Bodensee

- Richtlinien für die Reinhaltung des Bodensees  
vom 1. Juni 1967;  
überarbeitete Fassung vom 9. Mai 1972 und  
Neufassung vom 27. Mai 1987.
  
- Schutz dem Bodensee  
Jubiläumsschrift: 15 Jahre Internationale Gewässerschutzkommission für den  
Bodensee 1974
  
- Jahresberichte über den limnologischen Zustand des Bodensees, seit 1976
  
- Schutz dem Bodensee Faltblatt:  
25 Jahre Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee 1984
  
- Berichte:
- Nr. 1 Zustand und neuere Entwicklung des Bodensees 1963
- Nr. 2 Die Abwasserbelastung der Uferzone des Bodensees 1964
- Nr. 3 Die Sauerstoffschichtung im tiefen Hypolimnion des Bodensee-Obersees 1963/64  
mit Berücksichtigung einiger Untersuchungsergebnisse aus früheren Jahren 1964
- Nr. 4 Gewässerschutzvorschriften der Bodensee-Anliegerstaaten 1966
- Nr. 5 Die Temperatur- und Sauerstoffverhältnisse des Bodensees in den Jahren 1961  
bis 1963 1967
- Nr. 6 Untersuchungen zur Feststellung der Ursache für die Verschmutzung des  
Bodensees 1967
- Nr. 7 Stellungnahme der Sachverständigen zur Frage einer Bodensee-Ringleitung 1967
- Nr. 8 Die Sauerstoffbilanz des Bodensee-Obersees 1967
- Nr. 9 Bodensee-Sedimente 1971
- Nr. 10 Bericht über den Bodensee 1971
- Nr. 11 Die Berechnung von Frachten gelöster Phosphor- und Stickstoffverbindungen aus  
Konzentrationsmessungen in den Bodenseezuflüssen 1973
- Nr. 12 Die Makrophytenvegetation in der Uferzone des Bodensees 1973
- Nr. 13 Bau- und Investitionsprogramm - Stand der Abwasserbeseitigung 1973
- Nr. 14 Regenentlastungsanlagen - Bemessung und Gestaltung 1973
- Nr. 15 Strömungsverhältnisse im Bodensee-Untersee und der Wasseraustausch zwischen  
den einzelnen Seebecken 1974
- Nr. 16 Zustand und neuere Entwicklung des Bodensees 1975
- Nr. 17 Die Belastung des Bodensees mit Phosphor-, Stickstoff- und organischen  
Verbindungen im Seejahr 1971/72 1976
- Nr. 18 Die Phytoplanktonentwicklung im Bodensee in den Jahren 1961 bis 1963 1976
- Nr. 19 Stand der technischen Möglichkeiten der Phosphorelimination aus kommunalen  
Abwässern 1977

Nr. 20	Die Entwicklung des Crustaceenplanktons im Bodensee-Obersee (1962-1974) und Rheinsee (1963-1973)	1977
Nr. 21	Die langjährige Entwicklung des Phytoplanktons im Bodensee (1963-1973). Teil I: Untersee	1977
Nr. 22	Chemismus des Freiwassers des Bodensee-Obersees in den Jahren 1961 bis 1974	1979
Nr. 23	Die langjährige Entwicklung des Phytoplanktons im Bodensee (1965-1975). Teil 2: Obersee	1979
Nr. 24	Bau- und Investitionsprogramm, Stand der Abwasserbeseitigung im Einzugsgebiet des Bodensee-Obersees und des Untersees Planungszeitraum 1978-1985	1981
Nr. 25	Zum biologischen Zustand des Seebodens des Bodensees in den Jahren 1972 bis 1978	1981
Nr. 26	Die submersen Makrophyten des Bodensees - 1978 im Vergleich mit 1967 -	1981
Nr. 27	Die Veränderungen der submersen Vegetation des Bodensees in ausgewählten Testflächen in den Jahren 1967 bis 1978	1981
Nr. 28	Die Belastung des Bodensees mit Phosphor- und Stickstoffverbindungen und organischem Kohlenstoff im Abflußjahr 1978/79	1982
Nr. 29	Limnologische Auswirkungen der Schifffahrt auf den Bodensee	1982
Nr. 30	Die Auswirkungen der Reinhaltmassnahmen auf die limnologische Entwicklung des Bodensees (Lagebericht)	1982
Nr. 31	Schadstoffe in Bodensee-Sedimenten	1984
Nr. 32	Quantitative Mikroanalyse flüchtiger, organischer Verbindungen im Bodenseewasser	1985
Nr. 33	Bau- und Investitionsprogramm, Stand der Abwasserbeseitigung im Einzugsgebiet des Bodensee-Obersees und des Untersees Planungszeitraum 1986-1995	1985
Nr. 34	Die Zukunft der Reinhaltung des Bodensees Weitergehende und vorbeugende Massnahmen - Denkschrift -	1987
Nr. 35	Zur Bedeutung der Flachwasserzone des Bodensees	1987
Nr. 36	Die Entwicklung der Radioaktivität im Bodensee nach dem Unfall Tschernobyl	1987
Nr. 37	Die Entwicklung des Crustaceen-Planktons im Bodensee-Obersee (1972-1985) und Untersee-Gnadensee und Rheinsee (1974-1985)	1987
Nr. 38	Die Oligochaeten im Bodensee als Indikatoren für die Belastung des Seebodens (1972 bis 1978)	1988
Nr. 39	Die langjährige Entwicklung des Phytoplanktons im Bodensee (1961 bis 1986)	1989
Nr. 40	Die Belastung des Bodensees mit Phosphor- und Stickstoffverbindungen, organisch gebundenem Kohlenstoff und Borat im Abflussjahr 1985/86	1989

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Untersuchungsprogramm und Methodik	2
3. Diskussion und Bewertung der Ergebnisse	4
3.1 NTA-Untersuchung	5
3.2 EDTA-Untersuchung	7
4. Zusammenfassung und Ausblick	9
5. Literatur	10
6. Tabellen	11
7. Abbildungen	15



## 1. Einleitung

Die seit einigen Jahrzehnten beobachtete Überdüngung des Bodensees und anderer Gewässer mit Phosphorverbindungen hat vielfältige Ursachen. Neben der landwirtschaftlichen Düngung und den Ausscheidungen von Mensch und Tier zählte vor allem der in den sechziger und siebziger Jahren stark gestiegene Verbrauch phosphathaltiger Waschmittel zu den entscheidenden Phosphorquellen. Große Anstrengungen aller Staaten im Einzugsgebiet des Bodensees bei der Abwasserreinigung führten innerhalb der letzten 10 Jahre zu einer deutlichen Verminderung der Phosphorkonzentration im Seewasser von 87 auf unter 40 mg/m<sup>3</sup>. Unterstützt wurde dieser Fortschritt durch Eingriffe des Gesetzgebers. In der Bundesrepublik Deutschland und in Österreich wurden die zulässigen Phosphatgehalte in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln kontinuierlich herabgesetzt und in der Schweiz wurde Phosphat ab 1986 in Textilwaschmitteln sogar ganz verboten. Heute spielen phosphathaltige Waschmittel im gesamten Einzugsgebiet des Bodensees nur mehr eine geringe Rolle.

Im Zuge dieser Entwicklung gerieten die anstelle der Phosphate verwendeten Ersatzstoffe zunehmend in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses. Vor allem die Umweltverträglichkeit des potentiellen Ersatzstoffes Nitrilotriacetat (NTA) war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Diskussionen, die beispielsweise in der Bundesrepublik Deutschland bis heute anhalten.

Nicht als Phosphatersatzstoff, sondern im Zusammenhang mit einem beginnenden NTA-Monitoring in der Ruhr, erlangte vergleichsweise spät eine weitere, dem NTA chemisch verwandte, organische Substanz erhöhte Aufmerksamkeit: das Ethylendiamintetraacetat (EDTA) (1). Aus verschiedenen Gründen kommt dieser Stoff in deutlich höheren Konzentrationen in den Gewässern vor als NTA und wird zudem wesentlich kritischer beurteilt.

Die Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee beschloß auf ihren Kommissionstagen 1985 und 1986, NTA und EDTA im Rahmen einer orientierenden Untersuchung im Bodensee und in einigen seiner Zuflüsse zu messen. Der vorliegende Bericht faßt die Befunde dieser Untersuchung aus den Jahren 1985 bis 1990 zusammen und bewertet die Ergebnisse.

## 2. Untersuchungsprogramm und Methodik

Erste orientierende Untersuchungen fanden im März und im Mai 1984 statt. An der tiefsten Stelle des Obersees in Seemitte zwischen Fischbach und Uttwil wurden je vier Proben gezogen und lediglich auf NTA untersucht (siehe Tab. 1 und Abb. 1).

Im Jahre 1985 begann das eigentliche Programm mit Probenahmen an folgenden Entnahmestellen:

### 1) Bodensee-Obersee, Seemitte zwischen Fischbach und Uttwil:

- Im März, August und Dezember 1985 wurde jeweils ein Vertikalprofil mit Proben aus 10, 50, 100, 150, 200 und 250 m entnommen, die - entsprechend der jeweiligen Lage der Sprungschicht - im August um die Tiefen 13 und 15 m sowie im Dezember um die Tiefen 60 und 65 m ergänzt wurden.
- Ab März 1986 wurden dann Vertikalprofile mit Proben aus 0, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 230 und 250 m Tiefe entnommen. Diese Tiefenstufen sind identisch mit jenen aus dem IGKB-Freiwasserprogramm. Die jährlichen Probenahmen im März während der Zirkulationsphase und im August oder September während der Stagnationsphase des Sees erfolgten außerdem zeitgleich mit den Probenahmen für das IGKB-Freiwasserprogramm.

### 2) Bodensee-Obersee, weitere Entnahmestellen:

- Trinkwasserentnahme St.Gallen-Riet, aus 40 m Tiefe
- Trinkwasserentnahme Sipplingen im Überlinger See, aus 0 und 60 m Tiefe
- Flachwasserbereich vor der Schussenmündung (Seetafel 42), aus 5 m Tiefe.

### 3) Bodensee-Zuflüsse:

Ab 1985 wurden regelmäßig beprobt:

- Alter Rhein (Tagessammelprobe)
- Dornbirnerach (Tagessammelprobe) und
- Schussen (Stichprobe)

ausschließlich im März, August und Dezember 1985 wurden

zusätzliche Proben entnommen aus:

- Argen
- Bregenzerach
- Schussen, 2 km unterhalb der Sammelkläranlage Ravensburg/Weingarten
- Stockacher Aach

Mit Ausnahme der zweiten Schussenprobe unterhalb der Sammelkläranlage Ravensburg/Weingarten wurden alle Proben an mündungsnahen Stellen entnommen.

#### 4) Kläranlagen

Ausschließlich im März, August und Dezember 1985 wurden Tagessammelproben aus folgenden Kläranlagenabläufen entnommen:

- ARA Altenrhein
- Kläranlage Bregenz
- Kläranlage Dornbirn (nur Dezember 85)
- Sammelkläranlage Ravensburg/Weingarten

Alle Wasserproben wurden in 250 ml-Kunststoffflaschen gefüllt und mit Formaldehydlösung konserviert.

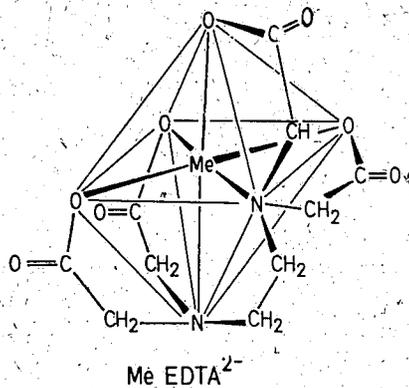
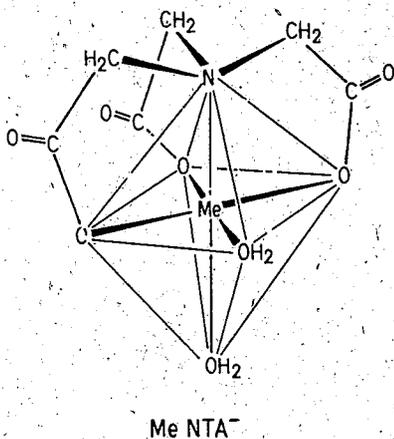
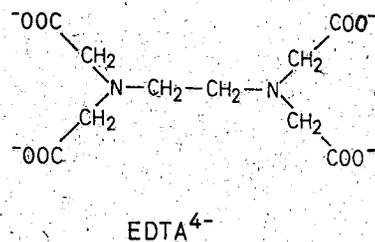
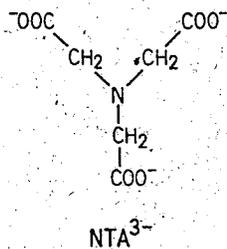
Die Analyse der Proben auf NTA- und EDTA-Gehalte erfolgte im LABOR FÜR HOCHAUFLÖSENDE CHROMATOGRAPHIE in Staldenried und zu Beginn der Messungen auch in der EAWAG in Dübendorf.

Aus technischen Gründen begann die EDTA-Bestimmung in allen Proben erst ab August 1985.

Im allgemeinen werden als NTA und EDTA sowohl die freien Säuren als auch deren Salze und Komplexe zusammen bestimmt. Die in diesem Bericht angegebenen Konzentrationsangaben beziehen sich stets auf die freien Säuren.

### 3. Diskussion und Bewertung der Ergebnisse

NTA und EDTA sind organische Komplexbildner. Auf Grund ihrer chemischen Struktur sind sie in der Lage, mit mehrwertigen Metallionen wasserlösliche Chelatkomplexe (Chelate) zu bilden. Die Metalle werden in diesen Verbindungen so fest umschlossen (chelatisiert), daß viele ihrer typischen Reaktionen weitgehend unterbunden werden. Diese Fähigkeit zur Maskierung von Metallionen führt zu einem breiten Anwendungsspektrum der Komplexbildner im Haushalt, im Gewerbe und in der Industrie überall dort, wo störende Einflüsse von Metallionen ausgeschaltet oder Ausfällungen unlöslicher Metallverbindungen vermieden werden sollen (siehe unten: Anwendungsbereiche von NTA und EDTA).



Der vielfältige Einsatz von NTA und EDTA führt letztlich dazu, daß diese Stoffe auch in die Umwelt und hier vorzugsweise in die Gewässer gelangen. Dies birgt potentielle Risiken. Insbesondere in den See- und Flußsedimenten angereicherte Schwermetalle können unter bestimmten

Voraussetzungen herausgelöst und verstärkt in den Wasserkreislauf eingetragen werden. Damit kann sich nicht nur die Konzentration toxischer Metalle mit negativen Folgen für Wasserorganismen und menschliche Nutzungen, sondern auch die Bioverfügbarkeit einiger für das Pflanzenwachstum essentiellen Spurenmetalle, wie beispielsweise Eisen erhöhen. Unerwünschte Wachstumssteigerungen von Algen und anderen Wasserpflanzen sind dann möglich.

Ungeachtet der Ähnlichkeiten von NTA und EDTA in ihrer chemischen Struktur und ihrer grundsätzlichen Fähigkeit, Metalle zu chelatisieren, unterscheidet sich ihr Verhalten in vielen wichtigen Punkten doch erheblich. Deshalb werden in den folgenden Abschnitten die Ergebnisse der NTA- und EDTA-Untersuchungen und ihre Bewertung für den Bodensee getrennt diskutiert.

### 3.1 NTA-Untersuchung

Die Umweltverträglichkeit von NTA wurde intensiv untersucht und in der Literatur ausführlich beschrieben (2). NTA ist eine biologisch gut abbaubare Substanz, die analytisch sehr empfindlich gemessen werden kann. Insbesondere wegen der guten Abbaubarkeit, aber auch in Abwägung aller übrigen Kenntnisse über das Verhalten von NTA in der Umwelt wird es innerhalb gewisser Produktionsgrenzen von den Staaten im Einzugsgebiet des Bodensees akzeptiert (3). In der Schweiz wird NTA bis zu einem Anteil von 5% in Textilwaschmitteln zugelassen. In Österreich und in der Bundesrepublik Deutschland wird NTA als Phosphatersatzstoff in Waschmitteln derzeit nicht verwendet (4). Generell wird NTA als Reinigungsmittelzusatz, zur Wasserenthärtung und in zahlreichen Anwendungsbereichen, die teilweise jenen von EDTA entsprechen, eingesetzt (siehe unten).

Die Befunde der NTA-Messungen im Bodensee-Obersee zeigen über den gesamten Untersuchungszeitraum ein weitgehend einheitliches Bild, das im wesentlichen in drei Punkten zusammengefaßt werden kann (siehe Tab. 1 und 2 sowie Abb. 1):

1. Abgesehen von wenigen Ausnahmen lagen die Konzentrationen im Seewasser deutlich unter dem höchsten gefundenen Wert von  $0,6 \text{ mg/m}^3$ . Überwiegend bewegten sie sich nahe der Nachweisgrenze von etwa  $0,1 \text{ mg/m}^3$ .
2. Ein Trend im NTA-Gehalt ist über den sechsjährigen Untersuchungszeitraum nicht feststellbar.

3. In allen Jahren waren im Sommer die epilimnischen NTA-Konzentrationen zwar nur leicht, aber doch eindeutig gegenüber den März-Konzentrationen erhöht.

Dieses Verteilungsbild konnte auch in anderen Seen, wie beispielsweise im Genfer See und im Lago Maggiore, beobachtet werden (5). Die genaue Ursache für dieses Phänomen ist unbekannt und war im Rahmen dieser Untersuchung nicht eindeutig zu klären. Möglicherweise ergibt sich dieser Effekt jedoch aus der oberflächennahen Konzentrierung NTA-reicherer Flußwässer während der Stagnationsphase des Sees in der wärmeren Jahreszeit. Das komprimierte Einströmen von Flußwässern in die oberen Wasserschichten nahe der Sprungschicht führt gleichzeitig zu einem wesentlich rascheren Transport der Flußwasserkörper von den Mündungen zur Meßstation in Seemitte. Neben der noch geringen Verdünnung dieser Flußwasserkörper durch Seewasser dürfte deshalb auch ihr geringeres Alter gegenüber dem mächtigen Tiefenwasserkörper eine Rolle spielen. Der NTA-Abbau im Epilimnion ist dann offensichtlich noch unvollständig.

Die NTA-Konzentrationen in den Bodensee-Zuflüssen lagen, abgesehen von einem höheren Wert im Alten Rhein im März 1988, stets unter  $10 \text{ mg/m}^3$  (siehe Tab. 3 und Abb. 2). Als Vorfluter für die geklärten Abwässer aus zahlreichen Kläranlagen mit NTA-Ablaufgehalten bis zu  $61 \text{ mg/m}^3$  (siehe Tab. 4 und Abb. 2) werden die gegenüber dem Seewasser erhöhten Befunde verständlich.

Insgesamt belegen die NTA-Meßergebnisse für den Bodensee eine nur mäßige Belastung, bei der nach heutigem Kenntnisstand keine negativen Auswirkungen zu befürchten sind. Ein Einfluß des Phosphatverbotes mit der Folge einer begrenzten Freigabe von NTA für Textilwaschmittel in der Schweiz ab 1986 ist während der sechsjährigen Untersuchungsdauer im Bodensee nicht zu erkennen. Lediglich die wenigen Stichproben in der ARA Altenrhein und im Alten Rhein waren sichtbar höher als in der Sammelkläranlage Ravensburg/Weingarten und in der Schussen. Dies war möglicherweise eine Folge der unterschiedlichen Schlammbelastung der Anlagen oder aber auch des bereits damals höheren Pro-Kopf-Verbrauches an NTA über Waschmittel in der Schweiz. Die ebenfalls leicht erhöhten Werte aus der Kläranlage Bregenz und in der Dornbirnerach resultierten hingegen wahrscheinlich aus der besonderen örtlichen Abwassersituation im gewerblichen Bereich (Textilindustrie).

### 3.2 EDTA-Untersuchung

Im Gegensatz zum NTA handelt es sich beim EDTA um einen sehr schwer abbaubaren organischen Stoff. Mit nahezu allen Metallen bildet EDTA erheblich stabilere wasserlösliche Chelate als NTA. EDTA ist deshalb seit über 50 Jahren ein weitverbreiteter Hilfsstoff. Als potentielle Emittenten kommen in Betracht:

- Metallverarbeitende Industrie (Entfetter, Entroster, Entmetallierungsmittel u.a.)
- Industrie- und Haushaltsreiniger
- Fotoindustrie
- Textilindustrie
- Galvanoindustrie
- Papierindustrie
- Chemische Industrie (Polymerisation, elektrochemische Prozesse)
- EDTA-Hersteller
- Lederindustrie
- Landwirtschaft (Düngemittel)
- Pharmazeutika
- Kosmetika
- Nahrungsmittelindustrie
- Umwelttechnik (Entstickung von Rauchgasen)
- Wasserbehandlung

Bedingt durch diese breite Palette unterschiedlicher Anwendungen, seine gute Wasserlöslichkeit und seine Schwerabbaubarkeit auch im aeroben Klärprozess, zählt EDTA zu den xenobiotischen Stoffen mit den höchsten Konzentrationen in den Gewässern.

Die EDTA-Meßergebnisse im Bodensee-Obersee schwankten in der Regel zwischen 2 und 4 mg/m<sup>3</sup> (siehe Tab. 5 und 6 sowie Abb. 3). Im Mittel lagen sie fast zwanzigfach über den NTA-Konzentrationen. Eine charakteristische Vertikalverteilung ist nicht zu erkennen. Bei großer Schwankungsbreite über die gesamte Untersuchungszeit, zeichnet sich bislang in den EDTA-Gehalten allenfalls ein leicht fallender Trend ab (siehe Abb. 5).

In den untersuchten Zuflüssen variieren die EDTA-Konzentrationen über einen weiten Bereich von unter 1 mg/m<sup>3</sup> bis über 100 mg/m<sup>3</sup>. Werte von über 10 mg/m<sup>3</sup> traten jedoch nur in der Dornbirnerach und in der Schussen auf (siehe Tab. 7 und Abb. 4). Die wenigen Stichproben aus den Kläranlagenabläufen bewegten sich 1985 zwischen 93 und 215 mg/m<sup>3</sup> (siehe Tab. 8 und Abb. 4).

Im Vergleich zu den NTA-Befunden erreichen die EDTA-Gehalte

im Bodensee und in seinen Zuflüssen ein deutlich höheres Niveau. Auch wenn direkte negative Auswirkungen derzeit nicht nachweisbar sind, können andererseits gewisse Einflüsse auf das Seegeschehen auch nicht ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse einiger Untersuchungen am Bodensee machen dies sogar wahrscheinlich. So wurde festgestellt, daß bereits Zugaben ab  $10 \text{ mg/m}^3$  von Komplexbildnern wie NTA oder EDTA zu Planktonalgen aus dem See unter bestimmten Voraussetzungen wachstumsfördernd wirken (6).

Unter diesen Umständen ist es dringend geboten, die Summengehalte aller künstlichen Komplexbildner in den Gewässern spürbar zu senken. Dies kann beim heutigen Stand der Verhältnisse nur über eine deutliche Reduktion der EDTA-Einträge geschehen. Wegen des geringen Wirkungsgrades der Kläranlagen bei der Elimination von EDTA aus Abwässern muß der Verbrauch von EDTA erheblich eingeschränkt bzw. der Rückhalt an der Quelle verbessert werden. Den größten Erfolg versprechen Vermeidungsmaßnahmen der Hauptanwender von EDTA, wie beispielsweise der metallverarbeitenden Industrie, der Foto- und Textilindustrie.

Allgemein sollten in allen Bereichen, wo immer dies technisch möglich ist, die Dosierungen von EDTA reduziert oder EDTA durch weniger umweltbelastende, gut abbaubare Komplexbildner, wie NTA - nicht jedoch durch Phosphonate und andere schwerabbaubare Verbindungen - ersetzt werden. Soweit dies bei Großverbrauchern von EDTA nicht möglich ist, müssen betriebsinterne, spezielle Rückhalte- und Reinigungsverfahren eingesetzt werden. Geeignet ist beispielsweise ein in den Niederlanden erprobtes Verfahren zur Oxidation von EDTA mit Wasserstoffperoxid und Eisen(III)chlorid bei niedrigen pH-Werten. Nach dieser Vorbehandlung ist ein biologischer Abbau der primär entstandenen Stoffe möglich (7). Weitere Methoden sind in der Bundesrepublik Deutschland derzeit noch in Bearbeitung. Hierzu gehören die anodische Oxidation, die Na $\beta$ oxidation und die Extraktion von EDTA sowie prozesstechnische Maßnahmen. Alle diese Verfahren sind jedoch nur bei höheren EDTA-Konzentration wirksam. Abwässer mit geringeren EDTA-Gehalten, wie sie beispielsweise in kommunalen Kläranlagen auftreten, sind auf diese Weise nicht zu reinigen.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Von 1985 bis 1990 fand im Bodensee und in seinen Zuflüssen Alter Rhein, Dornbirnerach und Schussen eine orientierende Untersuchung auf die Komplexbildner Nitrilotriacetat (NTA) und Ethylendiaminotetraacetat (EDTA) statt. Ergänzend wurden im Jahre 1985 mehrfach Stichproben aus weiteren Zuflüssen, einigen Kläranlagenabläufen, zwei Trinkwasserentnahmestellen und aus dem Flachwasserbereich vor der Schussenmündung untersucht.

Die NTA-Konzentrationen lagen im Bodensee überwiegend nahe der Nachweisgrenze von  $0,1 \text{ mg/m}^3$  und in den Zuflüssen zwischen  $1$  und  $10 \text{ mg/m}^3$ . Ein Trend war im sechsjährigen Untersuchungszeitraum nicht festzustellen, obwohl 1986 in der Schweiz phosphathaltige Textilwaschmittel verboten wurden mit der Folge einer begrenzten Freigabe von NTA als Phosphatersatzstoff. Nach heutigem Kenntnisstand läßt die gefundene NTA-Belastung keine negativen Auswirkungen auf den See befürchten.

Die EDTA-Gehalte bewegten sich im Bodensee überwiegend im Bereich von  $2$  bis  $4 \text{ mg/m}^3$ . Sie waren im Mittel fast zwanzigfach höher als jene von NTA. Die Meßwerte von EDTA in den Zuflüssen schwankten in erheblichem Umfang zwischen dem Minimalwert von  $0,4$  und dem Maximalwert von  $145 \text{ mg/m}^3$ . Bei diesem EDTA-Niveau sind negative Auswirkungen zwar nicht direkt nachweisbar, unerwünschte Einflüsse aber auch nicht sicher auszuschließen. Dies belegen Untersuchungen mit Bodensee-Algen, die bereits bei Zugaben von Komplexbildnern ab  $10 \text{ mg/m}^3$  unter bestimmten Voraussetzungen meßbare Wachstumssteigerungen zeigen.

In dieser Situation ist es geboten, den Summengehalt aller künstlichen Komplexbildner in den Gewässern zu senken. Wirkungsvoll kann dies derzeit nur über eine deutliche Absenkung des EDTA-Eintrages in den See erreicht werden. Wegen der breiten Palette unterschiedlicher Anwendungen sollten zunächst die im Einzelfall relevanten EDTA-Verbraucher ermittelt und anschließend geeignete Maßnahmen zur Verminderung der EDTA-Emissionen ergriffen werden. Hierzu sind Schritte geeignet, die den EDTA-Verbrauch senken oder aber für einen besseren Rückhalt an der Quelle sorgen. Ersteres wird beispielsweise erreicht, wenn EDTA geringer dosiert oder durch das leicht abbaubare NTA, nicht jedoch durch Phosphonate und andere stärker umweltbelastende Stoffe, ersetzt wird. Rückhaltemaßnahmen an der Quelle bieten sich bei Großverbrauchern an, die aus technischen Gründen keine EDTA-Substitution vornehmen können. Aus EDTA-reichen Abwasserteilströmen läßt sich die Substanz grundsätzlich durch spezielle Verfahren entfernen, wenig konzen-

trierte Abwässer sind in kommunalen Kläranlagen hingegen auf diese Weise nicht zu reinigen.

Der Frage der Komplexbildner im Bodensee wird auch in den kommenden Jahren Beachtung geschenkt werden. Es ist geplant, die Entwicklung insbesondere von EDTA, aber auch von NTA als empfohlenem Ersatzstoff, weiterhin zu kontrollieren. Dies soll durch eine zeitlich begrenzte Wiederaufnahme des Monitoring-Programms im Anschluß an durchgeführte EDTA-Reduzierungsmaßnahmen erfolgen.

## 5. Literatur

- (1) DIETZ, F. (1985): Gewässerbelastung durch EDTA - eine neue Herausforderung an den Gewässerschutz.- Korrespondenz Abwasser 32: 988 - 989.
- (2) BERNHARDT, H. et al (1984): Studien über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitriilotriacetat (NTA).- Verlag Hans Richarz, Sankt Augustin, Deutschland, Seite 1 - 422.
- (3) MÜLLER, E. (1986): Entwicklung der NTA-Konzentration in den Schweizer Gewässern.- BUS-Bulletin 3: 4 - 9.
- (4) GEIST, S. und PESCHECK, R. (1989): Untersuchungen von Waschmitteln und Haushaltsreinigungsmitteln auf nichttensidische Waschmittelinhaltsstoffe.- Reports des Umweltbundesamtes in Wien; UBA-89-038.
- (5) HOURIET, J.-P. (1990): Entwicklung der Konzentrationen des Waschmittelphosphatersatzstoffes "NTA" in den Gewässern, Situation 1990.- BUWAL-Bulletin 3: 28 - 39.
- (6) MÜLLER, H. (1989): Manuskript des Vortrages vom 8. Mai 1989 - Institut für Seenforschung in Langenargen.
- (7) DIJK-LOOYAARD, A. M. et al (1990): EDTA in drink- en oppervlaktewater.- Rijkinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene, Rapportnr. 718629006; Bilthoven, NL.

## 6. Tabellen

Tiefe (m)	1984		1985			1986		1987		1988		1989		1990	
	März	Mai	11.03.	26.08.	02.12.	04.03.	13.08.	10.03.	04.08.	02.03.	06.09.	07.03.	05.09.	06.03.	07.08.
0						0,13	0,50	0,17	0,52	0,20	0,56	0,17	0,60	0,17	0,33
5						0,10	0,50	0,11	0,55	0,16	0,38	0,14	0,32	0,17	0,29
10	0,19	0,30	0,10	0,43	0,22	0,14	0,45	0,17	0,41	0,19	0,38	0,13	0,32	0,17	0,27
13				0,30											
15				0,60		0,10	0,35	0,09	0,32	0,18	0,22	0,11	0,21	0,13	0,18
20						0,15	0,17	0,10	0,10	0,20	0,17	0,11	0,14	0,13	0,16
30						0,10	0,13	0,09	0,10	0,22	0,11	0,13	0,10	0,11	0,10
50			0,10	0,10	0,21	0,15	0,11	0,10	0,10	0,25	0,10	0,09	0,10	0,13	0,10
60					0,25										
65					0,10										
100	0,18	0,21	0,10	0,10	0,10	0,13	0,12	0,11	0,10	0,28	0,23	0,08	0,10	0,17	0,05
150			0,10	0,10	0,10	0,10	0,18	0,09	0,10	0,37	0,11	0,06	0,10	0,14	0,14
200	0,16	0,22	0,10	0,10	0,10	0,08	0,11	0,11	0,10	0,15	0,15	0,06	0,10	0,14	0,16
230						0,10	0,11	0,17	0,10	0,05	0,10	0,06	0,10	0,14	0,24
250	0,23	0,24	0,23	0,10	0,10	0,07	0,10	0,14	0,10	0,05	0,10	0,06	0,10	0,14	0,15
vol. gewicht. Mittelwert:	0,18	0,24	0,10	0,19	0,17	0,12	0,18	0,11	0,15	0,25	0,18	0,09	0,14	0,14	0,13
Minimalwert:	0,16	0,21	0,10	0,10	0,10	0,07	0,10	0,09	0,10	0,05	0,10	0,06	0,10	0,11	0,05
Maximalwert:	0,23	0,30	0,23	0,60	0,25	0,15	0,50	0,17	0,55	0,37	0,56	0,17	0,60	0,17	0,33

**Tabelle 1:** NTA-Konzentrationen im Bodensee-Obersee (mg/m<sup>3</sup>) in Seemitte zwischen Fischbach und Uttwil

Weitere Entnahmestellen im Obersee		1985		
		11.03.	26.08.	02.12.
<u>Flachwasser:</u> (Seetafel 42, vor der Schussenmündung)	5 m Tiefe:	0,10	0,44	0,25
<u>Überlinger See:</u> (Trinkwasserentnahmestelle Sipplingen)	0 m Tiefe:	0,10	0,50	0,10
	60 m Tiefe:	0,10	0,10	0,10
<u>St. Gallen-Riet:</u> (Trinkwasserentnahmestelle St. Gallen)	40 m Tiefe:	0,10	0,10	0,51

**Tabelle 2:** NTA-Konzentrationen (mg/m<sup>3</sup>) an weiteren Entnahmestellen im Bodensee-Obersee

Zufluß	1985			1986		1987		1988		1989		1990	
	11.03.	26.08.	02.12.	04.03.	13.08.	10.03.	04.08.	02.03.	06.09.	07.03.	05.09.	06.03.	07.08.
Alter Rhein	9,00	2,60	3,50	1,00	2,80	6,40	3,20	19,00	1,70	9,00	1,90	3,94	10,80
Dornbirnerach	8,40	2,60	1,70	1,60	4,60	5,50	2,80	7,00	3,50	0,70	1,80	2,54	0,98
Bregenzerach	1,10	0,60	0,20										
Argen	1,20	0,60	0,70										
Schussen (Weiler – 2 km unterhalb ARA)	4,00	2,80	2,60										
Schussen (Eisenbahnbrücke)	2,90	1,40	2,90	4,00	0,70	0,30	0,80	1,25	0,60	0,60	1,10	1,40	0,96
Stockacher Aach	2,40	1,40	2,20										

**Tabelle 3:** NTA-Konzentrationen (mg/m<sup>3</sup>) in Bodensee-Zuflüssen

Anlage	1985		
	11.03.	26.08.	02.12.
Altenrhein	45,00	14,40	57,00
Dornbirn			0,50
Bregenz	61,00	4,50	13,00
Ravensburg/Weingarten	3,10	1,50	4,40
Mittelwert aus 3 Anlagen (ohne Dornbirn)	36,37	6,80	24,80

**Tabelle 4:** NTA-Konzentrationen (mg/m<sup>3</sup>) in Kläranlagenabläufen im Bodensee-Einzugsgebiet

Tiefe (m)	1985		1986		1987		1988		1989		1990	
	26.08.	02.12.	04.03.	13.08.	10.03.	04.08.	02.03.	06.09.	07.03.	05.09.	06.03.	07.08.
0			3,1	2,5	3,0	1,9	3,2	1,5	4,1	1,6	2,8	2,5
5			2,9	2,6	3,1	2,0	2,1	1,6	4,0	1,6	3,1	2,3
10	3,2	2,3	3,2	2,8	2,1	1,8	3,3	2,3	3,5	2,2	2,7	2,1
13	2,5											
15	4,1		2,8	3,8	3,0	2,1	3,3	2,1	3,0	2,1	2,7	1,9
20			3,5	3,8	3,2	2,5	3,1	2,4	3,6	1,8	3,0	2,1
30			2,4	3,4	2,0	3,1	3,0	1,3	3,3	1,4	3,3	2,4
50	4,1	2,3	4,1	3,0	2,3	2,9	2,5	2,0	2,2	2,4	2,6	2,4
60		3,0										
65		3,0										
100	4,0	3,2	3,4	3,1	2,0	3,3	2,2	2,5	3,1	2,8	3,7	2,6
150	4,0	2,9	2,8	2,8	2,8	3,6	3,3	1,4	3,4	2,1	2,8	3,0
200	3,5	2,6	3,6	3,0	3,4	3,6	1,6	3,6	3,8	2,1	2,5	2,6
230			3,5	3,2	2,9	3,3	2,4	3,1	3,9	2,6	3,1	3,5
250	2,4	2,6	3,8	3,2	3,2	4,0	3,2	3,1	2,9	2,7	2,6	2,6
vol.gewicht. Mittelwert:	3,8	2,6	3,3	3,1	2,5	3,0	2,7	2,1	3,1	2,2	3,0	2,5
Minimalwert:	2,4	2,3	2,4	2,5	2,0	1,8	1,6	1,3	2,2	1,4	2,5	1,9
Maximalwert:	4,1	3,2	4,1	3,8	3,4	4,0	3,3	3,6	4,1	2,8	3,7	3,5

**Tabelle 5:** EDTA-Konzentrationen im Bodensee ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) in Seemitte zwischen Fischbach und Uttwil

Weitere Entnahmestellen im Obersee		1985	
		26.08.	02.12.
<u>Flachwasser:</u> (Seetafel 42, vor der Schussenmündung)	5 m Tiefe:	2,9	1,9
<u>Überlinger See:</u> (Trinkwasserentnahmestelle Sipplingen)	0 m Tiefe: 60 m Tiefe:	2,1 2,7	2,5 1,9
<u>St.Gallen-Riet:</u> (Trinkwasserentnahmestelle St. Gallen)	40 m Tiefe:	4,0	2,4

**Tabelle 6:** EDTA-Konzentrationen ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) an weiteren Entnahmestellen im Bodensee-Obersee

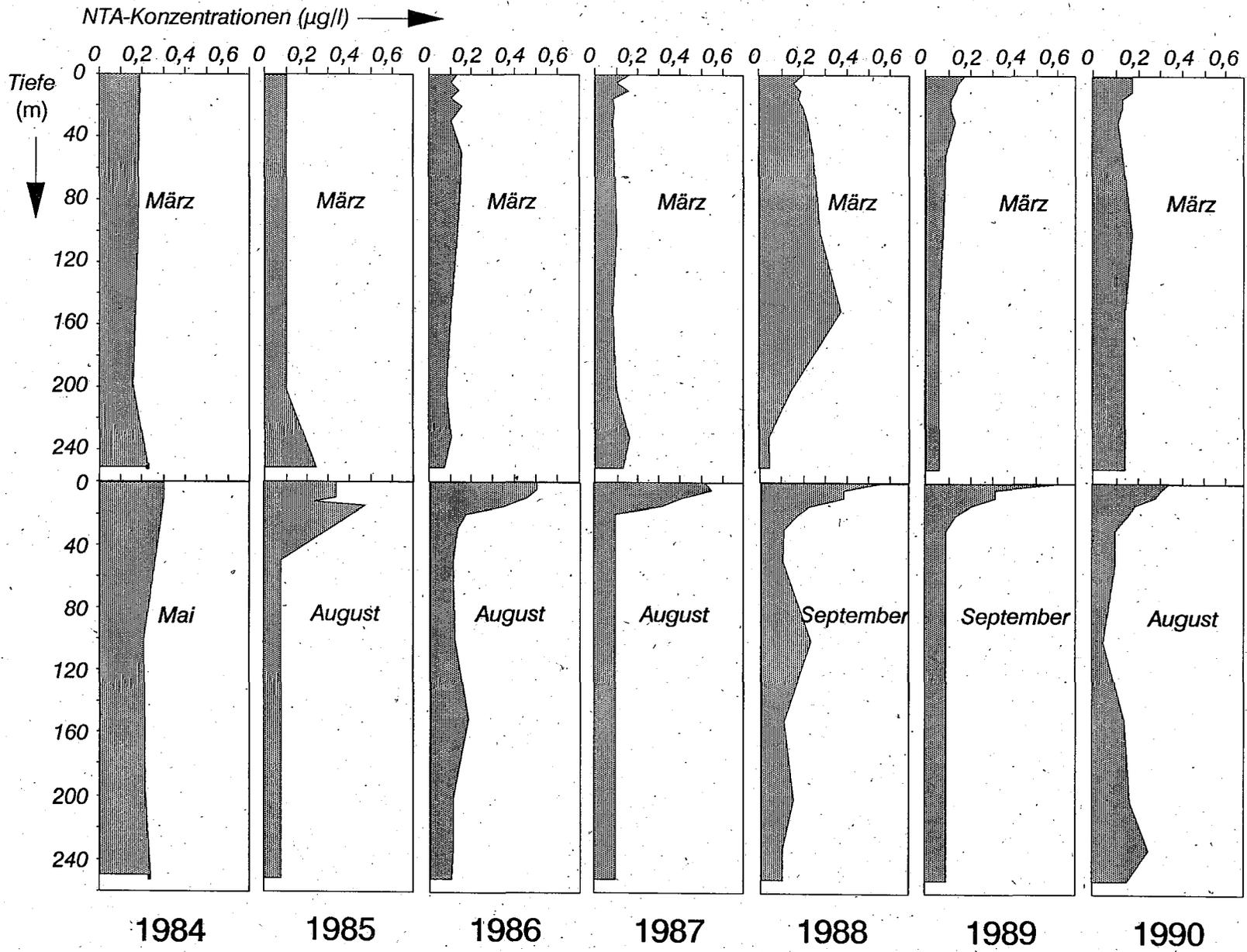
Zufluß	1985		1986		1987		1988		1989		1990	
	26.08.	02.12.	04.03.	13.08.	10.03.	04.08.	02.03.	06.09.	07.03.	05.09.	06.03.	07.08.
Alter Rhein	6,1	2,5	1,8	1,2	2,7	3,5	3,0	1,3	7,0	4,5	3,7	2,7
Dornbirnerach	43,0	17,0	23,0	19,0	38,0	19,8	145,0	25,0	6,9	18,2	32,0	28,4
Bregenzerach	1,8	1,3										
Argen	4,5	1,1										
Schussen (Weiler – 2 km unterhalb ARA)	17,0	4,9										
Schussen (Eisenbahnbrücke)	12,0	4,8	40,0	5,5	5,7	7,4	4,6	12,0	28,0	34,0	11,6	6,1
Stockacher Aach	0,9	0,4										

**Tabelle 7:** EDTA-Konzentrationen ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) in Bodensee-Zuflüssen

Anlage	1985	
	26.08.	02.12.
Altenrhein	139,0	114,0
Dornbirn		215,0
Bregenz	135,0	113,0
Ravensburg/Weingarten	189,0	93,0
Mittelwert aus 3 Anlagen (ohne Dornbirn)	154,3	106,7

**Tabelle 8:** EDTA-Konzentrationen ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) in Kläranlagenabläufen im Bodensee-Einzugsgebiet

Abbildung 1: NTA-Konzentrationen im Bodensee-Obersee (Fischbach-Uttwil)



NTA-Konzentrationen ( $\mu\text{g/l}$ )

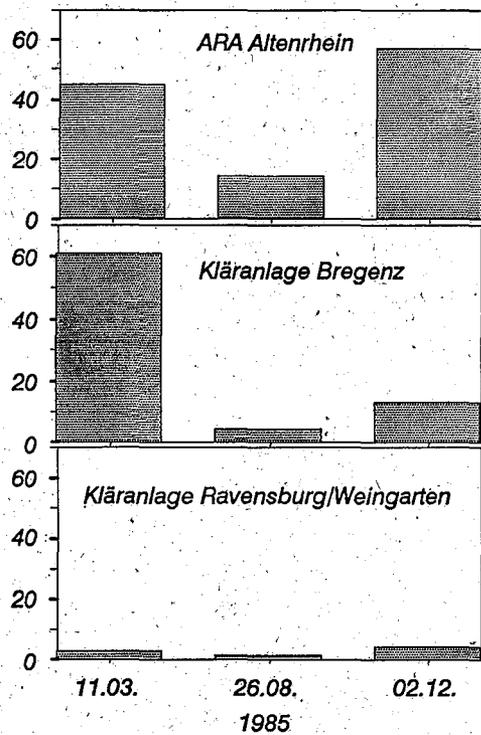
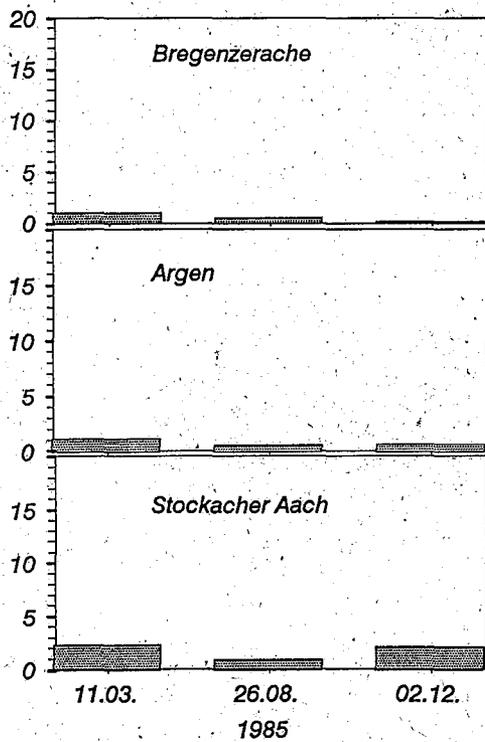
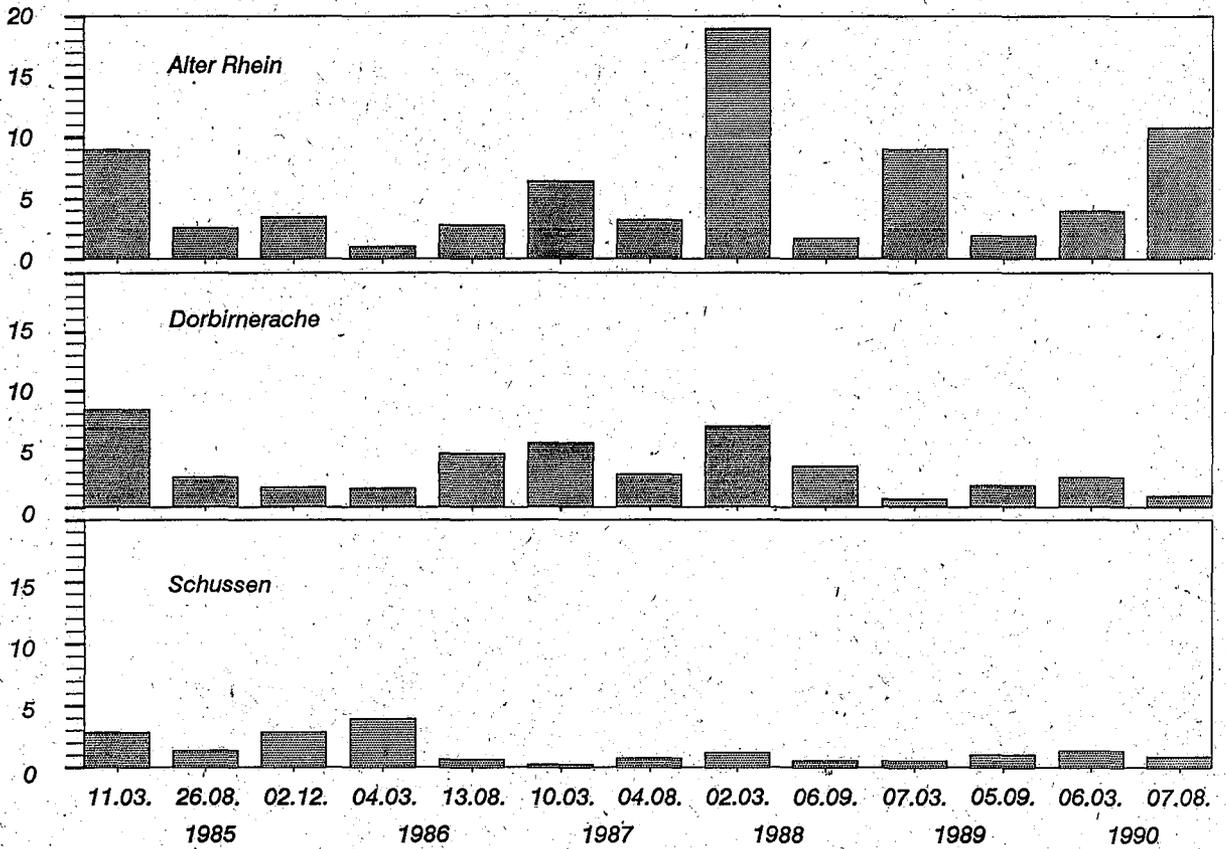
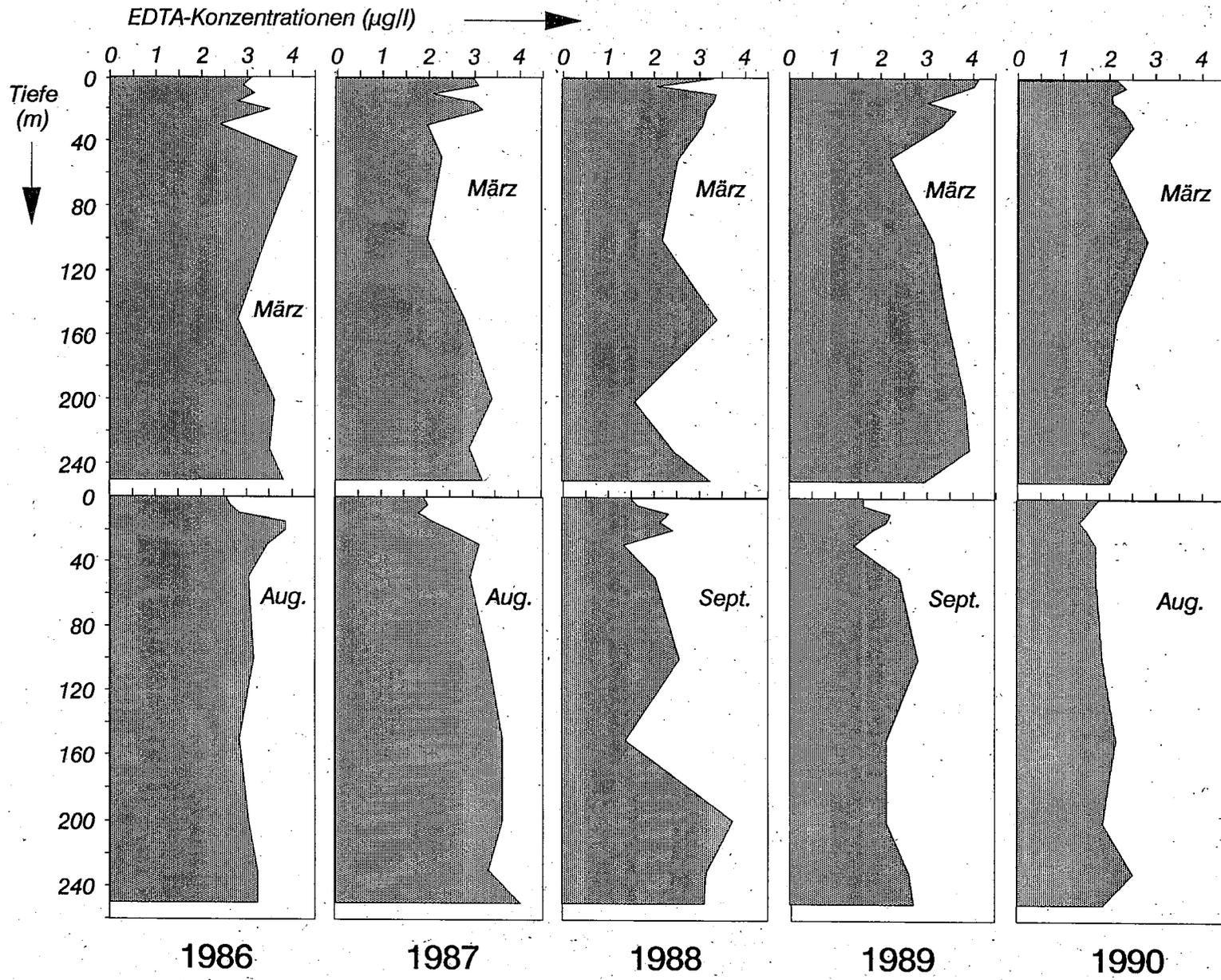


Abbildung 2: NTA-Konzentrationen in einigen Bodensee-Zuflüssen und Abläufen von Kläranlagen

Abbildung 3: EDTA-Konzentrationen im Bodensee-Obersee (Fischbach-Uttwil)



EDTA-Konzentrationen ( $\mu\text{g/l}$ )

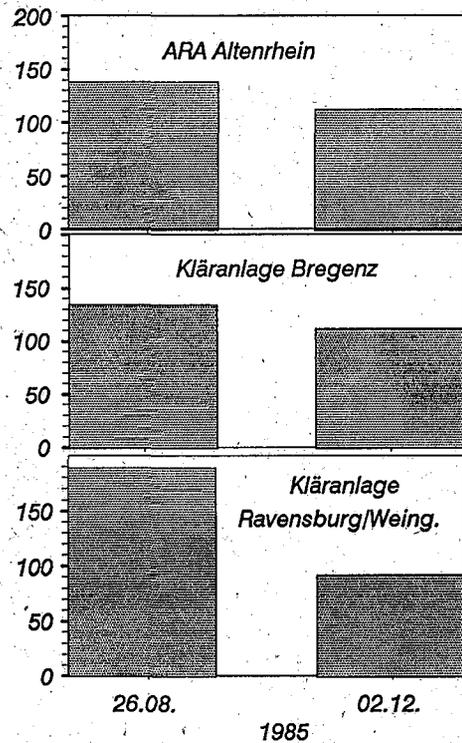
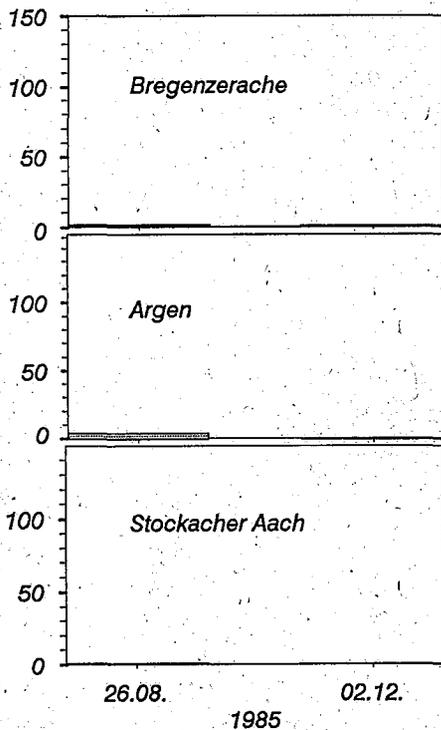
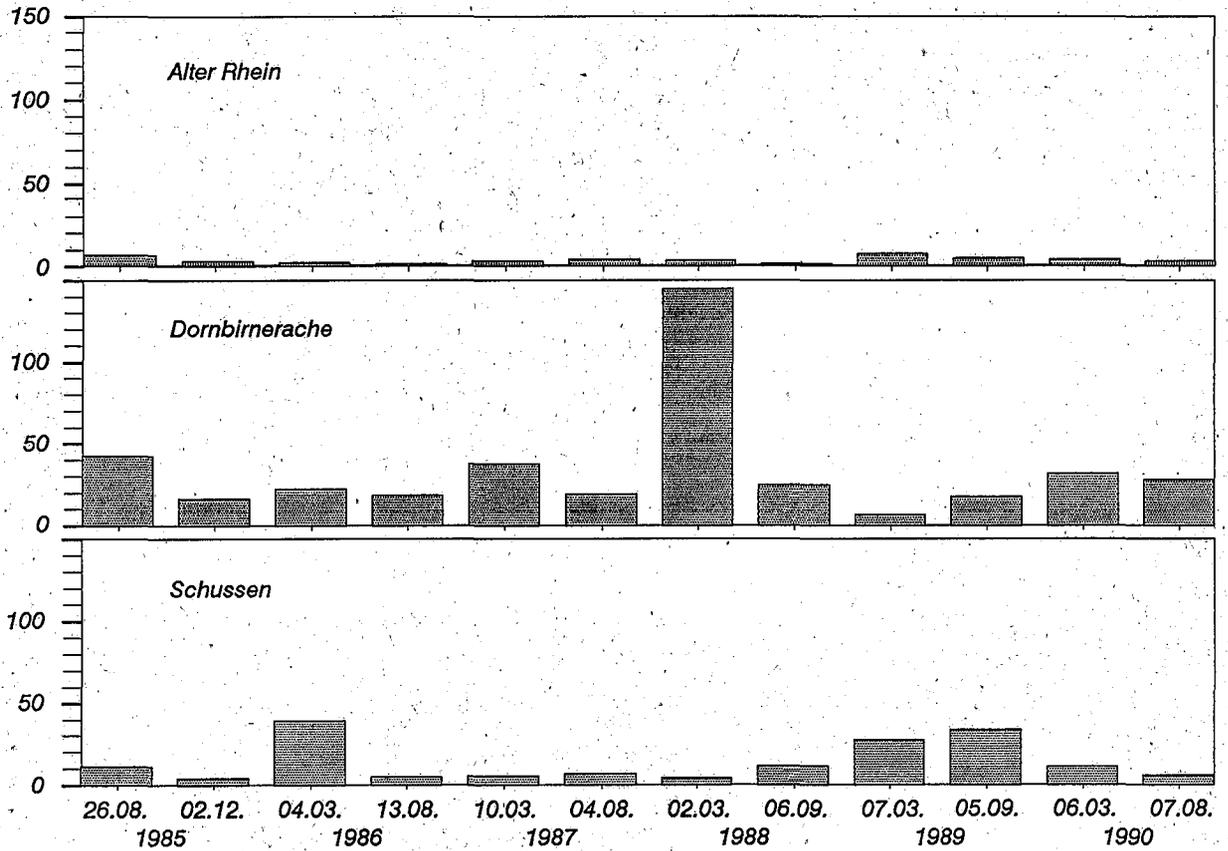
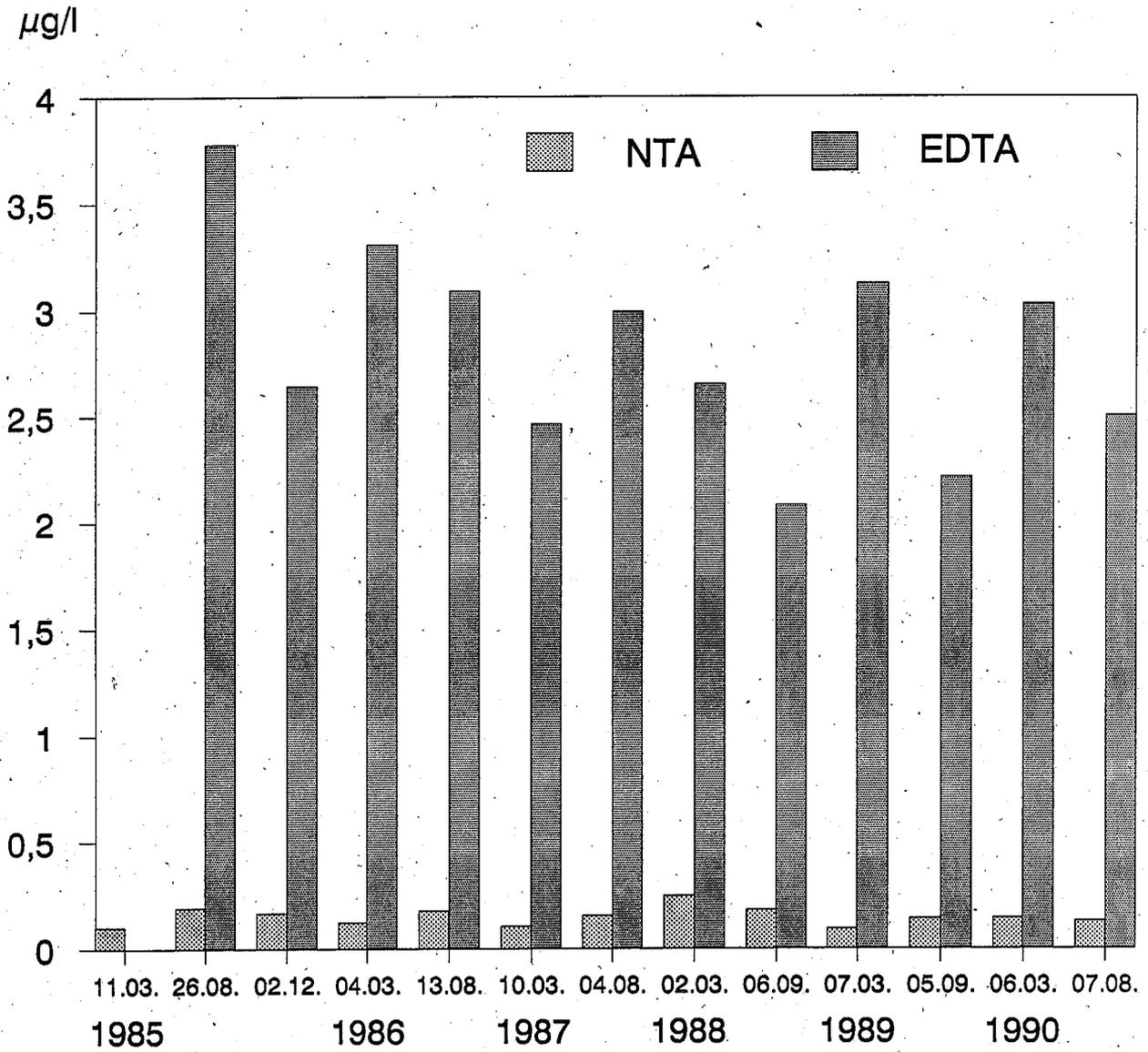


Abbildung 4: EDTA-Konzentrationen in einigen Bodensee-Zuflüssen und Abläufen von Kläranlagen



**Abbildung 5:** Entwicklung der mittleren NTA- und EDTA-Gehalte im Bodensee-Obersee (Fischbach - Uttwil)

